

# **Chemie an funktionalen Polymer-Opalen**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Birger Lange**

geboren  
in Aachen

Mainz, 2007

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Herstellung und Anwendung von funktionalen Polymer-Opalen beschrieben. Für die Synthese von funktionalen monodispersen Kolloiden, den Bausteinen der Opale, wird die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (SFEP) verwendet. Je nach einzubauendem funktionalem Molekül werden verschiedene Varianten der SFEP verwendet, wie z. B. Homopolymerisation, Copolymerisation, Polymerisation mit Fremdstoffen und die Herstellung von Kern-Schale-Kolloiden. Die so hergestellten monodispersen Kolloide formen durch Selbstorganisation über horizontale (Aufpipettieren, Rakeln, Sprühen) oder vertikale Kristallisation (Ziehmaschine) hochqualitative künstliche Opale. Die eingebauten Funktionalitäten öffnen den Weg zu einer Vielzahl von Anwendungen. Über die Spaltung von funktionalen Estergruppen kann eine lichtinduzierte Strukturierung durchgeführt werden. Der Einbau von Epoxidgruppen ermöglicht eine makroskopische Vernetzung wodurch die mechanische Stabilität der Struktur erhöht wird. Der Einsatz von Reaktivestern kann zur Oberflächenfunktionalisierung verwendet werden. Durch Replizierung der Struktur zum inversen Opal können weitere funktionale Materialien eingeführt werden, was die Einsatzmöglichkeiten noch erweitert.

## Abstract

In this thesis the preparation and application of functional polymer-opals is described. For the synthesis of functional monodisperse colloids, the components of opals, the surfactant free emulsion polymerization (SFEP) is used. Depending on the functional molecule to be incorporated, different methods of the SFEP can be applied, such as homopolymerization, copolymerization, polymerization with additional substances and fabrication of core-shell colloids. The obtained monodisperse colloids form high quality artificial opals during horizontal (normal coating, coating knife, spraying) or vertical crystallization (drawing machine) due to self-assembly. The integrated functionalities allow for a variety of applications. The cleavage of functional ester groups can be used for a light-induced patterning of the opal structure. The incorporation of epoxy groups enables a macroscopic crosslinking, which enhances the mechanical stability. A functionalization of the colloidal surface with biomaterials is possible by the utilization of reactive esters. By replication of the structure to an inverse opal other functional materials can be incorporated enabling further applications.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Photonische Kristalle</b>	<b>4</b>
2.1.1	Eigenschaften	5
2.1.2	Photonische Kristalle in der Natur	8
2.1.2.1	<i>Pfauenfedern</i>	8
2.1.2.2	<i>Seemausborsten</i>	9
2.1.2.3	<i>Schmetterlingsflügel</i>	9
2.1.2.4	<i>Kieselalgeschalen</i>	10
2.1.2.5	<i>Natürliche Opale</i>	11
2.1.3	Photonische Kristalle in der Wissenschaft	12
2.1.3.1	<i>1D photonische Kristalle</i>	12
2.1.3.2	<i>2D photonische Kristalle</i>	12
2.1.3.3	<i>3D photonische Kristalle</i>	13
<b>2.2</b>	<b>Künstliche Opale</b>	<b>16</b>
2.2.1	Herstellung von monodispersen Kolloiden	19
2.2.1.1	<i>Suspensionspolymerisation</i>	21
2.2.1.2	<i>Dispersionspolymerisation</i>	21
2.2.1.3	<i>Emulsionspolymerisation</i>	22
2.2.1.4	<i>Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (SFEP)</i>	24
2.2.1.5	<i>Stöber-Prozess</i>	27
2.2.2	Kristallisation: Selbstorganisation zur kubisch dichtesten Packung	27
2.2.3	Replizierung: Herstellung von inversen Opalen	31
<b>2.3</b>	<b>Lithographie</b>	<b>33</b>
2.3.1	UV-Lithographie	34
2.3.1.1	<i>Photolacke</i>	35
2.3.1.2	<i>Photosäuregeneratoren (PAG)</i>	36
2.3.2	Zwei-Photonen-Lithographie	39
2.3.2.1	<i>Photolacke</i>	41
<b>2.4</b>	<b>Funktionalisierung durch gezielte Herstellung von Defekten</b>	<b>41</b>
2.4.1	Defekte in 1D, 2D und 3D photonischen Kristallen	42
2.4.2	Defekte in künstlichen Opalen	44
2.4.2.1	<i>Präkristalline Strukturierung</i>	44
2.4.2.2	<i>Direkte Strukturierung des Opals</i>	45
2.4.2.3	<i>Strukturierung des Opals über ein Füllmaterial</i>	47
<b>2.5</b>	<b>Literaturverzeichnis Einleitung</b>	<b>49</b>

<b>3</b>	<b>Herstellung von Opalen aus monodispersen Kolloiden</b>	<b>54</b>
<b>3.1</b>	<b>Verwendete funktionale Monomere</b>	<b>55</b>
3.1.1	Synthese von 3,4-Tetrahydro-2H-pyranylmethacrylat (THPMA)	56
3.1.2	Synthese von Mevalonsäurelactonylmethacrylat (MLMA)	57
3.1.3	Synthese von Methyladamantylmethacrylat (MAMA)	58
3.1.4	Synthese von 4-Vinylbenzolsulfonsäure-1,3-dihydro-isoindol-2-yl ester (VSI)	59
3.1.5	Synthese von 4-Methyl-4-methacryloxy-pentylmethacrylat (MMPM)	60
3.1.6	Synthese von 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol-dimethacrylat (DHDMA)	61
<b>3.2</b>	<b>Polymer-Kolloide mittels emulgatorfreie Emulsionspolymerisation</b>	<b>62</b>
3.2.1	Homopolymerisation	64
3.2.1.1	<i>Reaktionsführung der Homopolymerisation: tBMA</i>	65
3.2.2	Copolymerisation mit Vernetzern	66
3.2.2.1	<i>Reaktionsführung der Copolymerisation: tBMA und MMPM</i>	67
3.2.3	Copolymerisation mit funktionalen Monomeren	68
3.2.3.1	<i>Reaktionsführung der Copolymerisation: tBMA und MAMA</i>	68
3.2.3.2	<i>Reaktionsführung der Copolymerisation: tBMA und VSI</i>	69
3.2.4	Kern-Schale-Kolloide	70
3.2.4.1	<i>Reaktionsführung zu Kern-Schale-Kolloiden: tBMA-Kern und GMA-Schale</i>	71
3.2.5	Polymerisation mit Fremdstoffen	72
3.2.5.1	<i>Reaktionsführung mit Fremdstoffen: tBMA, MMPM, PAG 1, Farbstoff 1</i>	74
3.2.6	Polymerisation mit CTA	74
3.2.6.1	<i>Reaktionsführung SFEP mit RAFT-Agens: MMA + CTA 1</i>	75
<b>3.3</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-Kolloide mittels Stöber-Prozess</b>	<b>76</b>
3.3.1	Reaktionsführung Stöber-Prozess: TEOS	77
3.3.2	Einbau von Er(III) in SiO <sub>2</sub> -Kolloide	78
3.3.2.1	<i>Einbau während der Kolloidsynthese</i>	79
3.3.2.2	<i>Einbau über Komplexierung mit Liganden</i>	80
3.3.2.3	<i>Einbau über Adsorption vor der Kristallisation</i>	81
3.3.2.4	<i>Einbau über Adsorption nach der Kristallisation</i>	81
<b>3.4</b>	<b>Kristallisation: Selbstorganisation zu künstlichen Opalen</b>	<b>82</b>
3.4.1	Horizontale Kristallisation	82
3.4.2	Vertikale Kristallisation	86
<b>3.5</b>	<b>Charakterisierung von Opalfilmen</b>	<b>87</b>
3.5.1	UV/VIS-Spektroskopie	88
3.5.2	Mikroskopie	89
3.5.3	IR-Spektroskopie	89
3.5.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	90
3.5.5	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	92



<b>4</b>	<b>Opaline effect pigments by spray induced self-assembly on porous substrates</b>	<b>94</b>
4.1	Zusammenfassung der Publikation	94
4.2	Publikation	95
<b>5</b>	<b>Photonic hybrid architectures based on two- and three-dimensional silicon photonic crystals (PHAT, EU-Projekt)</b>	<b>106</b>
5.1	<b>Towards Si-based photonic circuits: Integrating photonic crystals in silicon-on-insulator platforms</b>	<b>107</b>
5.1.1	Zusammenfassung der Publikation	107
5.1.2	Publikation	108
5.2	<b>Integration of SOI-based 2D- and Si-based 3D photonic crystals</b>	<b>112</b>
5.2.1	Zusammenfassung der Publikation	112
5.2.2	Publikation	113
<b>6</b>	<b>Functional polymer-opals from core-shell colloids</b>	<b>119</b>
6.1	Zusammenfassung der Publikation	119
6.2	Publikation	120
<b>7</b>	<b>Herstellung von Opalreplika</b>	<b>132</b>
7.1	<b>Anorganische Replika</b>	<b>132</b>
7.1.1	TiO <sub>2</sub> -Replika	133
7.1.2	ZnO-Replika	135
7.2	<b>Replika aus Hybrid-Materialien</b>	<b>137</b>
7.2.1	Fabrication of robust high quality ORMOCER inverse opals	138
7.2.1.1	<i>Zusammenfassung der Publikation</i>	<i>138</i>
7.2.1.2	<i>Publikation</i>	<i>139</i>
7.2.2	Funktionale Replika	145
<b>8</b>	<b>Strukturierung von Opalen mit Licht</b>	<b>146</b>
8.1	<b>Photoprocessable Polymer-Opals</b>	<b>147</b>
8.1.1	Zusammenfassung der Publikation	147
8.1.2	Publikation	148
8.2	<b>Methods for the preparation of defined embedded defects in polymer opals</b>	<b>155</b>
8.2.1	Zusammenfassung der Publikation	155
8.2.2	Publikation	156
8.3	<b>3D defect engineering in polymer opals</b>	<b>158</b>
8.3.1	Zusammenfassung der Publikation	158
8.3.2	Publikation	159

<b>8.4</b>	<b>Creating defined 3D defects inside an opalineOrmocer<sup>®</sup> matrix with two-photon lithography</b>	<b>170</b>
8.4.1	Zusammenfassung der Publikation	170
8.4.2	Publikation	171
<b>8.5</b>	<b>Vorarbeiten zur direkten Strukturierung von Polymer-Opalen mit Zwei-Photonen-Lithographie</b>	<b>176</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>181</b>

## 1 Motivation und Aufgabenstellung

Eine Motivation für die Forschung an photonischen Kristallen ist die Herstellung von rein optischen Bauteilen, die in Kompaktheit und Schnelligkeit elektronische Bauteile übertreffen können. Abbildung 1 veranschaulicht diese Vision als „Photonic Micropolis“ von Joannopoulos.

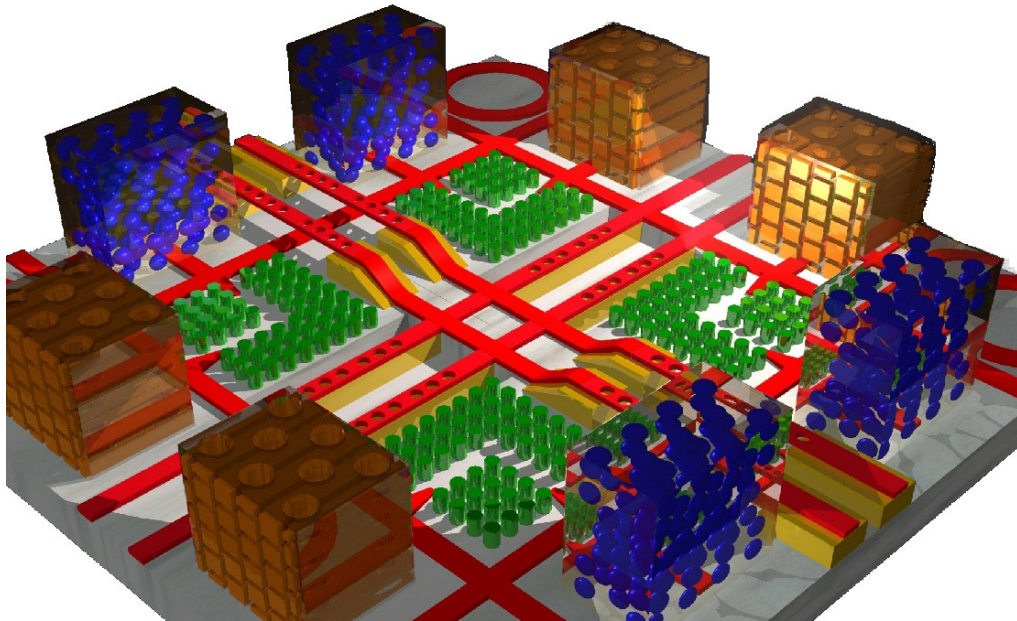


Abbildung 1: Photonic Micropolis ist die Vision eines rein optischen Bauteils, das sich aus verschiedenen photonischen Kristallen zusammensetzt.<sup>1</sup>

Die Abbildung zeigt eine Zusammenstellung von vielen verschiedenen Einheiten aus photonischen Kristallen. Die unterschiedlichen Elemente sind ineinander integriert und ergeben in der Gesamtheit ein multifunktionales Bauteil. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten mit den ihnen zugeordneten Funktionen kurz vorgestellt.

Die roten „Straßen“ mit Löchern sind eindimensionale photonische Kristalle. Sie dienen zur Lichtleitung und verbinden die verschiedenen Einheiten auf dem Bauteil. Die grünen „Wälder“ bestehen aus zweidimensionalen photonischen Kristallen, in die eine rechtwinklige Wellenleiterstruktur eingearbeitet wurde. Mit ihr kann die Ausbreitungsrichtung von Licht auf kleinstem Raum in zwei Dimensionen beeinflusst werden. Will man die Ausbreitungsrichtung in allen drei Dimensionen kontrollieren, so benötigt man einen dreidimensionalen photonischen Kristall mit eingebauter Wellenleiterstruktur. Die

---

<sup>1</sup> Joannopoulos et al., *Photonic Micropolis*, MIT, Boston (USA).

Eingänge zu den Wellenleitern in diesen Kristallen müssen an die roten Wellenleiterstrukturen gekoppelt werden. Die kastenförmigen „Gebäude“ sind dreidimensionale photonische Kristalle. Hier sind zwei Strukturen abgebildet (blaue und goldene), sie sollen eine vollständige photonische Bandlücke aufweisen, die sich je nach Strukturgröße im Mikrowellen-, UV/VIS- oder IR-Bereich befindet. Durch den Einbau von Farbstoffen und speziellen Defekten in diese Strukturen können sie als Detektoren, Laser, Schalter, Filter oder andere optische Bauteile Verwendung finden.

Als Polymerchemiker kann man über verschiedene Polymerisationsprozesse monodisperse Kolloide synthetisieren, die sich zu dreidimensionalen photonischen Kristallen, den sogenannten Opalen anordnen. Für den Einsatz in „Photonic Micropolis“ stellen sich folgende Aufgaben:

- Die Opale müssen gezielt und hochqualitativ auf Substraten, die sich als optische Bauteile eignen, kristallisiert werden.
- Die Integration von Opal und anderen photonischen Elementen, wie z. B. Lichtleitern, ist notwendig, um Licht in den Opal einkoppeln zu können.
- Der gezielte und genau lokalisierte Einbau von dreidimensionalen Defekten muss realisiert werden, um die Ausbreitungsrichtung von Licht auf kleinstem Raum manipulieren zu können.
- Zur Erhöhung des Brechungsindexkontrastes und der Stabilität sollen durch Replizierung inverse Opale hergestellt werden.
- Über den Einbau von funktionalen Gruppen soll eine Stabilisierung der Opalstruktur erreicht werden und damit eine höhere mechanische Belastbarkeit bei Mehrstufenprozessen.
- Um über chemische Umsetzungen am Opal verschiedene Funktionalisierungen durchführen zu können, müssen reaktive Moleküle wie Reaktivester in die Kolloide eingebaut werden.

In Kapitel 2 werden photonische Kristalle und speziell künstliche Opale sowie Methoden zu deren Strukturierung theoretisch eingeführt. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der konkreten Herstellung von künstlichen Opalen, angefangen mit der Synthese von Monomeren, über die Polymerisation zu Kolloiden bis hin zur Kristallisation der Opalstruktur. Die Auftragung der Kolloiddispersion mit einem Airbrush und die damit verbundene Möglichkeit zur Effektpigmentherstellung werden in Kapitel 4 beschrieben. Kapitel 5

widmet sich der Kristallisation auf strukturierten Substraten und der Integration von Opalen mit Wellenleitern. In Kapitel 6 wird der Aufbau von Kern-Schale-Kolloiden behandelt, deren Schalen aus funktionalen Monomeren aufgebaut sind, genauso wie mit den daraus resultierenden Möglichkeiten, die Opale chemisch zu modifizieren. Methoden zur Einführung von gezielten Defekten in der Tiefe des Opals sind das Thema von Kapitel 8. Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 9 zusammengefasst.

