

BAM-Dissertationsreihe, Band 69

M. Sc. Eda Jagst

## **Surface Functional Group Characterization Using Chemical Derivatization X-ray Photoelectron Spectroscopy (CD-XPS)**

2011, ISBN 978-3-9813853-4-1

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung und Quantifizierung von Aminofunktionalitäten auf Oberflächen mittels der Analyseverfahren Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS) und Röntgen-Absorptionsspektrometrie (Analyse der Feinstruktur an der Absorptionskante, NEXAFS). Die Oberflächen wurden durch Spincoating, Selbstassemblierung oder Plasmapolymersation hergestellt und die primären Aminogruppen mit den dafür oft genutzten Markern PFB und TFBA derivatisiert.

Die Gasphasenderivatisierungen mittels PFB und TFBA wurden auch genutzt, um Reaktionsverhalten, Reaktionszeit und die resultierenden spektroskopischen Unterschiede genauer zu ermitteln. In nasschemischen Untersuchungen reagierten abgeschirmte Amine mit PFB und TFBA unterschiedlich stark mit Ausbeuten von 78-89%, was als maximale Ausbeute der Oberflächenderivatisierung in der Gasphase angesehen wird.

Die Dünnschichtfilme wurden mittels Spin coating von 4,4'-Methylen-bis(2,6-diethylanilin) auf Si-Wafern hergestellt und reagierten bei 50 °C mit den Markern. Die Sättigungszeit betrug in beiden Fällen 15 min. Die XPS Messungen zeigten die erfolgreiche Umsetzungen durch das Auftreten eines neuen CF<sub>3</sub>- bzw. C-F-Signals und einer BE-Verschiebung der entsprechenden C=N-Gruppe. In Übereinstimmung mit den XPS-Daten, zeigen die NEXAFS-Spektren eine scharfe  $\pi^*(C=N)$  Resonanz und die CF<sub>3</sub> bzw. C-F Resonanz in der  $\sigma^*$ -Region. Die Ausbeuten der Reaktionen wurden aus den Komponenten-Flächen der hochaufgelösten XP N1s Spektren und aus den [F]/[N]-Verhältnissen berechnet. Stöchiometrie und XP-Übersichtsspektren dienen zur Bestimmung der Aminofunktionalitäten an den Oberflächen. Die Resultate waren konsistent und zeigten eine Ausbeute von 80-90% für PFB und 60-70% für TFBA.

Für die Untersuchung von selbstorganisierenden Monoschichten (SAMs) mit unterschiedlichen Funktionalitäten wurden spektroskopische Daten von aliphatischen und aromatischen SAMs mit denen von Si-Wafern, welche mit Polyallylamin und 4,4'-Methylenbis(2,6-diethylanilin) beschichtet wurden, verglichen. Die Orientierung der Monoschichten wurde mittels der winkelaufgelösten NEXAFS an der C K-Kante bestimmt. Die scharfen Signale im Differenzspektrum zeigen eine erfolgreiche Orientierung der Bindungen bzw. funktionellen Gruppen und resultieren aus der Polarisationsabhängigkeit der NEXAFS-Resonanzen an relevanten Molekülorbitalen. Die Gasphasen-Oberflächenderivatisierungen von zwei SAMs mit Aminofunktionalitäten (4-Aminophenylbutan-1-thiolat und 11-Amino-1-undecanthal) wurden untersucht. Für eine Zeit von 90 min. wurde 4-Aminophenylbutan-1-thiolat mit TFBA bzw. 11-Amino-1-undecanthal mit PFB bei RT umgesetzt. Die stöchiometrischen Daten der Umsetzungen waren in Übereinstimmung mit den Elementkonzentrationen, welche sich aus den XPS-Daten ableiten ließen. Die Ausbeuten wurden mit Hilfe der N1s-Spektren berechnet und betrugen 60-80%. Da für eine aussagekräftige NEXAFS-Messung eine gewisse Anzahl von Spektren aufgenommen werden muss, steigt die Gefahr der Schädigung der Probe durch Strahlung. Aus diesem Grund wurde ein 11-Amino-1-undecanthal-Film auf Au für 1 h mit weichem Röntgenlicht bestrahlt und die spektroskopischen Unterschiede an der C und N K-Kante untersucht. Es zeigte sich kein signifikanter Unterschied für die N K-Kante, allerdings erhöhten sich die Intensitäten der C=C und C=N-Spezies im C K-Kanten-Spektrum, was für einen Strahlenschaden spricht. Mittels Allylamin als Plasmagas und Si-Wafern wurden plasma-chemisch abgeschiedene Allylaminfilm Oberflächen hergestellt und untersucht. Der Einfluss der externen Plasmaparameter (Duty Cycle, Plasmaleistung und Druck des gasförmigen Monomers im Reaktor) auf den chemischen Charakter des abgeschiedenen Films wurde im Detail analysiert.