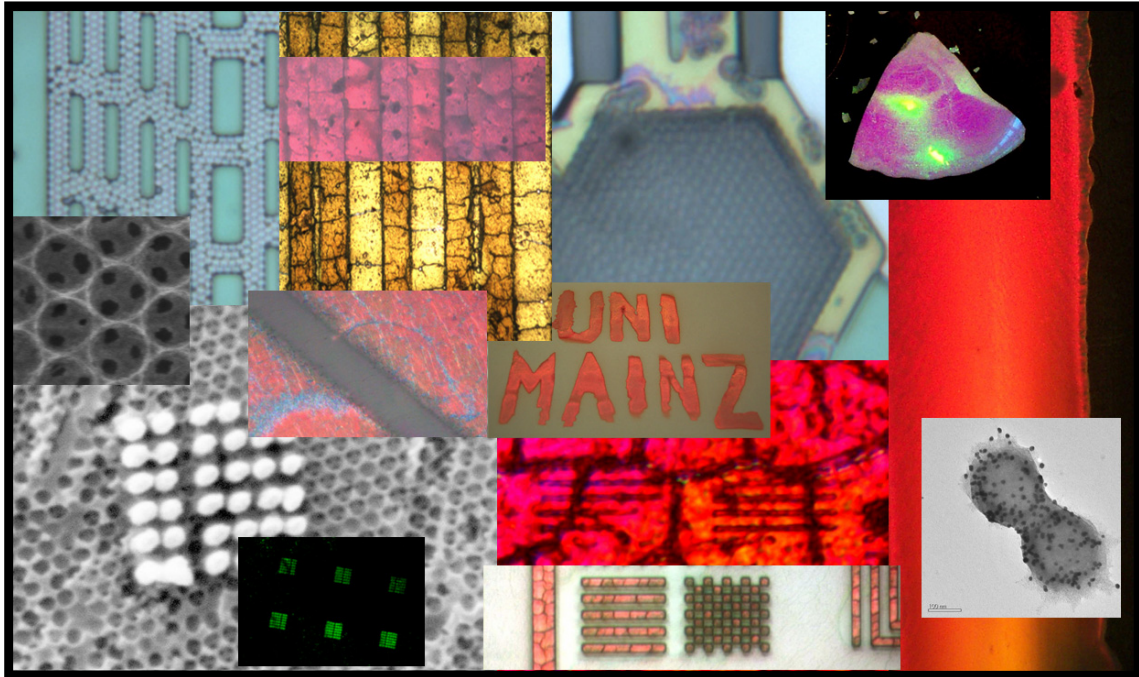


Abbildung 2: Bilder aus dieser Arbeit, die kleine Teilschritte hin zu „Photonic Micropolis“ darstellen.

Die einfache und großtechnische Zugänglichkeit von selbstorganisierten Polymer-Opalen aus monodispersen Kolloiden wird in dieser Arbeit mit der kontrollierten Einbringung von Funktionalitäten und gezielten Defekten kombiniert. Innerhalb der letzten 6 Monate sind drei Übersichtsartikel erschienen,<sup>2,3,4</sup> die sich mit Strukturierung und Funktionalisierung von künstlichen Opalen beschäftigen, was die Relevanz und Aktualität der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse belegt.

---

<sup>2</sup> P.V. Braun, S.A. Rinne, F. García-Santamaría, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2665.

<sup>3</sup> A.C. Arsenault, F. Fleischhaker, G. von Freymann, V. Kitaev, H. Miguez, A. Mihi, N. Tetreault, E. Vekris, I. Manners, S. Aitchison, D. Perovic, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2779.

<sup>4</sup> B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, *Macromol. Rap. Comm.* **2007**, accepted.

## 2 Einleitung

Opale lassen sich in die Materialklasse der photonischen Kristalle einordnen, man kann sie kostengünstig und in großem Maßstab durch Selbstorganisation von monodispersen Kugeln herstellen. Durch die Verwendung von organischen Monomeren zur Herstellung dieser Kugeln gelangt man zu künstlichen Polymer-Opalen, einem für Chemiker interessanten Forschungsgebiet in dem sonst eher von Physikern dominierten Themenbereich der photonische Kristalle.

Ist der photonische Kristall schon durch seine einzigartigen optischen Eigenschaften faszinierend, ermöglicht der Einsatz von Polymeren zusätzlich noch den Einbau verschiedener Funktionalitäten durch die Verwendung von maßgeschneiderten Monomeren. Sowohl wissenschaftlich anspruchsvolle Anwendungen (Einsatz des photonischen Kristalls als optisches Bauteil) als auch industriell relevante Anwendungen (Nutzung der schillernden Reflexionsfarben für Effektpigmente) sind deshalb für Polymer-Opale denkbar.

### 2.1 Photonische Kristalle

Photonische Kristalle bestehen aus einer periodischen Anordnung von dielektrischen Medien, die analog zu Halbleitern ein periodisches Potential für Photonen, statt für Elektronen, bieten. Dies führt zu einer Bandlücke. Lichtwellen, deren Frequenz innerhalb der Bandlücke liegt, können sich im photonischen Kristall nicht ausbreiten. Die Bandlücke wird in Analogie zur Halbleiterphysik photonische Bandlücke genannt.

Photonische Kristalle können uns Kontrolle über die Ausbreitung von Licht geben. Der Erfolg von Glasfaserkabeln in der Kommunikationstechnik ist allgemein bekannt. Informationen können damit schneller, weniger störungsanfällig und in größeren Mengen als in Kupferleitungen transportiert werden. Dagegen sind Elektronen aufgrund ihrer Ladung leichter zu handhaben und deshalb gründet sich die Kommunikationstechnik bisher auf der Elektronik. Mit Hilfe der photonischen Kristalle kann es aber möglich sein, solche bisher elektronischen Bauteile rein optisch zu verwirklichen. Dadurch erhofft man sich deutlich leistungsfähigere Schaltkreise zu entwickeln.

### 2.1.1 Eigenschaften

Durch die Fortschritte in der Computertechnologie besteht heutzutage die Möglichkeit, Eigenschaften von Materialien nicht nur experimentell zu ermitteln, sondern sowohl ausgehend von empirischen Modellen zu simulieren als auch quantenchemisch zu berechnen. Dies ist besonders in neuen Forschungsfeldern sinnvoll, wo bestimmte Eigenschaften eines Materials durch Simulationen abgeschätzt werden. Die erwarteten Eigenschaften können dann durch experimentelle Forschung auf verschiedenen Wegen überprüft bzw. realisiert werden. Die Eigenschaften der photonischen Kristalle sollen im Folgenden mit der Theorie der Elektrodynamik erklärt werden<sup>1,2</sup>. Diese ist die Grundlage für die Simulation von Bandlücken, Dispersionsrelationen und Zustandsdichten von Photonen. Das Fundament der Elektrodynamik bilden die Maxwellschen Gleichungen **1a - d**.<sup>3</sup>

$$\text{Faradaysches Gesetz} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad (1a)$$

$$\text{Amperesches Gesetz} \quad -\nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1b)$$

$$\text{Coulombsches Gesetz} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = -\rho \quad (1c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1d)$$

Mit **H**: magnetische Feldstärke, **E**: elektrische Feldstärke, **D**: dielektrische Verschiebung, **B**: magnetische Induktion, **j**: elektrische Stromdichte und  $\rho$ : Ladungsdichte.

Dieser Satz von Gleichungen beschreibt die makroskopischen elektromagnetischen Effekte und damit auch die Ausbreitung von Licht. In einem linearen und isotropen Medium verhalten sich sowohl **D** und **E**, als auch **B** und **H** proportional zueinander. Die elektrische Permeabilität  $\epsilon$  und die magnetische Permeabilität  $\mu$  sind die zugehörigen Proportionalitätsfaktoren. Für die hier betrachteten dielektrischen Materialien gelten die folgenden Annahmen:

- Die magnetische Feldstärke **H** ist gleich der magnetischen Induktion **B**, da die magnetische Permeabilität  $\mu$  dieser Materialien gut mit 1 genähert werden kann.
- Es kann lineares Verhalten angenommen werden, da die jeweiligen Feldstärken klein sind.
- Die Abhängigkeit der elektrischen Permeabilität  $\epsilon$  von der Wellenlänge kann vernachlässigt werden.

Sind diese Annahmen erfüllt, kann man sowohl **1a** und **1b** nach Zeit und Raum auftrennen als auch **E** eliminieren. Man erhält somit folgende Gleichung:<sup>2</sup>

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Mit  $c$ : Lichtgeschwindigkeit und  $\omega$ : Frequenz des Lichts

Für das angenommene isotrope Medium ergibt sich aus Gleichung **2** folgender Zusammenhang für den Wellenvektor  $\mathbf{k}$ :

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{c \cdot \mathbf{k}}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (3)$$

Die Haupteigenschaft eines photonischen Kristalls ist die periodische Änderung der dielektrischen Konstante, man kann zur Beschreibung das Blochsche Theorem zu Hilfe nehmen. Für die Lösungen der Gleichung **2**, die ein Eigenwertproblem darstellt, kann man den Raum für die numerische Berechnung auf die Elementarzelle des reziproken Raums, die so genannte erste Brillouin-Zone, beschränken. Dies ist möglich, da man die diskrete Periodizität von **H** durch eine ebene Welle beschreiben kann, die durch eine periodische Funktion moduliert wird. Als Lösungen des Eigenwertproblems erhält man wellenvektorabhängige Werte von  $\omega$ , die somit in Dispersionsrelationsdiagrammen Bänder aufspannen. Aus diesen Diagrammen wird über das Integral aller erlaubten Zustände mit einer gegebenen Frequenz  $\omega$  (oder einer Wellenlänge  $\lambda$ ) die frequenzabhängige (wellenlängenabhängige) Zustandsdichte berechnet.

Experimentell konnten diese Ergebnisse durch Transmissions- und Reflexionsmessungen sowie durch Messungen der spontanen Emission an bzw. in einem photonischen Kristall bestätigt werden. Eine Bandstruktur und das korrespondierende Diagramm der Zustandsdichten werden exemplarisch in Abbildung 3 gezeigt. Die Werte gehören zu einem photonischen Kristall aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung von kugelförmigen Hohlräumen in einer Siliziummatrix ( $\varepsilon = 11,9$ ).<sup>4</sup>



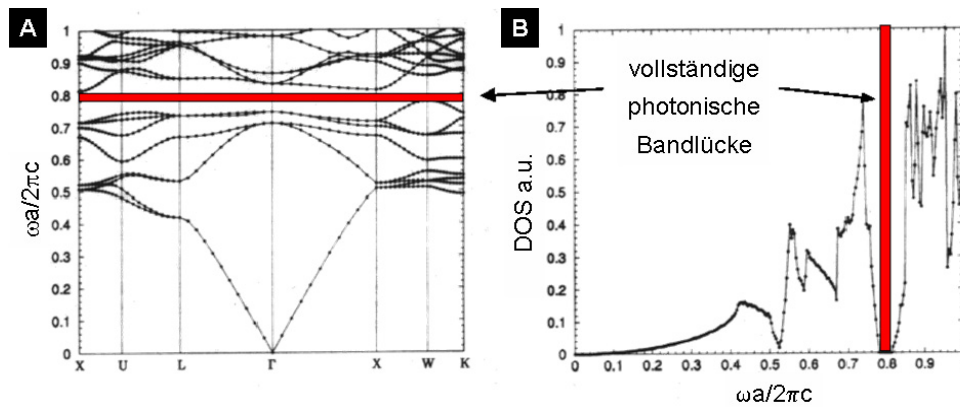


Abbildung 3: A) Bandstrukturdiagramm und B) korrespondierendes Diagramm der frequenzabhängigen Zustandsdichte einer vollständigen photonischen Bandlücke (rot).<sup>4</sup>

Ein photonischer Kristall besteht aus periodisch variierenden Materialien und hat damit auch einen periodisch variierenden Brechungsindex. Die beiden wichtigsten Eigenschaften eines photonischen Kristalls sind die Dimension und die Größe dieses Brechungsindexunterschiedes. Als Näherung für den Brechungsindex kann man die Wurzel aus der dielektrischen Konstante  $\epsilon$  annehmen. Der Unterschied im Kristall wird üblicherweise durch den Brechungsindexkontrast  $\eta$  ausgedrückt. Er berechnet sich als Quotient der Brechungsindizes  $n$  der periodisch variierenden Materialien:

$$\eta = \frac{n_h}{n_l} \quad (4)$$

Mit den Brechungsindizes der stärker brechenden Komponente:  $n_h$  und der schwächer brechenden Komponente:  $n_l$ .

Die Periodizität der dielektrischen Medien kann in einer, zwei oder drei Dimensionen vorliegen. Man unterscheidet deshalb auch zwischen ein- (1D), zwei- (2D) oder dreidimensionalen (3D) photonischen Kristallen (siehe Abbildung 4).<sup>1</sup>

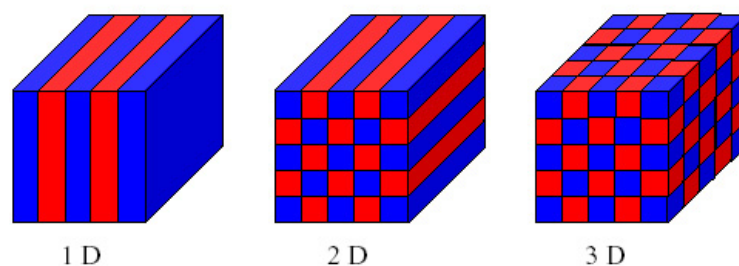


Abbildung 4: Darstellung von 1D, 2D und 3D Periodizität in einem Medium.<sup>1</sup>

## 2.1.2 Photonische Kristalle in der Natur

Photonische Kristalle sind ein relativ neues Thema in der Wissenschaft, doch ihren Ursprung haben sie in der Natur. In der Tierwelt haben sich Strukturen photonischer Kristalle durch Evolution über vielen Millionen Jahren entwickelt. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Gitterstruktur besitzen, die Licht je nach Einfallswinkel und Periode unterschiedlich reflektiert, woraus ein dekoratives Farbenspiel resultiert. Der Einsatz dieser Effektpigmente hat einen großen Einfluss auf das Zusammenleben in der Fauna, er hebt die Attraktivität von Federn, Stacheln oder Insektenpanzern. In der unbelebten Natur sind es vor allem die als Edelsteine bekannten Opale, deren Schillern ebenfalls auf Lichtreflexion an photonischen Kristallen beruht.

### 2.1.2.1 Pfauenfedern

Männliche Pfauen fallen durch ihr farbenprächtig schillerndes Gefieder auf (siehe Abbildung 5A), das sie vor allem in der Balzzeit gerne zur Schau tragen. Die beeindruckenden Schattierungen zwischen blau, grün, gelb und orange sind allerdings nicht auf Pigmente zurückzuführen, sondern entstehen durch 2D photonische Strukturen auf der Oberfläche der Federn, die Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich reflektieren. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) war es möglich, die Feinstruktur der Pfauenfedern sichtbar zu machen (siehe Abbildung 5).<sup>5</sup> Eine Pfauenfeder besteht demnach aus einem zentralen Stamm, an dem sich auf jeder Seite eine parallele Anordnung von feinen Fädchen und Federästen befindet, die wiederum seitlich winzige widerhakenähnliche Strukturen aufweisen, die Federstrahlen. Wie man feststellte, besteht die Oberfläche der Federstrahlen aus einem 2D photonischen Kristall, die reflektierte Farbe ist hierbei abhängig von dessen Gitterkonstante.

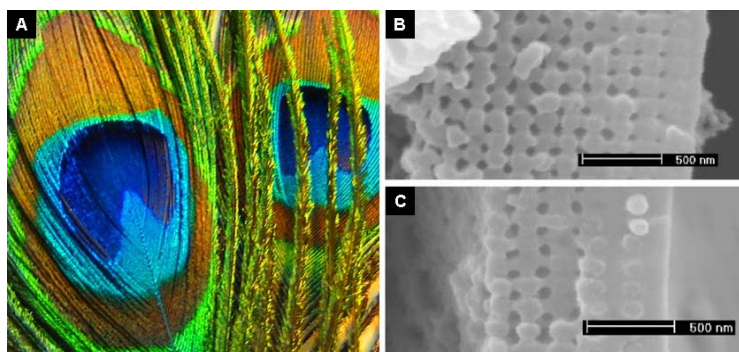


Abbildung 5: A) Photographie einer Pfauenfeder; SEM-Bilder von Federstrahlen, die sich in der Gitterkonstante unterscheiden und damit zu verschiedenen Reflexionsfarben führen: B) grün und C) orange.<sup>5</sup>

### 2.1.2.2 Seemausborsten

Die Seemaus ist ein farbig schillernder Wurm, der bis zu 20 cm lang werden kann und auf dem Meeresgrund lebt. Die Seemaus besitzt Stacheln aus reinem farblosem Chitin, trotzdem leuchten die Stacheln bei waagerechtem Lichteinfall tiefrot und schillern bei senkrechtem Lichteinfall in allen Spektralfarben (siehe Abbildung 6A). Es wird angenommen, dass dieses Schillern andere Artgenossen anlocken oder Feinde abwehren soll. Auch hier zeigten elektronenmikroskopische Untersuchungen einen 2D photonischen Kristall (siehe Abbildung 6B).<sup>7</sup> Die Wände der zylinderförmigen Borsten bestehen wiederum aus Hohlzylindern, die in einem regelmäßigen Gitter mit Abständen von 510 nm angeordnet sind. Mit den gefundenen Maßen konnte berechnet werden, dass bei senkrechtem Einfall bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge von 633 nm reflektiert wird, was der tiefroten Farbe der Seemausborsten entspricht. Ändert sich der Einfallswinkel, werden auch andere Wellenlängen reflektiert, so dass es zu den schillernden Streifen kommt.

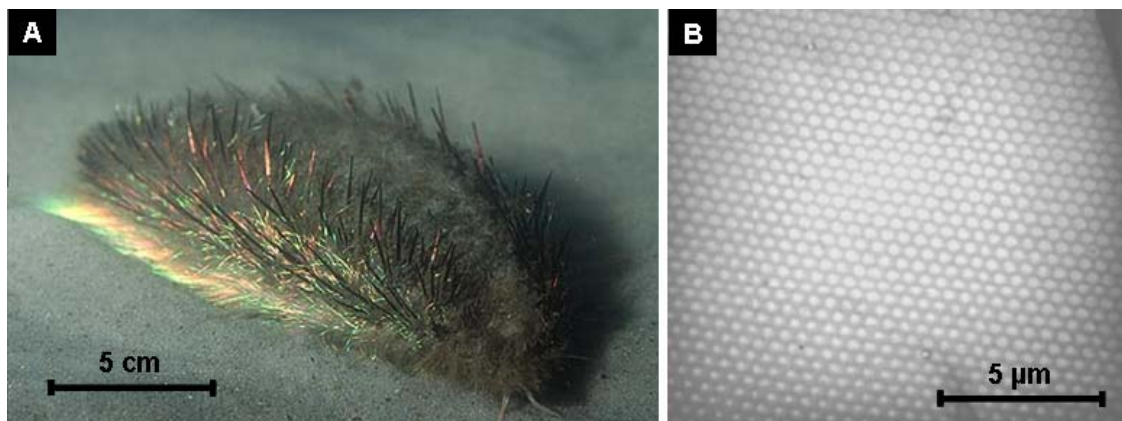


Abbildung 6: A) Photographie einer Seemaus mit schillernden Chitin-Borsten,<sup>6</sup> B) SEM-Aufnahme eines aufgeschnittenen Stachels der Seemaus. Man sieht die hexagonal angeordneten Hohlzylinder (weiß) im Chitin (schwarz).<sup>7</sup>

### 2.1.2.3 Schmetterlingsflügel

Die in Europa beheimateten Arten von Schmetterlingen nutzen die geschickte Anordnung von Farbpigmenten für die Gestaltung ihrer Flügel. Das ist aber nicht bei allen Schmetterlingen so, der strahlend blaue Morpho-Schmetterling aus den tropischen Regenwäldern Mittelamerikas nutzt den optischen Effekt von photonischen Kristallen, weshalb er besonders ins Auge fällt (siehe Abbildung 7A). Ein Blick durch das Mikroskop zeigt, dass der Morpho-Schmetterling keine glatte, metallische Oberfläche hat. Seine

Flügel sind aus Chitin und genauso aufgebaut wie die Flügel jedes anderen Schmetterlings: Sie bestehen aus präzise geordneten Schuppen, die nur einen Zehntel Millimeter groß sind (siehe Abbildung 7B). Bei näherer Betrachtung sind auf den einzelnen Schuppen Rillen zu erkennen, doch erst unter dem Elektronenmikroskop zeigen sich die feinen und entscheidenden Details.<sup>9</sup> Die Rillen sehen aus wie unzählige Reihen von Tannenbäumen, zwischen denen sich Luft befindet (siehe Abbildung 7C). Auch hier handelt es sich um einen 2D photonischen Kristall: Sobald Licht auf den Flügel des Schmetterlings fällt, wird – bedingt durch den Abstand zwischen den einzelnen Ästen der „Tannenbäume“ – nur blaues Licht reflektiert.

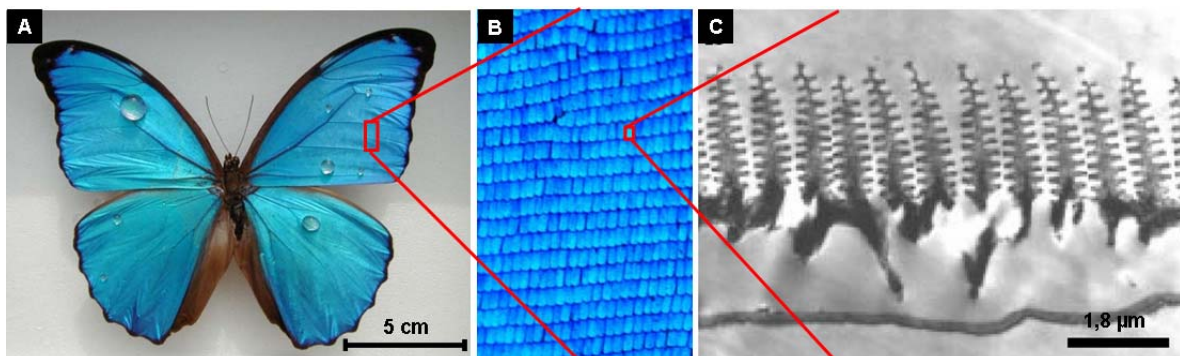


Abbildung 7: A) Photographie eines Morpho-Schmetterlings;<sup>8</sup> B) Aufnahme im Auflichtmikroskop: Vergrößerung der Flügel, die aus schuppenartig angeordnetem Chitin bestehen; C) TEM-Bild: Die Schuppen sind mit tannenbaumartigen Rillen strukturiert, die einen 2D photonischen Kristall bilden, der blaues Licht reflektiert.<sup>9</sup>

#### 2.1.2.4 Kieselalgenschalen

Die Kieselalgen der Art *coscinodiscus granii* sind Einzeller mit einer Schale aus nanostrukturiertem  $\text{SiO}_2$ . Die Anordnungen der Löcher in der Schale entsprechen 2D photonischen Kristallen, doch dienen diese hier nicht als Effektpigmente, sondern werden als optische Elemente zur Lichtleitung eingesetzt (siehe Abbildung 8A). Dabei gibt es zwei verschiedene Strukturen mit verschiedenen Funktionen, einmal eine hexagonale Anordnung mit einer großen Gitterkonstante und außerdem eine quadratische Anordnung mit einer kleinen Gitterkonstante (siehe Abbildung 8B).<sup>10</sup> Die Kieselalgen nutzen diese Strukturen, um Licht einzusammeln und zu den Stellen im Organismus zu transportieren, an denen es für Photosynthese eingesetzt wird.



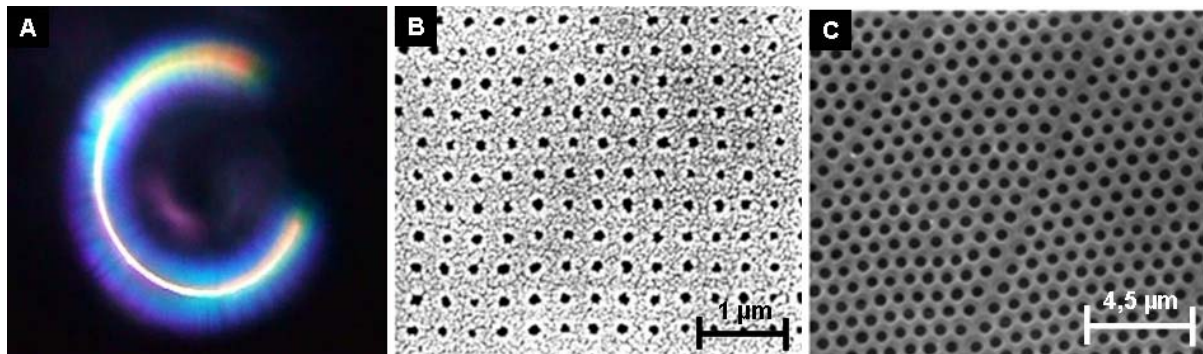


Abbildung 8: A) Kieselalgen können einstrahlendes Licht (hier von rechts) in der Schale einfangen und gezielt auf ihre Chloroplasten lenken;<sup>11</sup> B) SEM-Bild der 2D photonischen Struktur mit quadratischer Anordnung und 250 nm Gitterkonstante; C) SEM-Bild der 2D photonischen Struktur mit hexagonaler Anordnung und 900 nm Gitterkonstante.<sup>11</sup>

### 2.1.2.5 Natürliche Opale

Der Begriff Opal leitet sich aus dem Altgriechischen ab. Das Wort „opallios“ bedeutet dort, einen Farbwechsel zu sehen,<sup>12</sup> und beschreibt den Reiz dieser bunt schimmernden Edelsteine (siehe Abbildung 9A). Auch hier beruht das Farbenspiel auf einer photonischen Kristallstruktur, diesmal einer dreidimensionalen. Opale entstehen durch Sedimentation von amorphen  $\text{SiO}_2$ -Kugeln, die sich in den einzelnen Domänen wegen ihrer einheitlichen Größe zu einer kubisch dichtesten (fcc) Packung anordnen (siehe Abbildung 9B). Die Kugelgröße variiert dabei im Bereich von 150 bis 400 nm.<sup>13</sup>

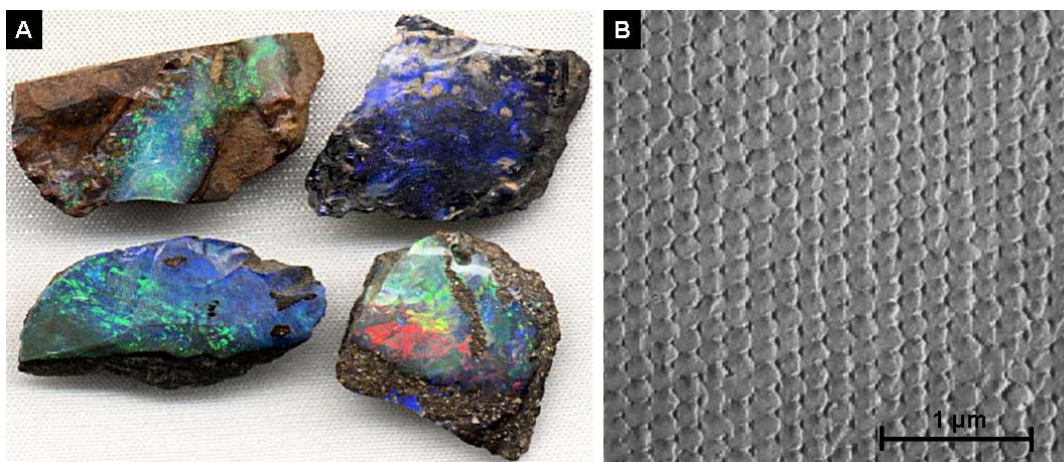


Abbildung 9: A) Fotografie von Edelopalsteinen aus White Cliffs, Australien;<sup>14</sup> B) SEM-Bild der hexagonalen Anordnung von  $\text{SiO}_2$ -Kugeln in einem natürlichen Opal.<sup>15</sup>

### 2.1.3 Photonische Kristalle in der Wissenschaft

Künstliche photonische Kristalle sind eine relativ neue Materialklasse, die erst 1987 durch zwei Veröffentlichungen in Erscheinung trat. Yablonovitch beschrieb die Unterdrückung der spontanen Emission von Photonen<sup>16</sup> und John deren starke Lokalisation in photonischen Kristallen.<sup>17</sup> Wie schon beschrieben, gibt es photonische Kristalle, deren Periodizität sich auf ein, zwei oder drei Dimensionen erstreckt. Es gibt verschiedene Arten, wie man diese drei verschiedenen Klassen von photonischen Kristallen herstellen kann, auf die im Folgenden einzeln eingegangen wird.

#### 2.1.3.1 1D photonische Kristalle

1D photonische Kristalle gibt es bereits länger als den entsprechenden Begriff. Periodische Mehrschichtsysteme, wie sie z. B. häufig für dielektrische Spiegel eingesetzt werden, sind nichts anderes als eindimensionale photonische Kristalle. Solche Braggreflektoren bestehen aus einer periodischen Abfolge von  $\lambda/4$ -dicken Schichten aus zwei verschiedenen Materialien, wobei die einzelnen Schichten dieselbe Dicke aufweisen, während sich der Brechungsindex zwischen den Schichten ändert. Neuerdings werden diese Strukturen nicht mehr nur aus Metallen oder semitransparenten Materialien aufgebaut. Mit dem Aufbau von Multischichten aus Polyelektrolyten ist es möglich, durch den Zusatz von Silber-Nanopartikeln Periodizitäten des Brechungsindex im Bereich von 100 nm aufzubauen.<sup>18</sup> In einem breiten Spektralbereich eignen sich solche Strukturen hervorragend als Spiegel. Im Sinne von photonischen Kristallen ist dieser Wellenlängenbereich genau die photonische Bandlücke der Struktur: Das Licht kann in der Struktur nicht propagieren und wird reflektiert.

#### 2.1.3.2 2D photonische Kristalle

2D photonische Kristalle bestehen meist aus einer Anordnung von dielektrischen Stäben in Luft oder der inversen Anordnung, nämlich einem dielektrischen Material mit Bohrungen. Damit ist ihr Brechungsindex in zwei Dimensionen periodisch, während die Ausdehnung in der dritten Dimension idealerweise unendlich ist bzw. realistischerweise eine Tiefe besitzt, die vielen Perioden des photonischen Kristalls entspricht. Anordnung und Durchmesser der Röhren bzw. der Zylinder können dabei variiert werden.<sup>2,19,20,21</sup> Die Längsrichtung der Zylinder verhält sich gegenüber elektromagnetischer Strahlung homogen. In Abbildung 10 sind Beispiele dieser Realisierungen gezeigt.

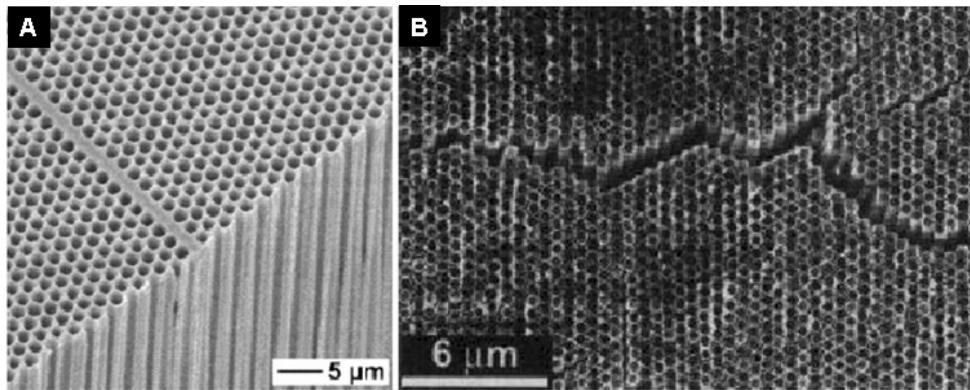


Abbildung 10: 2D photonische Kristalle: A) Röhrenförmige Hohlräume in Silizium mit einem Abstand von  $1,5\ \mu\text{m}$  und einer Länge von  $100\ \mu\text{m}$ ,<sup>21</sup> B) Hohlzylinder aus PMMA mit Durchmessern von etwa  $400\ \text{nm}$  und Wandstärken von  $20$  bis  $50\ \text{nm}$ .<sup>22</sup>

Eine Verlängerung der in Abbildung 10 gezeigten Strukturen führt zu so genannten „Photonic Crystal Fibers“.<sup>22,23</sup> Sie verbinden die photonischen Eigenschaften eines 2D Kristalls mit der schon heute angewendeten Glasfasertechnologie. In diesen Strukturen ist keine totale interne Reflexion nötig, um das Licht in der Struktur zu führen, da es keinen Mechanismus gibt, der das Licht von der vorgegebenen Richtung abbringen kann. Makroporöses Silizium bietet bisher die besten Möglichkeiten, hochwertige tiefe zweidimensionale photonische Kristalle herzustellen. Silizium ist als Ausgangsmaterial für photonische Kristalle im IR-Bereich hervorragend geeignet: Es hat einen sehr hohen Brechungsindex von  $3,4$  und absorbiert bis hinunter zu Wellenlängen von  $1,1\ \mu\text{m}$  praktisch kein Licht.