Die anschließenden Gasphasen-Oberflächenderivatisierungen mit TFBA und PFB zeigten Nebenreaktionen. C-F-Bindungsbruch und HF-Abspaltung führten zu einem zusätzlichen Signal im XP F1s Spektrum. Oberflächen, welche mit PFB derivatisiert wurden, zeigten einen höheren Anteil von C-F-Bindungsbrüchen, da an fluorierten aromatischen Molekülen leicht nukleophile aromatische Substitutionen stattfinden. Potentielle Schäden durch Röntgenstrahlung wurden mittels TFBA derivatisierter Proben, welche für 10 h der Strahlung ausgesetzt wurden, studiert. Es zeigte sich eine Abnahme der Fluorgehalte an der Oberfläche, allerdings hat dieser Effekt aufgrund der kurzen Messzeiten praktische keine Auswirkung bei der Datenerfassung. Da die HF-Abspaltung auf TFBA-Oberflächen prozentual geringer ist, wurde es als Marker für alle weiteren Kupplungsreaktionen genutzt. Eine Serie von Proben, welche bei einer Plasmaleistung von 20W, 0,5 Duty Cycle und einem Druck von 15 Pa derivatisiert wurden, zeigten eine Sättigungszeit von 90 min. Bei variierenden Plasmabedingungen wurden die unterschiedlichen [CF<sub>3</sub>]-Flächenprozent in den hochaufgelösten XP C1s Spektren miteinander verglichen. Duty Cycle, Plasmaleistung und Druck zeigten identische Trends in der Retention der Aminogruppen.

Grundsätzlich führt die Anwendung von harten Plasmabedingungen, d.h. bei hoher effektiver Plasmaleistung, zu Filmen mit einer vergleichsweise geringen Retention der Aminofunktionalitäten. Darüber hinaus sind diese Filme stark vernetzt bzw. verzweigt. Eine hohe Anzahl ungesättigter Kohlenstoffspezies ist ebenfalls typisch. In Abhängigkeit von den XPS-Daten wurden für die Quantifizierung der Aminogruppen an der Oberfläche die Methoden QEA (Quantitative Elementar-Analyse) und PFA (Peak Fit Analyse) genutzt. Die Berechnungen wurden mittels Youden-Plot verglichen und zeigten keine Abweichung voneinander.

NEXAFS wurde zusätzlich genutzt, um den Einfluss der Plasmaparameter auf die Aminogruppen zu studieren, da die Methode empfindlich gegenüber ungesättigten Spezies ist. Eine Zunahme der Fragmentationsraten bei Veränderungen in den Plasmaparametern konnten aus Intensitätsveränderungen in den NEXAFS C K-Kanten Spektren abgeleitet werden. Ein Ringversuch für die Bestimmung von Hydroxylgruppen auf mit Plasma behandelten Oberflächen wurde ebenfalls durchgeführt. Dafür wurde eine Polypropylenfolie, welche Sauerstoffplasma bei 100 W für 90 s ausgesetzt wurde, mit TFAA derivatisiert. Die Oberfläche wurde mittels XPS untersucht und der [OH]-Gehalt mittels QEA und PFA bestimmt. Die Methoden zeigten eine Abweichung von 33% voneinander.

CD-XPS wurde erfolgreich zur Bestimmung unterschiedlicher Funktionalitäten auf Dünnschichtfilmen eingesetzt. Allerdings bedarf es für den Erhalt von in sich konsistenten Datensätzen einer validierten Derivatisierungsprozedur, die in jedem Labor angewendet werden muss. Die verwendete Hardware und die Peak-Fitting-Prozeduren bei XPS-Untersuchungen müssen ebenfalls im Detail beschrieben werden. Die Inhomogenitäten und eventuelle Strahlungsschäden führen zu Abweichungen in den erhaltenen Resultaten. Die gemessene Schichtdicke muss auch für konsistente Ergebnisse optimiert werden. Dünnere Schichten führen zu weniger Hintergrundrauschen. Die erfolgreich durchgeführten Derivatisierungsreaktionen zeigten die Verfügbarkeit der Aminogruppen an der Oberfläche. In einem nächsten Schritt können an diese Funktionalitäten z.B. Stammzellen oder DNA gekoppelt werden, was hochinteressant in Hinblick auf potentielle biologische Anwendungen ist.