### 2.1.3.3 3D photonische Kristalle

Interessant sind aber vor allem die 3D photonischen Kristalle; sie weisen in alle drei Raumrichtungen eine Periodizität der Struktur und des Brechungsindex auf. Bei hohem Brechungsindexkontrast kommt es zu einer vollständigen photonischen Bandlücke. Strukturen mit dieser Eigenschaft unterdrücken die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge in alle Richtungen unabhängig vom Winkel. Ist die Einheitszelle des reziproken Raums, auch erste Brillouin-Zone genannt, für eine bestimmte periodische Struktur möglichst kugelförmig, kann man die Strahlung in alle Raumrichtungen gleich beeinflussen. Diese Bedingung führt zu Kristallen, deren Einheitszelle eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur haben.

Eine einfache Möglichkeit, diese Strukturen zu erzeugen, ist die Erweiterung von 2D photonischen Kristallen. Durch Lithographie lassen sich einfach 2D Gitter herstellen, wenn man schichtweise das Gitter um 90° dreht, gelangt man über mehrere Prozessschritte zu der so genannten Woodpile-Struktur (siehe Abbildung 11).<sup>24,25</sup>

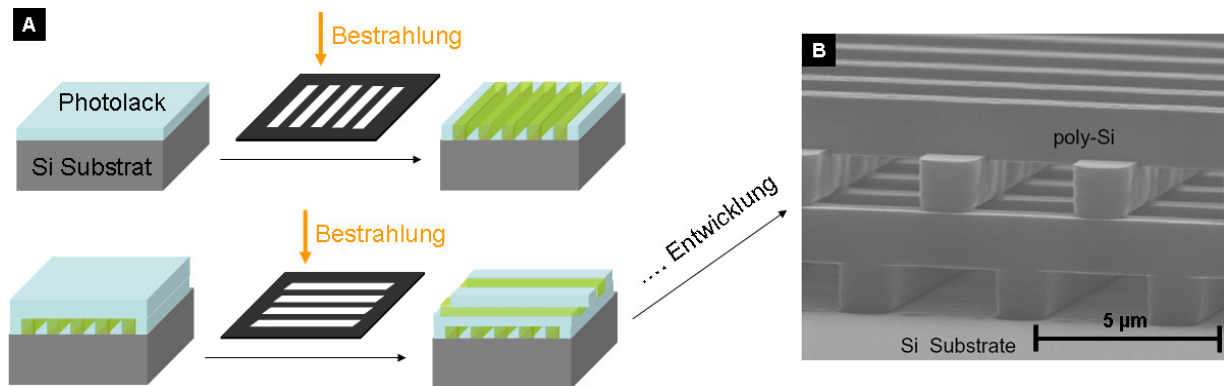


Abbildung 11: A) Schema zur Herstellung einer Woodpile-Struktur; B) SEM-Bild einer Woodpile-Struktur.<sup>24</sup>

Da hier jede Schicht einzeln hergestellt werden muss, ist die Struktur in zwei Dimensionen ausgedehnt, in der dritten Dimension aber nur wenige Perioden weit.

Eine alternative Methode zur Herstellung 3D photonischer Kristalle wurde von Yablonovitch vorgestellt, der eine Struktur mit hohem Brechungsindexkontrast und kubisch flächenzentrierter Geometrie herstellen konnte; es ist der nach ihm benannte Yablonovit.<sup>26</sup> Dazu erzeugte er mittels Elektronenstrahlolithographie Löcher in der in Abbildung 12A gezeigten Weise in einem Block aus Silizium. Nachteile bei dieser Methode sind der große Zeitaufwand und die schlechte Auflösung. Gitterperioden im Bereich von wenigen 100 nm sind nur aufwendig realisierbar, allerdings sind solche Gitterperioden für Anwendungen mit Photonen im sichtbaren Bereich notwendig.

Yablonoviten können mit neueren photolithographischen Techniken wie Holographie wesentlich leichter hergestellt werden. Bestrahlung mit Laserlicht durch holographische Masken ermöglicht die großflächige Bestrahlung von Substraten, wobei Polymere im nm-Bereich vernetzt und so lösungsmittelresistent gemacht werden können.<sup>27,28</sup> Nach dem Herauslösen der unvernetzten Polymerketten bleibt die durch die holographische Maske vorbestimmte periodische Struktur zurück (siehe Abbildung 12B und C).



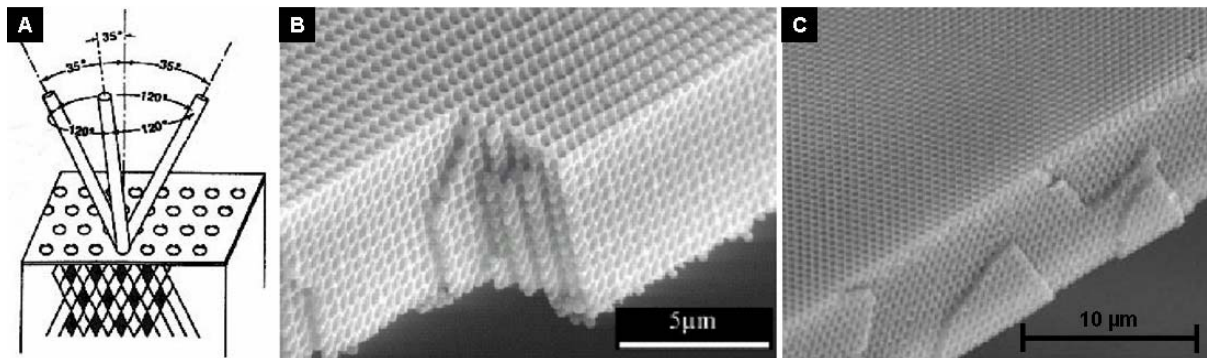


Abbildung 12: 3D photonische Kristalle, die durch holographische Lithographie hergestellt wurden: A) Schema für die Herstellung eines Yablonoviten;<sup>26</sup> B) SEM-Bild eines Yablonoviten;<sup>29</sup> C) SEM-Bild eines mit anderem Interferenzmuster hergestellten photonischen Kristalls.<sup>27</sup>

Eine weitere lithographische Methode zur Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle ist die Zwei-Photonen-Lithographie (siehe Kapitel 2.3.2).<sup>30,31</sup> Damit ist es möglich, mit dem Computer erstellte Strukturen direkt in photosensitive Materialien zu schreiben, wobei sogar Strukturgrößen unterhalb von 200 nm erreicht werden können. Der Vorteil dieser Methode ist die Vielfaltigkeit. Es ist möglich, so gut wie jede Struktur abzubilden – sowohl die einfache Woodpile-Struktur wie auch z. B. die komplizierte Diamantstruktur (siehe Abbildung 13).<sup>32</sup> Der Nachteil hingegen ist ein relativ hoher Kosten- und Zeitaufwand zur Herstellung dieser Strukturen.

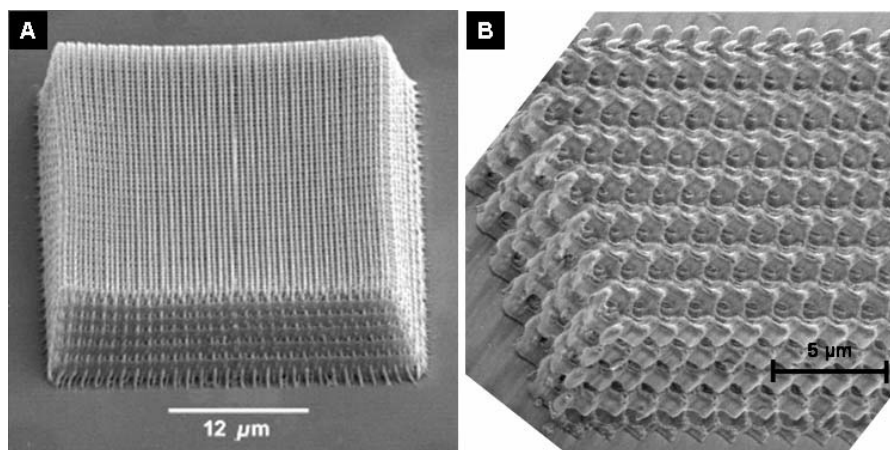


Abbildung 13: 3D photonische Kristalle durch Zwei-Photonen-Polymerisation: A) Woodpile-Struktur;<sup>31</sup> B) Diamantstruktur.<sup>32</sup>

Neben den oben erwähnten lithographischen Methoden, die als "top-down"-Synthesen – Einschreiben einer Struktur in ein gegebenes Material – zusammengefasst werden, gibt es eine weitere Methode, bei der 3D photonische Kristalle durch eine "bottom-up"-Synthese – Aufbau einer Struktur vom Substrat aus – realisiert werden. Dies bedeutet, dass die

Kristallstruktur durch Selbstorganisation von monodispersen Partikeln mit Durchmessern, die im Bereich der angestrebten Periodizität des photonischen Kristalls liegen, ausgebildet wird.<sup>33,34</sup> Die Realisierung einer vollständigen Bandlücke ist in Kolloidkristallen mit einer fcc-Struktur aber – mangels Materialien mit ausreichend hohem Brechungsindexkontrast – praktisch nicht möglich. Es bilden sich jedoch Stopppanden aus, woraus sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ergibt.

Die bekanntesten Vertreter dieser Kristallstrukturen sind die Opale, die aus einer fcc-Packung von kugelförmigen Partikeln bestehen (siehe Kapitel 2.1.2.5). In dieser Arbeit wurde die Selbstorganisation von Polymer-Kugeln zur Herstellung von 3D photonischen Kristallen genutzt, weshalb im nächsten Kapitel detailliert auf künstliche Opale eingegangen wird.

## 2.2 Künstliche Opale

Als künstliche Opale bezeichnet man Strukturen, die analog zu natürlichen Opalen im Labor erzeugt wurden. Sie bestehen aus einer fcc-Packung von Kolloiden, die sich durch Selbstorganisation ausbildet (siehe Abbildung 14). In der Natur handelt es sich hierbei ausschließlich um  $\text{SiO}_2$ -Kolloide, in künstlichen Opalen können auch verschiedene Polymere als Ausgangsmaterial verwendet werden.<sup>34,35,36,37,38,39,40,41,42</sup> Die Synthese solcher Polymerkolloide erfolgt mittels verschiedener spezieller Polymerisationsmethoden (siehe Kapitel 2.2.1).

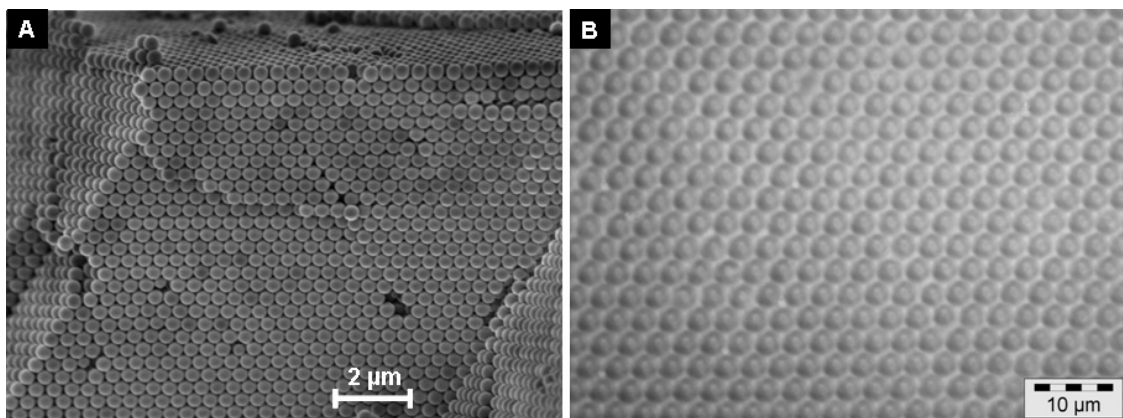


Abbildung 14: A) SEM-Bild mit Seitenansicht eines PMMA-Opals; B) Aufnahme der Oberfläche eines künstlichen  $\text{SiO}_2$ -Opals im Auflichtmikroskop.

In ihrer Eigenschaft als 3D photonische Kristalle können Opale die Ausbreitung von Licht beeinflussen. Eine vollständige Bandlücke ist hier praktisch nicht möglich, weshalb die Wellenlänge der Strahlung, deren Ausbreitung im Kolloidkristall verboten ist, richtungs- und winkelabhängig ist.<sup>43,44</sup> Die daraus resultierenden Stoppbanden lassen sich nicht nur mit Hilfe der Elektrodynamik und den daraus resultierenden Bandstrukturdiagrammen beschreiben (siehe Kapitel 2.1.1), sondern können auch wellenoptisch ermittelt werden. In Abbildung 15 ist der Strahlengang des Lichts, das auf einen Kolloidkristall trifft, schematisch dargestellt.

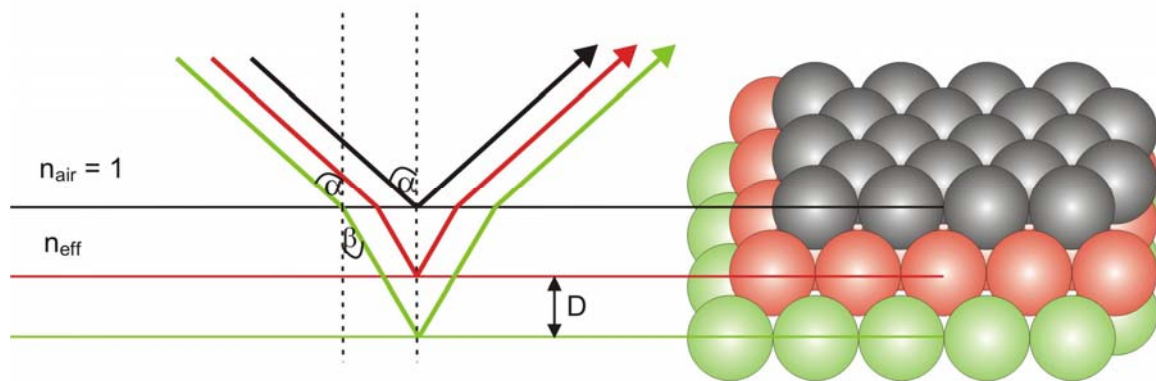


Abbildung 15: Strahlengang eines unter dem Winkel  $\alpha$  einfallenden Photons in einem Kolloidkristall.<sup>45</sup>

Das unter dem Einfallswinkel  $\alpha$  auf den Kristall treffende Licht wird nach dem Brechungsgesetz von Snellius **5** zum Lot hin gebrochen und an den Netzebenen des Kristalls reflektiert.

$$\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{eff}}} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} \quad (5)$$

Mit  $n_{\text{Luft}}$ : Brechungsindex Luft und  $n_{\text{eff}}$ : effektiver Brechungsindex des Opals, für den nach Gleichung **6** gilt:

$$n_{\text{eff}} = 0,74 \cdot n_{\text{Kugel}} + 0,26 \cdot n_{\text{Luft}} \quad (6)$$

Mit  $n_{\text{Kugel}}$ : Brechungsindex des Kugelmateriale und den Faktoren 0,74 bzw. 0,26 für die Füllfaktoren der fcc-Packung.

Das Bragg'sche Gesetz **7** beschreibt die Richtungs- und Winkelabhängigkeit der Reflexion. Eine konstruktive Interferenz der an verschiedenen Netzebenen reflektierten Strahlen tritt

nur auf, wenn der Gangunterschied der Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, also nur für bestimmte Wellenlängen  $\lambda$  und Winkel  $\alpha$ :

$$z \cdot \lambda = 2D \cdot n_{\text{eff}} \cdot \cos\beta \quad (7)$$

Mit  $z = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\lambda$ : Wellenlänge und  $D$ : Netzebenenabstand.

Kombination der beiden Gleichungen **5** und **7** unter Verwendung der Beziehung  $\sin^2\beta + \cos^2\beta = 1$  führt zur modifizierten Bragg-Gleichung **8**, wobei der geringfügige Gangunterschied an der Phasengrenze Luft - Opal vernachlässigbar ist.

$$z \cdot \lambda = 2D \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\alpha} \quad (8)$$

Über Gleichung **8** ist es möglich, aus spektroskopischen Messdaten die Gitterparameter zu ermitteln und damit den Kugeldurchmesser  $d$  zu bestimmen. Da der Abstand der Kugellagen  $D$  als die Höhe eines Tetraeders, das von vier Kugelmittelpunkten aufgespannt wird, angenommen werden kann, gilt Gleichung **9**:

$$D = \sqrt{2/3} d \quad (9)$$

Für den Gebrauch bei spektroskopischen Messungen kann man Gleichung **8** aber noch weiter vereinfachen, da meistens unter einem Einfallswinkel von  $90^\circ$  zur Oberfläche des Kristalls gearbeitet wird, womit  $\alpha = 0^\circ$  ist. Man kommt durch diese Überlegungen zu Gleichung **10**:

$$z \cdot \lambda = 1,633 \cdot d \cdot n_{\text{eff}} \quad (10)$$

Spektroskopisch kann die Bandlücke durch Extinktions- oder Reflexionsmessungen an einem photonischen Kristall entlang verschiedener Einfallswinkel des Lichts gemessen werden, und mit Hilfe von Gleichung **8** bzw. **10** kann aus dem Absorptionsmaximum  $\lambda$  der Netzebenenabstand  $D$  bzw. der Kugeldurchmesser  $d$  berechnet werden. Ein Überblick über den Zusammenhang zwischen dem elektromagnetischen Spektrum und dem Kugeldurchmesser ist beispielhaft für Kugeln aus PMMA in Abbildung 16 zu sehen.

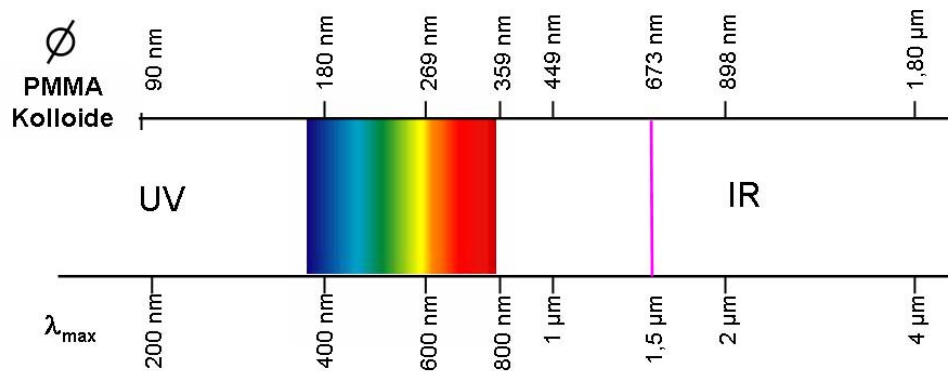


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen dem Durchmesser von PMMA-Kolloiden und dem elektromagnetischen Spektrum (Wellenlänge der Bandlücke) nach Gleichung 10.<sup>46</sup>

Ein typisches Extinktionsspektrum für einen Polymer-Opal ist in Abbildung 17A gezeigt. Man sieht bei 780 nm den Bragg-Peak 1. Ordnung, der für den optischen Hauptfarbeindruck verantwortlich ist. Bei etwa der halben Wellenlänge sieht man dann Bragg-Peaks höherer Ordnung. Weicht der Betrachtungswinkel  $\alpha$  von  $0^\circ$  ab, verschiebt sich die Bandlücke und damit die wahrgenommene Farbe des Opals zu kürzeren Wellenlängen (Gleichung 8), wie in Abbildung 17B zu sehen ist.

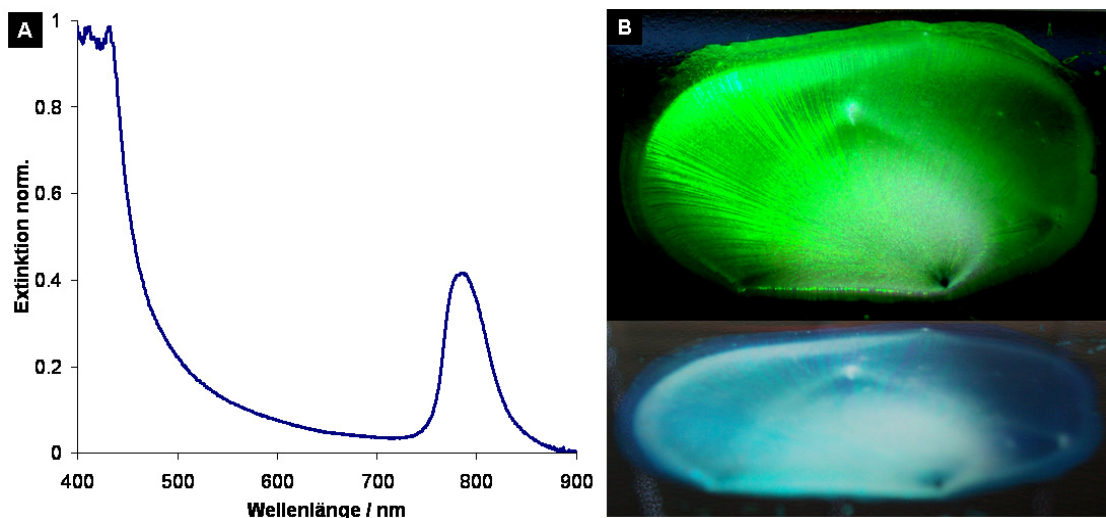


Abbildung 17: A) Extinktionsspektrum eines Polymer-Opals aus PMMA-Kolloiden ( $d = 350$  nm) mit einer Bandlücke bei  $\lambda = 780$  nm senkrecht zu (111)-Netzebene; B) Photographie eines Opals aus PMMA ( $d = 260$  nm) unter verschiedenen Betrachtungswinkeln.

### 2.2.1 Herstellung von monodispersen Kolloiden

Kolloide aus Polymeren oder anorganischen Materialien werden in großen Mengen hergestellt und tauchen im täglichen Leben in Anstrichfarben oder Cremes auf. Ihr

Durchmesser liegt dabei oft im Nanometerbereich, womit sie zu den ältesten und meist genutzten Nanomaterialien gehören.

Polymerkolloide<sup>47</sup> für kommerzielle Anwendungen werden in der Regel durch Emulsionspolymerisation von verschiedenen Monomeren hergestellt (siehe Kapitel 2.2.1.3). Anorganische Kolloide bestehen meistens aus Titan- oder Siliziumdioxid, wobei im Bereich der photonischen Kristalle vor allem Partikel aus Siliziumdioxid Verwendung finden, die nach der Stöber-Methode synthetisiert werden (siehe Kapitel 2.2.1.5). Kolloidale Dispersionen können direkt verarbeitet werden. Aus ihnen bildet sich nach Verdunstung des Dispersionsmittels (meistens Wasser) ein Film aus den wasserunlöslichen Kolloiden. Die Eigenschaften des entstandenen Films hängen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Kolloide und ihren Wechselwirkungen ab. Verwendet man polymerbasierte Kolloide, so kann man über den Einbau von funktionellen Gruppen die Eigenschaften des Films stark beeinflussen. Es ist ebenfalls möglich, Kern-Schale-Partikel aus Materialien herzustellen, die die mechanische Stabilität und die Robustheit des Films verbessern. Die Verwendung von Kolloiden als selbstorganisierte 3D photonische Kristalle stellt jedoch besondere Anforderungen an deren Herstellung, da eine hohe Monodispersität notwendig ist (Standardabweichung der Partikelgröße  $< 5\%$ ).<sup>43</sup> Weiterhin sind vor allem Partikel in einem Größenbereich von etwa 200 bis 900 nm aus Materialien mit einer hohen Glasübergangstemperatur interessant. Diese Kugeln verschmelzen nicht beim Eintrocknen, sondern kristallisieren in einer fcc-Packung mit Luft in den Kugelzwischenräumen (siehe Kapitel 2.2.2).

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Polymerkolloide auf der Basis von Methacrylaten verwendet, deren photonische Struktur das sichtbare Licht beeinflusst. Wie man aus Gleichung 10 ermitteln kann, werden dazu Kugelgrößen zwischen 150 und 400 nm benötigt. Um monodisperse Kolloide in dieser Größenordnung zu erhalten, existieren mehrere Präparationsmethoden. Aufgrund der geringen Größe der Kugeln ist das nachträgliche Bearbeiten eines Polymerfeststoffs nicht möglich, weshalb man versuchen muss, die gewünschten Kugeln als Produktform einer Reaktion zu synthetisieren. Aus diesem Grund beschränkt sich die Auswahl der Herstellungsverfahren auf Suspensions-, Dispersions- und Emulsionspolymerisation. Dass die Produkte hier als Partikel anfallen, folgt aus der verfahrenstechnischen Reaktionsführung in einem Mehrphasengemisch, bei der entstehende Wärme durch die flüssige Phase leicht abgeführt werden kann. Es gibt neben diesen grundsätzlichen Gemeinsamkeiten aber sowohl in der Durchführung als auch im Endprodukt deutliche Unterschiede zwischen den drei Polymerisationsarten.

### 2.2.1.1 Suspensionspolymerisation

Bei der Suspensionspolymerisation wird das Monomer in einem Lösungsmittel, meist Wasser, dispergiert. Es ist entscheidend, dass Monomer und Lösungsmittel nicht mischbar sind. Der Initiator ist monomerlöslich, so dass die Polymerisation in der Monomerphase stattfindet. Durch starkes Rühren der Reaktionslösung wird die Monomerphase zu kleinen Kugeln dispergiert. Die Durchmesser dieser Kugeln sind je nach Rührtechnik, Verhältnis der Reaktionskomponenten, Grenzflächenspannung sowie Dichte und Viskosität der Phasen zwischen 10 µm und 5 mm einstellbar.<sup>48</sup> Ebenso kann auch die Größenverteilung beeinflusst werden, wobei es aber schwierig ist, sehr enge Verteilungen zu realisieren. Durch Dispergatoren wie Cellulosederivate, die sich an der Grenzfläche zwischen Monomertröpfchen und der wässrigen Phase anlagern, wird die Grenzflächenspannung verringert und die Agglomeration der Polymerlatizes unterdrückt. Da der Initiator monomerlöslich ist, handelt es sich bei der Suspensionspolymerisation in den stabilisierten Monomertröpfchen um eine Substanzpolymerisation, die in vielen kleinen Reaktoren verläuft. Die Tröpfchen wandeln sich von flüssigen Monomertröpfchen über viskose Polymerlatizes, die mit Monomer gequollen sind, zu festen Polymerkugeln um. Dabei kommt es wie bei der Substanzpolymerisation auch zum Geleffekt. Allerdings ist dieser wegen der guten Wärmeabführung durch das Lösemittel abgeschwächt.

### 2.2.1.2 Dispersionspolymerisation

Die Dispersionspolymerisation beginnt in einem homogenen Medium. Monomer, Stabilisator und Initiator sind im Lösungsmedium gelöst. Der temperaturinitiierte Zerfall des Initiators und die anschließende Abstraktion eines Wasserstoffradikals generieren Radikale am Stabilisator. Durch diese Radikalbildung kommt es neben einer Lösungspolymerisation auch zu einer Kammpolymerisation, die solange andauert, bis die Kammpolymere aus der Reaktionslösung ausfallen und zu Keimen nukleieren. An diese lagern sich sowohl die Lösungspolymere als auch die weiter gebildeten Kammpolymere an. Ab einer bestimmten Größe werden die Polymerpartikel attraktiv für das eingesetzte Monomer, wenn sich Monomer und das entsprechende Polymer gut mischen. Eine Polymerisation in Lösung und innerhalb dieser dann gequollenen Teilchen ist erst beendet, wenn alles Monomer in Lösung verbraucht und in den Partikeln polymerisiert ist. Die Schwierigkeit, die Monodispersität der resultierenden Partikel zu kontrollieren, liegt in der Tatsache, dass die Nukleationskeime aus einer homogenen Lösung ausfallen. Bei

geeigneter Prozessführung ist es jedoch auch mit dieser Methode möglich, monodisperse Polymerpartikel zu generieren. Allerdings liegt die Größenordnung der Partikeldurchmesser zwischen 1 und 50  $\mu\text{m}$ . Polymerpartikel aus der Dispersionspolymerisation sind sterisch stabilisiert, was aus der Fixierung eines löslichen Polymers (Stabilisator) an der Oberfläche der Partikel resultiert. Dieses kann sowohl wässrig als auch organisch sein. Bei einer Annäherung zweier Partikel durchdringen sich die löslichen Polymerketten an den Oberflächen, was zu einem osmotischen Ungleichgewicht zwischen dem umgebenden Medium und dem Durchdringungsvolumen führt. Um dieses auszugleichen, diffundiert Lösungsmittel in das Durchdringungsvolumen und presst die Partikel wieder auseinander, bis sich die Polymerketten nicht mehr berühren. Die Schichtdicke der gelösten Polymere beträgt etwa 10 nm. Dies reicht aus, um Partikel mit Durchmessern bis zu 10  $\mu\text{m}$  zu stabilisieren.<sup>49</sup>

### 2.2.1.3 Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation besteht das Reaktionsgemisch aus Wasser, einem hydrophoben, aber noch teilweise wasserlöslichen Monomer, einem wasserlöslichen Initiator und einem Emulgator. Der Emulgator ist üblicherweise ein Amphiphil, wie z. B. Seife oder ein anderes Detergens. Durch Rühren bildet sich ein Reaktionsgemisch, in dem emulgierte Monomertröpfchen entstehen. Die Größe dieser Tröpfchen liegt zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$ . Die Größe der Polymerlatizes, die man als Produkt erhält, bewegt sich dagegen im Bereich von 10 bis 1000 nm. Die emulgierten Monomertröpfchen bei der Emulsionspolymerisation fungieren als Monomerspeicher, es findet keine Reaktion in ihnen statt.

Nach Harkins teilt man den Mechanismus der Emulsionspolymerisation in drei Phasen ein.<sup>50</sup> Die im Folgenden genannten absoluten Werte der Teilchengrößen und der Reaktionsgeschwindigkeiten beziehen sich auf die Polymerisation von Styrol mit Peroxodisulfat bei 50 °C. Die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation ist für diese Phasen in Abbildung 18 dargestellt.



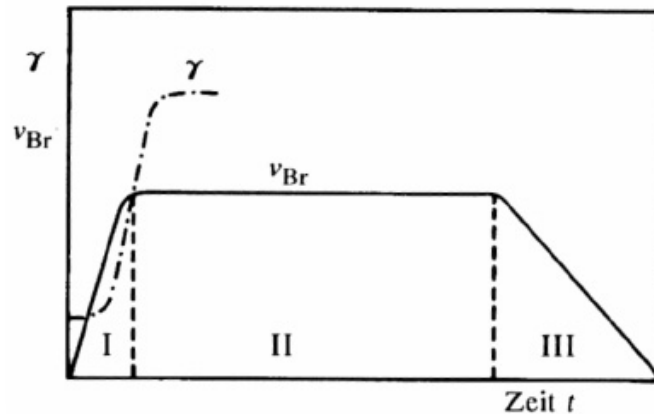


Abbildung 18: Bruttogeswindigkeit der Polymerisation  $v_{Br}$  und Oberflächenspannung der Lösung  $\gamma$ .<sup>48</sup>

Zu Beginn (Phase I) besteht das Reaktionsgemisch üblicherweise aus etwa  $10^{10}$  emulgierten Monomertröpfchen von 1 bis  $10\ \mu\text{m}$  Größe pro  $1\ \text{cm}^3$  Lösungsvolumen, einem in der wässrigen Phase gelöstem Initiator, einem kleinen Anteil Monomer in der wässrigen Phase und Mizellen aus überschüssigem Emulgator. Diese Mizellen bestehen meist aus nur etwa 100 Emulgatormolekülen und enthalten zum Teil auch Monomer. Entsprechend existieren belegte und unbelegte Mizellen ( $10^{14}$  bis  $10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ ). Die kontinuierlich gebildeten Initiatorradikale dringen nun nicht in die Monomertröpfchen ein (Unterschied zur Suspensionspolymerisation), sondern starten die Polymerisation im Innern der belegten Mizellen. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Summe der Oberflächen der Mizellen größer ist, als die Gesamtoberfläche der Monomertröpfchen. Die Polymerisation in den belegten Mizellen lässt die Mizellen anwachsen. Entropische Effekte als treibende Kraft führen dazu, dass die durch die Polymerisation verbrauchten Monomermoleküle durch Monomer aus den Monomertröpfchen ersetzt werden. Während in dieser Phase die Bruttopolymerisationsrate noch steigt (siehe Abbildung 18), wird sie konstant, wenn durch das Wachstum der belegten Mizellen die Emulgatormoleküle der unbelegten Zellen aufgebraucht sind. In diesem Stadium der Polymerisation (Beginn der Phase II) sind etwa 10 % des Monomers umgesetzt. Das Reaktionsgemisch besteht aus Monomertröpfchen und Mizellen, in denen sich mit Monomer gequollenes Polymer befindet. Das Verhältnis von Monomertröpfchen und Latexteilchen, wie die belegten Mizellen nun genannt werden, beträgt  $10^{14}\ \text{cm}^{-3}$  zu  $10^{10}\ \text{cm}^{-3}$ . Dadurch, dass die Initiatorzerfallsrate nicht gesunken ist, dringt etwa alle 10 Sekunden ein Initiatorradikal in ein Latexteilchen ein. In jedem Latexteilchen kann aufgrund der Größe der Teilchen und der Terminierungsgeschwindigkeit der Polymerisation durch Rekombination der Radikale nur ein oder kein Radikal existieren. Statistisch gesehen erfolgt in einem Latexteilchen alle

20 Sekunden ein Polymerisationsstart, wobei die Polymerisation nach 10 Sekunden durch ein erneut eindringendes Radikal gestoppt wird. Danach ist das Latexteilchen im Mittel für 10 Sekunden inaktiv, bis wieder ein Radikal den Weg in das Latexteilchen findet. Da die Diffusionsrate der Monomere und die Polymerisationsrate unverändert bleiben, bilden sich in diesem Stadium Polymere mit ähnlichen Molekulargewichten. Die Phase II endet entweder dadurch, dass kein Initiator mehr in der Lösung vorhanden ist, oder dass alle Monomertröpfchen aufgebraucht sind. Wenn die Initiatorkonzentration groß genug ist, endet die Phase II, weil kein Monomer mehr in die Mizellen diffundiert. Ab diesem Zeitpunkt sinkt die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bis die Polymerisation endet. Dabei werden nur noch die in den Mizellen enthaltenen Monomere umgesetzt (Phase III). Das Dreiphasenmodell von Harkins stimmt nicht mit allen experimentellen Daten überein, jedoch gibt es einen guten Überblick über die Abläufe der Emulsionspolymerisation. Auf weitere Effekte, die durch Regler und Temperaturveränderung entstehen,<sup>51,52,53</sup> soll hier nicht weiter eingegangen werden. Die Vorteile der Emulsionspolymerisation gegenüber der Suspensionspolymerisation für die Bildung von Polymerlatizes für photonische Kristalle bestehen hauptsächlich in den erreichbaren Kolloid-Größen. Des Weiteren kann man über die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation, die von den Konzentrationen des Initiators, des Emulgators und des Monomers abhängt, höhere Polymerisationsgrade erreichen.<sup>53</sup> Für die Monodispersität der erhaltenen Teilchen sind die Verhältnisse bei der Nukleation der ersten Partikel entscheidend. Je nachdem, wie kontrolliert der Prozess der Nukleation abläuft, gestaltet sich die Größenverteilung der Partikel am Ende der Reaktion. Für die Monodispersität der Polymerlatizes wurde jedoch weiterhin festgestellt, dass gut wasserlösliche Monomere eine breitere Größenverteilung bewirken.

#### **2.2.1.4 Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (SFEP)**

Die SFEP ist die am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung von monodispersen Polymer-Kolloiden, die durch Selbstorganisation künstliche Opale bilden.<sup>35,54,55</sup> Sie ist auf eine minimale Anzahl an Stoffen im Reaktionsgefäß reduziert. Das Reaktionsmedium ist üblicherweise Wasser, in dem ein wasserunlösliches Monomer dispergiert ist und das mithilfe eines wasserlöslichen Initiators (meistens Kaliumperoxodisulfat) polymerisiert wird (siehe Abbildung 19). Die geladenen Sulfatradikale initiieren die Polymerisation, es bilden sich Oligomere, die als Detergentien fungieren. Diese bilden Mizellen, sobald ihre Konzentration über die kritische Mizellenkonzentration steigt. Die weitere Polymerisation

findet in den gebildeten Mizellen in Analogie zur klassischen Emulsionspolymerisation statt.

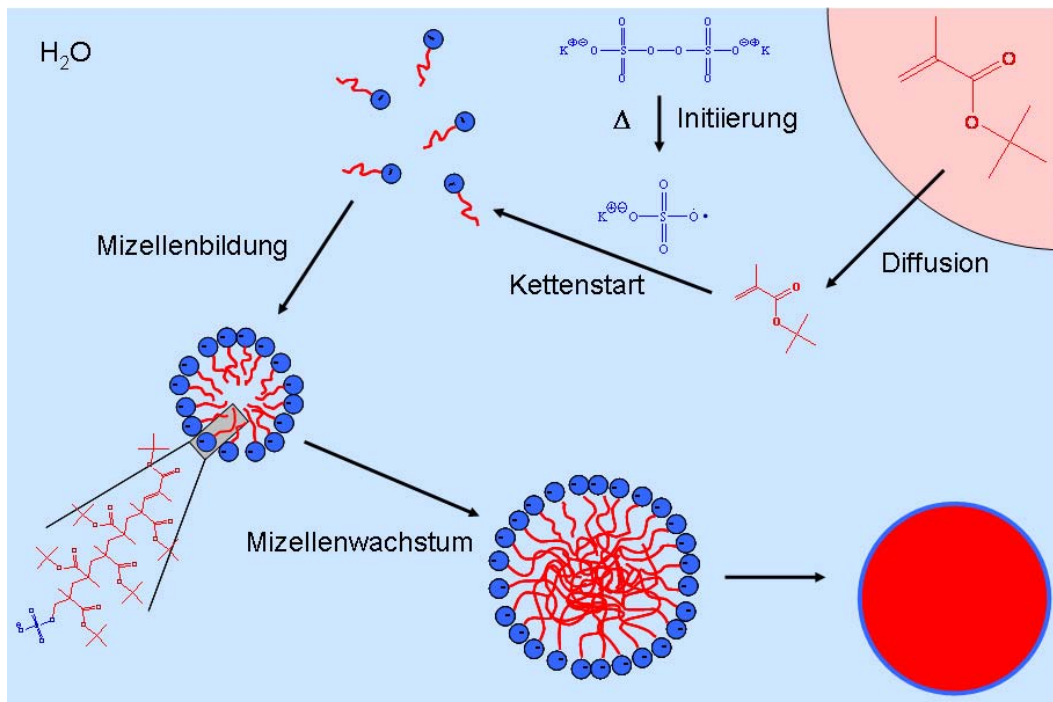


Abbildung 19: Mechanismus der SFEP am Beispiel von *tert.*-Butylmethacrylat (tBMA) als Monomer.

Der große Vorteil der SFEP gegenüber der Emulsionspolymerisation ist, dass sie frei von zusätzlichen Detergentien ist. Diese könnten die Latizes ab einer bestimmten Konzentration miteinander verkleben lassen, was unter anderem die Sedimentation der Kugeln zu photonischen Strukturen aussichtslos machen würde. Die mit SFEP hergestellten Latizes besitzen dagegen keine Oberfläche aus Emulgator. Stattdessen verfügen sie über eine Oberflächenladung, die bei der Sedimentation zu einer Abstoßung der Kugeln führt. Dadurch gleiten die Kugeln selbst auf engstem Raum aneinander vorbei und können bei Verdunstung der wässrigen Phase als fcc-Packung kristallisieren. Außerdem liegt der kritische Zeitraum von der Initiierung bis zur Latexbildung im Minutenbereich und ist damit relativ kurz, wodurch eine engere Größenverteilung der Polymerlatizes erhalten wird.

Durch kleine Änderungen der Polymerisationsparameter ist es möglich, verschiedene Methacrylatmonomere (siehe Abbildung 20) zu polymerisieren. Hier zeigt sich auch der Vorteil im Vergleich zu anorganischen Kolloiden. Polymere bieten eine Vielfältigkeit, die zu vielen verschiedenen Materialeigenschaften führt.<sup>36,54,56</sup> So können sowohl die Glas-

übergangstemperatur als auch der Brechungsindex durch Verwendung von verschiedenen funktionalisierten Monomeren als Ausgangsmaterial variiert werden. Setzt man chemisch reaktive Monomere ein, ist eine chemische Umwandlung der Kugeln nach der Kristallisation möglich, wie z. B. Vernetzung, was die thermische und mechanische Stabilität erhöht und den Opal resistenter gegen Lösemittel macht.

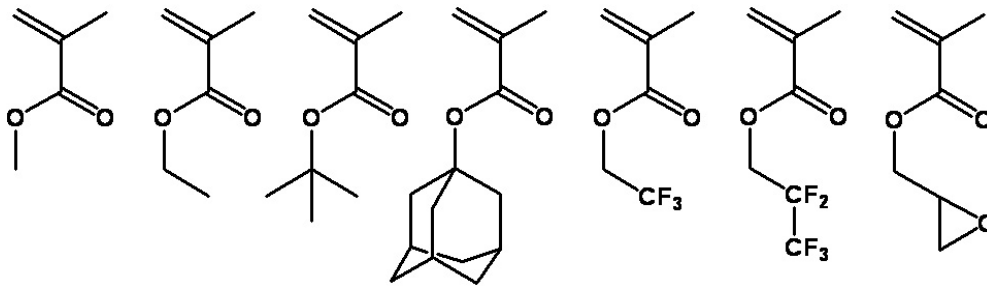


Abbildung 20: Verschiedene Methacrylatmonomere, die mit der SFEP polymerisiert werden können und monodisperse Kolloide liefern.

Die Größe der Polymer-Kolloide kann über das Verhältnis von Monomer zu Wasser kontrolliert werden (siehe Abbildung 21).<sup>34,57</sup> Die Anzahl an wachsenden Mizellen (die später die Kolloide bilden) wird durch die kritische Mizellenkonzentration in Wasser in Phase I der SFEP bestimmt. Das in Phase II folgende Mizellenwachstum ist durch die Menge an vorhandenem Monomer limitiert und bestimmt damit die endgültige Größe der Kolloide.<sup>46</sup>

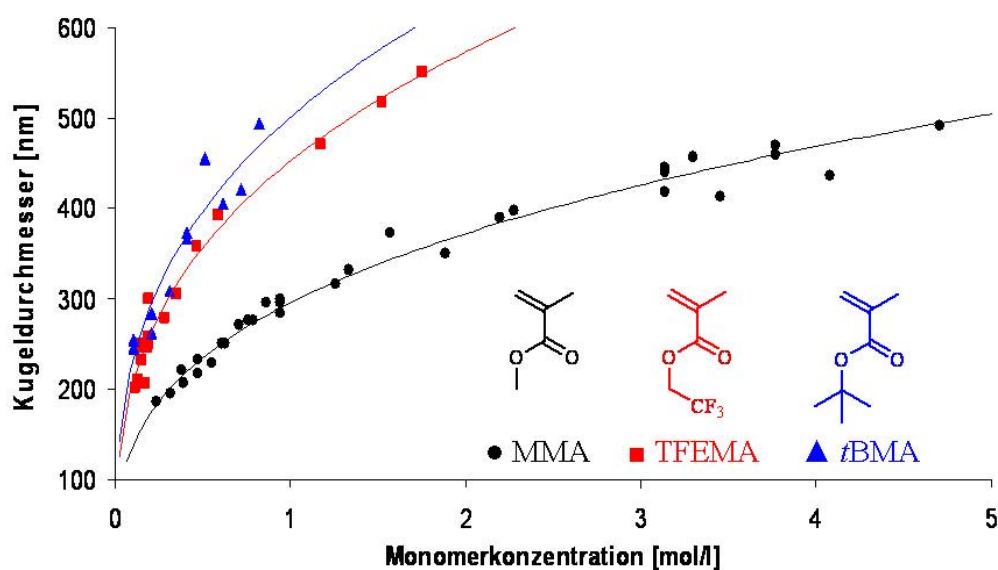


Abbildung 21: Abhängigkeit des Kugeldurchmesser vom Verhältnis Monomer zu Wasser für die drei Monomere Methylmethacrylat (MMA), Trifluoethylmethacrylat (TFEMA) und *t*BMA.<sup>46</sup>

### 2.2.1.5 Stöber-Prozess

Auch anorganische Kolloide sind generell attraktiv. Sie bieten zwar nicht die chemische Vielfalt der Polymere, doch können sie sowohl mit hoher thermischer Stabilität, Resistenz gegen organische Lösemittel, hohen Brechungsindizes, Fluoreszenz und auch mit Halbleitereigenschaften ganz neue Möglichkeiten eröffnen. Es gibt relativ neue Herstellungsverfahren für monodisperse Kolloide aus  $\text{TiO}_2$ ,<sup>58</sup>  $\text{ZnS}$ ,<sup>59</sup> Selen oder Wismut,<sup>60</sup> aber für photonische Anwendungen wird bisher hauptsächlich Siliziumdioxid verwendet, das nach dem Stöber-Prozess<sup>61,62</sup> hergestellt wird.

Der Stöber-Prozess besteht aus einem System von chemischen Reaktionen, die ein kontrolliertes Wachstum von kugelförmigen Partikeln einheitlicher Größe erlauben. In ethanolischer Lösung werden Alkylsilikate zu Kieselsäure hydrolysiert und anschließend kondensiert, wobei zugesetzter Ammoniak als Katalysator fungiert. Auf diese Weise ist es möglich, Partikel in der Größe von wenigen nm bis hin zu mehreren  $\mu\text{m}$  zu synthetisieren. Der Aufbau für diese Synthese ist in Abbildung 22 skizziert.

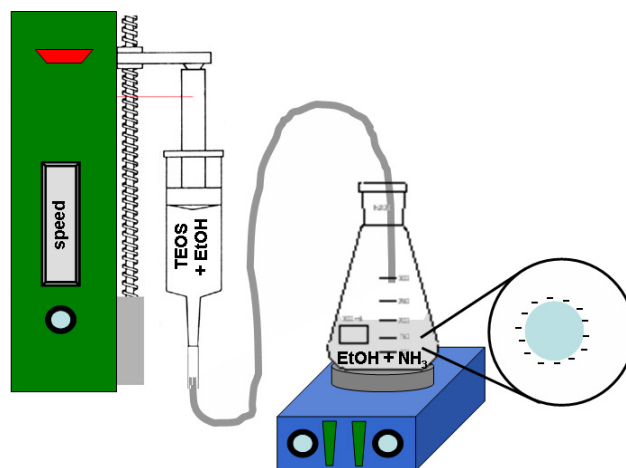


Abbildung 22: Aufbau für die Synthese von Siliziumdioxidkugeln nach dem Stöber-Prozess.

### 2.2.2 Kristallisation: Selbstorganisation zur kubisch dichtesten Packung

Der einfachste Weg, dünne opaleszierende Filme aus einer kolloidalen Dispersion zu kristallisieren, ist durch Auftragung auf ein flaches horizontales Substrat. Durch Selbstorganisation ordnen sich die Kugeln zu einer fcc-Packung an, die ihre [111]-Achse parallel zum Substrat hat.<sup>35,36</sup> Nach dem Auftragen wird die Dispersion bei erhöhter Luftfeuchtigkeit langsam eingetrocknet, was je nach Bedingungen wenige Minuten oder bis zu einer Woche lang dauern kann. Diese Methode ermöglicht es, große Substrate (viele

cm<sup>2</sup>) mit einer Opalschicht zu überziehen, deren Dicke im Bereich von 1 bis 100 µm liegt und die eine einheitliche optische Beschaffenheit haben. In Abbildung 23 kann man Photographien solcher Filme und die dazugehörigen UV-Spektren sehen, die unterschiedlichen Farben werden (entsprechend Gleichung 10) durch die Kristallisation verschieden großer Kolloide hervorgerufen.

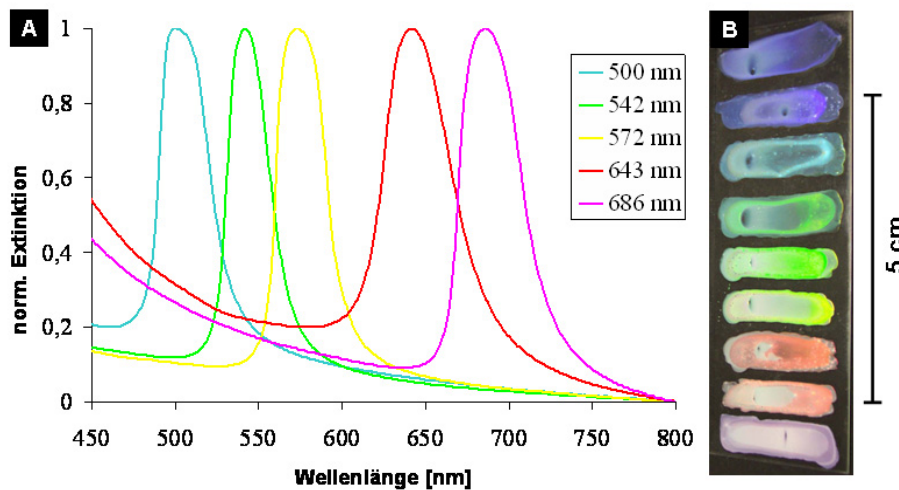


Abbildung 23: A) Extinktionsspektren von Polymer-Opalen mit verschiedenen Kugelgrößen und B) dazugehörige Photographien der Polymer-Opale.

Sieht man sich künstliche Opale unter dem Mikroskop an, so entdeckt man, dass sich einzelne Domänen bilden, die durch Risse voneinander getrennt werden. Diese Risse entstehen während des Trocknungsprozesses, da sich in den kolloidalen Dispersionen schon ab einem Feststoffgehalt von ca. 30 % eine kristalline Struktur ausbildet. Beim weiteren Eintrocknen kann der Volumenverlust des verdampfenden Lösungsmittels nur durch die Bildung dieser Risse ausgeglichen werden (siehe Abbildung 24).

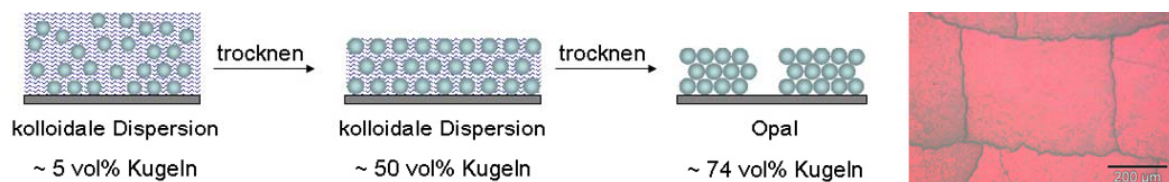


Abbildung 24: Schema zur Entstehung von Rissen in künstlichen Opalen und Aufnahme im Auflichtmikroskop, die Risse in einem PMMA-Opal zeigt.

Wenn der Film jedoch langsam getrocknet wird, ist es möglich, Kristallite mit einer Kantenlänge von mehreren 100 µm zu erzeugen.<sup>36,63,64,65</sup> Abgesehen von der Rissbildung haben die einzelnen Kristallite eine ähnliche Orientierung der Gitterebenen und die [111]-

Ebene ist parallel zum Substrat. Diese Probleme kann man durch Beschallen mit akustischen Signalen während der Kristallisation reduzieren.<sup>66</sup> Es ist jedoch auch möglich, rissfreie Opale zu kristallisieren, dazu benötigt man ein flüssiges Substrat, wie Gallium oder Quecksilber. Hier gleicht sich der Volumenschwund während der Kristallisation durch Nachfließen des Substrates aus, wodurch Risse vermieden werden (siehe Abbildung 25).<sup>67</sup>

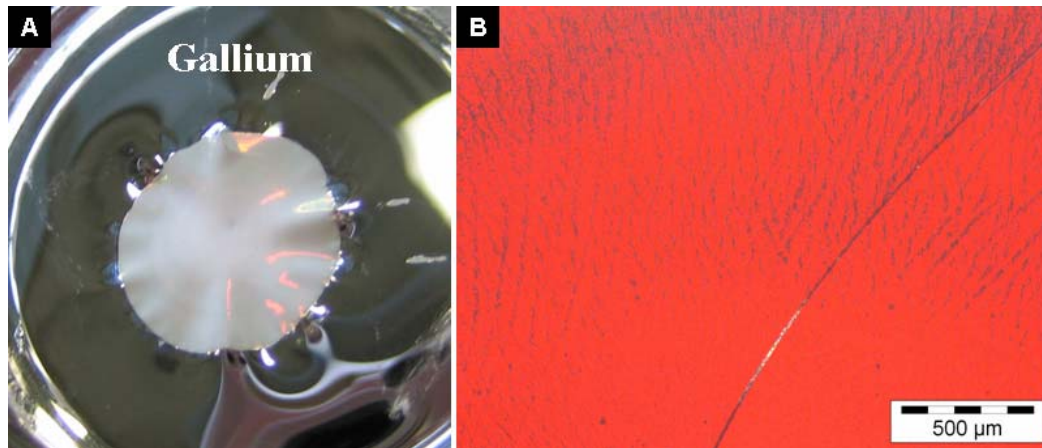


Abbildung 25: A) Kristallisation auf einem flüssigen Substrat, hier Gallium; B) Aufnahme im Aufrichtmikroskop eines „rissfreien“ Opals.

Die Herstellung von Opal-Filmen ist auch durch vertikale Kristallisation möglich. Die Kristallisation findet im sich vertikal bewegenden Meniskus statt, was es ermöglicht, homogene Filme mit einstellbarer Dicke zu erzeugen. Es gibt hierfür zwei Methoden zur Realisierung, man kann entweder durch Verdunstung des Dispersionsmittels den Flüssigkeitsstand langsam absenken (z. B. für  $\text{SiO}_2$ -Kolloiden in Ethanol),<sup>39,68</sup> oder man zieht ein Substrat mit kontrollierter Geschwindigkeit (ca. 100 nm/s) aus einer Dispersion.<sup>42,56</sup>

Ziehmaschinen haben sich vor allem bei Polymerkolloiden bewährt, die in Wasser (langsame Verdunstungsgeschwindigkeit) dispergiert sind, da Polymer und Wasser fast die gleiche Dichte haben, weshalb die Kolloide nur sehr langsam sedimentieren. Will man die Ziehmaschine für schnell sedimentierende Systeme anwenden (große Polymerkolloide oder  $\text{SiO}_2$ -Kolloide), ist es notwendig, der Sedimentation durch Rühren entgegenzuwirken. Dabei ist die Rührgeschwindigkeit mit großer Sorgfalt einzustellen: Rührt man zu langsam, sedimentieren die Kugeln, rührt man zu schnell, treten Turbulenzen an der Oberfläche auf, die die Kristallqualität verschlechtern. Bei geeigneter Wahl der Parameter erhält man mit diesen Methoden qualitativ hochwertige fcc-gepackte Opale (siehe



Abbildung 26). Sie besitzen hervorragende optische Eigenschaften über einen größeren Bereich (einige  $\text{mm}^2$ ), und zeigen starke Bragg-Reflexion.<sup>54</sup>

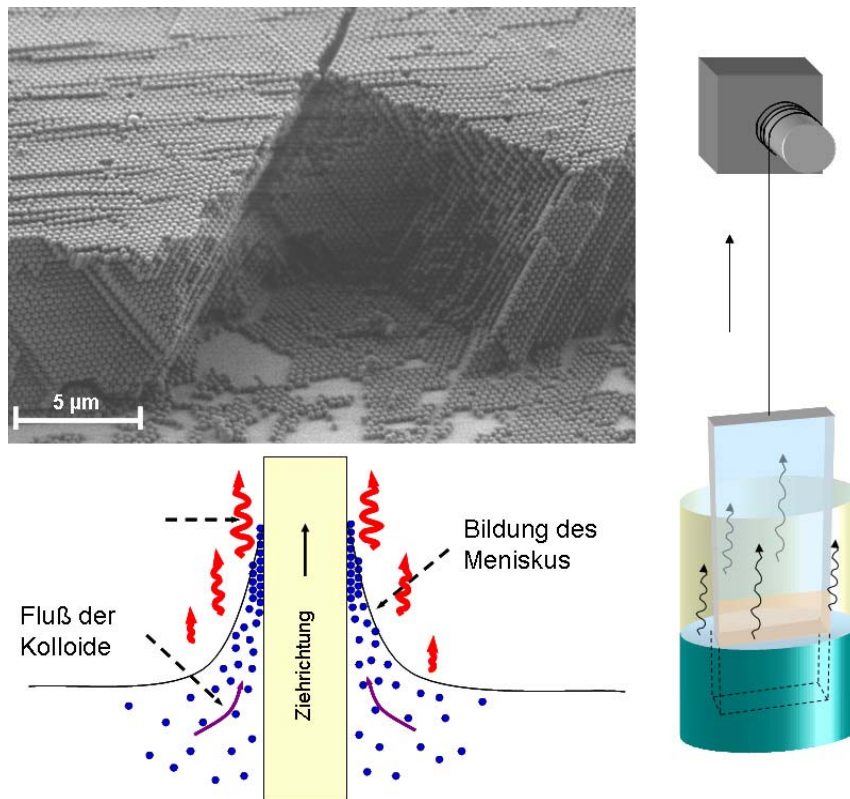


Abbildung 26: Schema zur Herstellung von Opalen mittels vertikaler Kristallisation im sich bewegenden Meniskus und SEM-Bild eines Opals, der auf diese Weise hergestellt wurde.

Zusätzlich wird durch die Kristallisation im sich bewegenden Meniskus auch ermöglicht, Mehrschichtopale herzustellen. Hier kann man zwischen den Schichten eine Varianz des Kolloiddurchmessers (siehe Abbildung 27A) oder des Kolloidmaterials erzeugen.<sup>42,54,56,68, 69</sup> Unterschiede in der Gitterkonstanten oder in den Materialeigenschaften der einzelnen Opalschichten können hier zur Überlagerung mehrerer Bandlücken entlang der Messrichtung führen. Sind die Kugelgrößen aufeinander abgestimmt, so können nahezu defektfreie Übergänge zwischen den einzelnen Schichten erreicht werden. Ist dies nicht der Fall, kristallisiert die zweite Schicht wie auf einer rauen Oberfläche und benötigt einige Kugellagen zur Ausheilung, bis wieder eine reine fcc-Ordnung auftritt. Des Weiteren ist es möglich, Kolloide mit verschiedenen Durchmessern zur gemeinsamen Kristallisation zu verwenden. Die kleineren Kugeln können sich in den Oktaeder- und Tetraederlücken der Opalstruktur der größeren Kugeln einlagern und so bimodale oder sogar trimodale Kolloidkristalle bilden (siehe Abbildung 27B).<sup>70</sup>



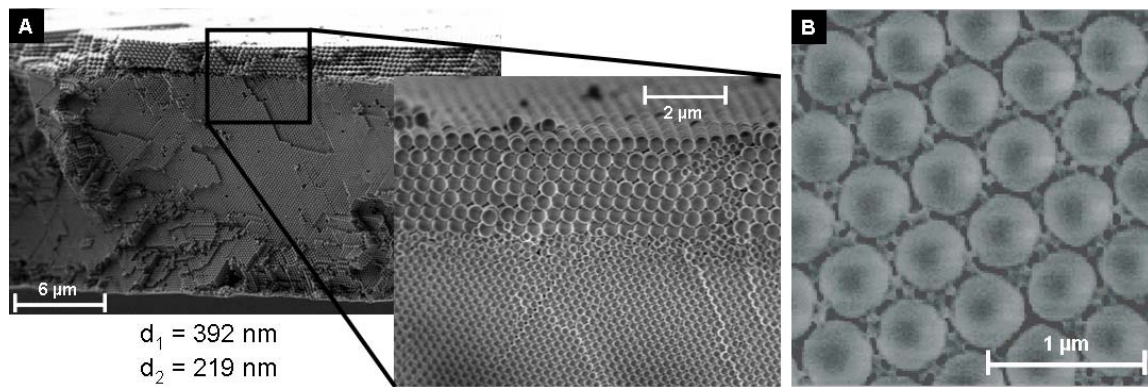


Abbildung 27: A) Mehrschichtopal aus PMMA Kolloiden mit 219 und 392 nm Durchmesser, die in zwei Stufen kristallisiert wurden;<sup>69</sup> B) Bimodaler Opal mit großen Polystyrol Kugeln und kleinen PMMA-Kugeln.<sup>70</sup>

Ein alternativer Weg für die Herstellung von homogenen opaleszierenden Filmen mit kontrollierter Dicke ist die Kristallisation in speziellen Zellen.<sup>71</sup> Wenn die Qualität des Opals nur eine untergeordnete Rolle spielt und man hauptsächlich am Farbeindruck interessiert ist, können hochkonzentrierte Kolloiddispersionen auch auf das Substrat gesprüht werden, was vor allem für poröse Materialien wie Papier gut geeignet ist.<sup>72</sup>

### 2.2.3 Replizierung: Herstellung von inversen Opalen

Man kann die physikalischen und chemischen Eigenschaften von photonischen Kristallen auf Opalbasis ändern, indem man die Substanz, aus der sie aufgebaut sind variiert. Bei der Wahl der monomeren Einheit der Kolloide ist man beschränkt, kann aber das Spektrum möglicher Substanzen stark erweitern, wenn man den Opal repliziert. In diesem Prozess werden die Kugelzwischenräume des Opals, der als Matrix dient, mit dem Material der Wahl gefüllt und der Wirtopal in einem weiteren Schritt entfernt. So erhält man einen inversen Opal bestehend aus der neuen Substanz. Es gibt verschiedene Methoden für das Ausfüllen der Kugelzwischenräume, wie z. B. chemische Dampfabscheidung (CVD)<sup>73,74,75</sup> oder Sol-Gel-Verfahren,<sup>76,77,78</sup> die einen Zugang zu einer Vielzahl von Materialien erlauben. Ein weiterer Vorteil liegt in der Struktur des inversen Opals selbst: Wegen des zu hohen notwendigen Brechungsindexkontrastes ist eine vollständige photonische Bandlücke mit künstlichen Opalen direkt nicht möglich. Theoretische Berechnungen zeigen, dass selbst bei hohem Brechungsindexkontrast noch Bänder überlappen. Günstigere Resultate liefert eine Diamantgitterstruktur, die aus zwei ineinander geschobenen kubisch dichtesten Kugelpackungen besteht. Bei ihr wird ab einem Brechungsindexkontrast von 2,0 eine vollständige Bandlücke vorausgesagt,<sup>79</sup> doch ist sie experimentell nur schwer zugänglich,

da sie nicht durch Selbstorganisation gebildet werden kann.<sup>80</sup> Aber auch für den inversen Opal sagen Simulationen eine vollständige photonische Bandlücke für höhere Ordnungen voraus,<sup>4</sup> und zwar ab einem Brechungsindexkontrast von 2,8. Dies kann über zwei Stufen – Selbstorganisation des Opals und Invertierung, bei der die räumliche Anordnung der hoch- und niedrigbrechenden Materialien vertauscht wird – noch relativ einfach erreicht werden. Für SiO<sub>2</sub>-Kolloidkristalle konnte durch Inversion mit Silizium bereits eine vollständige Bandlücke im nahen Infrarotbereich erzeugt werden (siehe Abbildung 28A).<sup>74</sup> Eine vollständige Bandlücke im sichtbaren Bereich konnte bislang jedoch nur simuliert werden,<sup>4</sup> da es in diesem Bereich keine transparenten hochbrechenden Materialien gibt.

Kann keine vollständige photonische Bandlücke erreicht werden, liefert ein hoher Brechungsindexkontrast aber immer noch eine starke Reflexion entlang der Bandlücke, resultierend in intensiven Reflexionsfarben. Im sichtbaren Bereich werden vor allem TiO<sub>2</sub> ( $n = 2,8$  bei 600 nm, für die Rutilstruktur)<sup>81, 82, 83</sup> und SnS<sub>2</sub> ( $n = 3,2$  bei 600 nm) zur Invertierung verwendet (siehe Abbildung 28B, C), da sie als massive Materialien einen hohen Brechungsindex aufweisen.

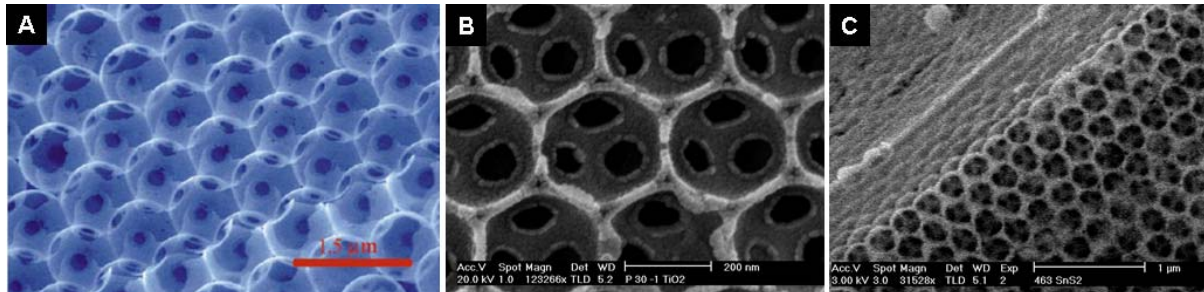


Abbildung 28: SEM-Bilder der [111]-Ebene von inversen Opalen aus verschiedenen Materialien: A) Silizium,<sup>74</sup> B) TiO<sub>2</sub><sup>46</sup> und C) SnS<sub>2</sub>.<sup>37</sup>

Eine wichtige Rolle neben dem Brechungsindex spielt beim inversen Opal auch der Füllfaktor, welcher den effektiven Brechungsindex der Struktur entscheidend beeinflusst. Es ist hierbei wichtig, eine Methode zu finden, die es erlaubt, das Opal-Templat komplett zu füllen, ohne es zu beschädigen. Anschließend müssen die einzelnen Kugeln entfernt werden, ohne die Replika wieder zu zerstören. Inverse Opale aus TiO<sub>2</sub> werden meist über Sol-Gel-Infiltration hergestellt. Für die Invertierung mit Silizium oder SnS<sub>2</sub> wird normalerweise ein CVD-Prozess benutzt. In beiden Fällen wird nicht der maximale Füllgrad erreicht. Die Methode der anschließenden Opal-Templat Entfernung hängt vom Material der Kolloide ab: SiO<sub>2</sub> kann mit HF weggeätzt werden, Polymere können entweder

mit organischen Lösemitteln gelöst, durch Erhitzen pyrolysiert oder im Sauerstoffplasma entfernt werden.

In Abbildung 28 sind SEM-Bilder von invertierten Opalen zu sehen. Die Stellen, an denen sich die Polymer- bzw.  $\text{SiO}_2$ -Kugeln befanden, sind jetzt leer. Weiterhin sind in den Hohlräumen die ehemaligen Berührungspunkte mit den Kugeln der nächsten Lage zu sehen. Wenn man sich die Strukturen unter dem Elektronenmikroskop ansieht (siehe Abbildung 28B), kann man erkennen, dass sie makroporös sind. Dies lässt sich durch die Herstellung des  $\text{TiO}_2$  im Sol-Gel-Prozess erklären. Das Sol besteht zu großen Teilen aus Lösungsmittel, welches genauso wie die reaktiven Gruppen, die während der Reaktion abgespalten werden, Platz in Anspruch nimmt. Bei der Aushärtung des Materials verdampfen das Lösungsmittel und die abgespaltenen Gruppen, so dass viele kleine Luftlöcher in der Replika entstehen. Dies führt einerseits zwar zu einem niedrigeren effektiven Brechungsindex, doch die resultierende große Oberfläche findet andere Anwendungen, so werden z. B. inverse Opale aus Metalloxiden für Katalysen verwendet.<sup>84,85,86</sup>

## 2.3 Lithographie

Lithographie setzt sich aus den altgriechischen Wörtern lithos = Stein und graphein = schreiben zusammen, bedeutet also Steinzeichnung. Es ist eine alte Vervielfältigungstechnik, bei der eine in Stein gravierte Zeichnung gedruckt werden konnte. Die heutzutage verwendete Photolithographie beruht noch auf dem gleichen Prinzip, hier werden aber mittels Belichtung Muster auf Materialien aufgebracht. Sie findet in der Drucktechnik und der Halbleitertechnik Anwendung. Bei der Lithographie gibt es grundlegende Verfahren, die sich unterscheiden hinsichtlich:

- Der Wellenlänge des verwendeten Lichts
- Des Abstandes bzw. Kontaktes zwischen Photomaske und Photolack
- Der Geometrie des Lichteinfalls

In dieser Arbeit werden UV-Lithographie und Zwei-Photonen-Lithographie verwendet. Diese beiden Verfahren werden in den nächsten Kapiteln näher erläutert.

### 2.3.1 UV-Lithographie

In der Halbleitertechnologie und anderen verwandten Bereichen, wie der Mikrosystemtechnik, werden mittels Photolithographie Strukturinformationen von einer Photomaske in einen Photolack übertragen. Der Photolack selbst wird zuvor durch Spin-Coating oder andere geeignete Methoden auf ein Substrat aufgebracht (siehe Abbildung 29). Bei der Bestrahlung des Photolacks können zwei unterschiedliche Effekte eintreten. Verwendet man einen epoxidbasierenden Photolack, so polymerisieren die Epoxidgruppen in den bestrahlten Bereichen, welche dadurch unlöslich für den Entwickler werden (man erhält das Negativ). Im Gegensatz dazu können bei festen Polymerphotolacken durch Bestrahlung die Polymerketten aufgebrochen werden, was dazu führt, dass diese Bereiche für den Entwickler löslich werden (man erhält das Positiv).

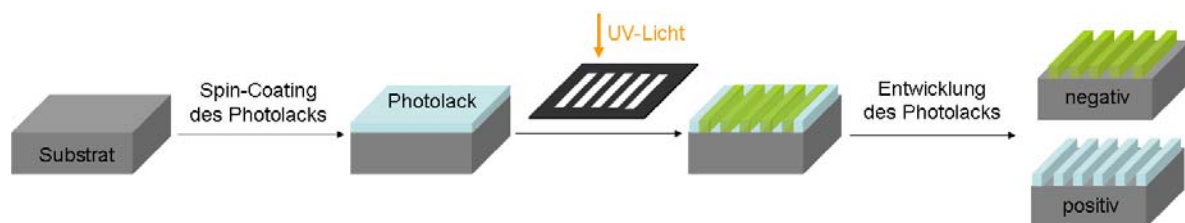


Abbildung 29: Schema für die Strukturierung von Photolacken mittels UV-Lithographie.

Nach der Entwicklung des latenten Bildes kann die Strukturinformation in eine darunterliegende Schicht übertragen werden. Der Photolack wird danach wieder entfernt. Für die Strukturübertragung gibt es zwei Möglichkeiten, nämlich:

- Die additive Methode, bei der Material in den Bereichen deponiert wird, in denen beim Entwickeln der Photolack entfernt wurde (siehe Abbildung 30A).
- Die subtraktive Methode, bei der Material z. B. durch Ätzen in den Bereichen entfernt wird, in denen beim Entwickeln der Photolack entfernt wurde (siehe Abbildung 30B).

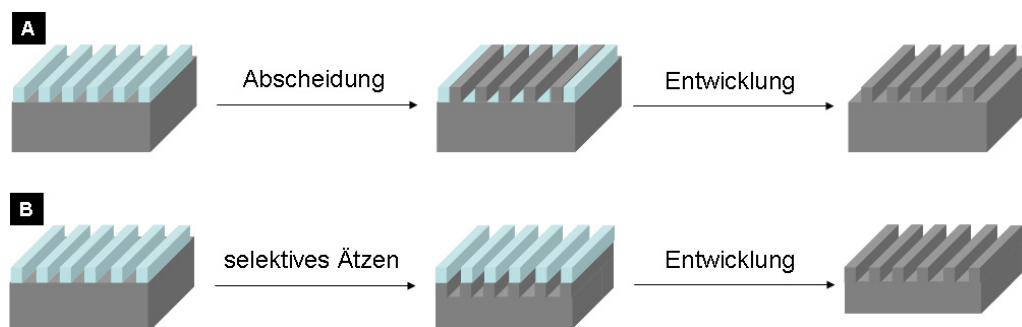


Abbildung 30: A) Schema der additiven UV-Lithographie; B) Schema der subtraktiven UV-Lithographie.

Die subtraktiven Methoden überwiegen besonders in der reinen Halbleitertechnologie, während additive Methoden in der Mikrosystemtechnik von größerer Bedeutung sind. Das Wiederholen dieser Prozessabfolge mit mehreren aufeinander folgenden Schichten und einer genauen Justierung der einzelnen Muster zueinander ist eine Schlüsseltechnik bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen. Die Weiterentwicklung der Photolithographie bzw. ihre Ablösung durch neuere Verfahren sind mit entscheidend dafür, wie die Entwicklung der Mikroprozessortechnologie in Zukunft voranschreitet.

### 2.3.1.1 Photolacke

Bei der optischen Lithographie wird die Struktur einer Photomaske mittels Schattenwurf oder Projektion in einen lichtempfindlichen Photolack übertragen. Die Weiterentwicklung von lithographischen Methoden ist eng mit der Weiterentwicklung von Photolacken verbunden. Das Auflösungsvermögen wird im Wesentlichen über die Beugungslimitierung der verwendeten Lichtwellenlänge ( $\lambda/2$ ) bestimmt. In der Regel werden Quecksilberlampen mit 365 nm (I-Linie), KrF-Excimerlaser mit 248 nm oder ArF-Excimerlaser mit 193 nm Wellenlänge verwendet. Damit lassen sich mit der entsprechenden Optik aus Quarz oder Calciumfluorid Linienbreiten von unter 100 nm (KrF) erzeugen. Durch spezielle Techniken (z. B. Phasenmasken) lassen sich aber auch deutlich kleinere Strukturbreiten herstellen (65 nm mit der 193-nm-Linie eines ArF-Excimerlasers).

Daran muss sich die Zusammensetzung der Photolacke anpassen, sowohl der Hauptbestandteil, der von einem Monomer bzw. Polymer gebildet wird, als auch vor allem das lichtempfindliche System. Dieses lichtempfindliche System besteht aus einer oder mehreren Substanzen, die als Initiator für die lichtinduzierte Umsetzung dienen. Wichtig hierbei ist eine Überschneidung der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts und des Absorptionsbereiches des lichtempfindlichen Systems. Die verwendeten Photolacke für diese Anwendungen basieren auf dem Gebrauch von Photosäuregeneratoren (siehe Kapitel 2.3.1.2) als lichtempfindliches System. Eines der ersten Experimente, bei dem Gebrauch von dieser Methode gemachten wurde, ist in Abbildung 31 skizziert.<sup>87</sup>

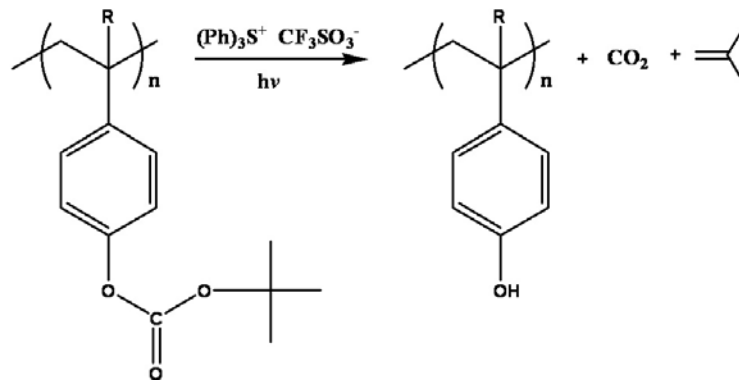


Abbildung 31: Säurekatalysierte Esterspaltung und Decarboxylierung der *t*-Butoxycarbonyl-Gruppe.

Der verwendete Photolack besteht aus einer Lösung, die Poly(4-*t*-butoxycarbonyloxystyrol) und ein Sulfoniumsalz als Photosäuregenerator enthält. Die Photolacklösung wird auf einen Siliziumträger aufgeschleudert, so dass man einen trockenen Film erhält. Während der Photolyse entsteht in den bestrahlten Bereichen aus dem Photosäuregenerator Trifluormethansulfonsäure. Anschließendes Erhitzen bewirkt eine säurekatalysierte Entblockung der *t*-Butoxycarbonyl-Gruppe und liefert Poly(4-hydroxystyrol), Kohlenstoffdioxid und Isobuten. Der Photolack kann dann in einer wässrigen Base entwickelt werden, in der sich das Poly(4-hydroxystyrol) vorzugsweise löst. Auf dem Träger bleibt der nicht bestrahlte Photolack zurück, in dem jetzt ein positives Bild der Maske erzeugt wurde. Weil der Entblockungsprozess katalytisch funktioniert, müssen nur sehr kleine Mengen der Säure freigesetzt werden. Somit haben solche Systeme eine sehr hohe Photosensitivität.

### 2.3.1.2 Photosäuregeneratoren (PAG)

Photosäuregeneratoren sind Verbindungen, die Säure freisetzen, wenn sie mit Licht (eines bestimmten Wellenlängenbereiches) bestrahlt werden. Die entstehende Säure kann sowohl eine Lewis-Säure als auch eine Brönsted-Säure sein. Obwohl die Existenz mancher Substanzen, die heute als Photosäuregeneratoren Einsatz finden (z. B. Oniumsalze), schon fast ein Jahrhundert bekannt ist, sind viele Jahre vergangen, bevor ihre Nützlichkeit realisiert wurde. Heute kann man aus einer großen Anzahl kommerziell erhältlicher Photosäuregeneratoren auswählen, da es viele Anwendungen für sie gibt. Die Photosäuregeneratoren können hierbei in ionische und nichtionische Verbindungen eingeteilt werden.

Die Gruppe der ionischen Photosäuregeneratoren besteht aus verschiedenen Oniumsalzen wie Aryldiazonium-, Diaryliodonium-, Triarylsulfonium- und Triarylphosphonium-Salzen, deren Gegenionen Metallhalogenidkomplexe wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  und  $\text{PF}_6^-$  sind. Werden Oniumsalze im Wellenlängenbereich von 200 - 300 nm bestrahlt, findet eine Photolyse statt und eine protische Säure wird gebildet. Der Mechanismus für die Photolyse ist im Detail erforscht worden (siehe Abbildung 32).<sup>88,89</sup> Ionische PAG sind thermisch stabil und können strukturell modifiziert werden, um ihren spektralen Absorptionsbereich zu ändern. Ein beträchtlicher Nachteil ist ihre beschränkte Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln.

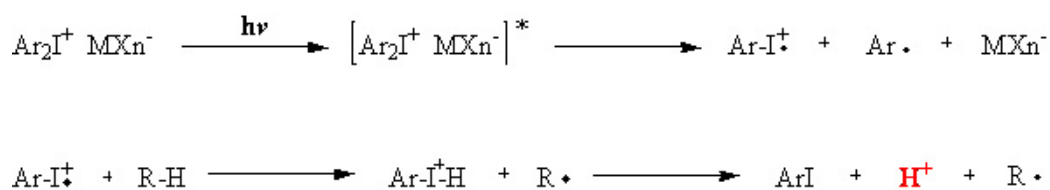


Abbildung 32: Photozersetzungsmechanismus von Diaryliodoniumsalzen.

Die verschiedenen photoinitiiierenden Eigenschaften dieser Verbindungen können entweder dem kationischen oder dem anionischen Teil der Strukturen zugeordnet werden. Das Kation ist die lichtabsorbierende Komponente und seine Struktur bestimmt die UV-Absorptionscharakteristika, die Photosensitivität (Quantenausbeute), die mögliche Photosensibilisierung und die thermische Stabilität. Die thermische Stabilität hat eine direkte Verbindung zu der Latenzzeit des Photoinitiators und bestimmt, ob er in einer praktischen Anwendung eingebaut werden kann. Das Anion und seine Stabilität hingegen bestimmen die Stärke der Säure, die bei der Photolyse entsteht, und die korrespondierende Initiierungseffizienz. Das Anion beeinflusst auch den Charakter des sich fortpflanzenden Ionenpaares und hat damit direkten Einfluss auf die Polymerisationskinetik sowie auf Abbruchreaktionen durch Anionen-Dissoziations-Reaktionen.<sup>90</sup>

In der Literatur werden viele Systeme beschrieben, die sich mit der photoinduzierten Freisetzung von Säuren aus nichtionischen Verbindungen beschäftigen. Man unterscheidet sie anhand der Säureklasse der entstehenden Säure. Nichtionische Photosäuregeneratoren, die Sulfonsäure freisetzen, wenn sie bestrahlt werden, schließen 2-Nitrobenzylsulfonsäureester, Iminosulfonate, 1-Oxo-2-diazonaphthoquinon-4-sulfonat-Derivate, N-Hydroxyimidsulfonate sowie Tri(methansulfonyloxy)-benzol und seine Homologen ein. O-Nitrobenzylester von Carbonsäuren und 1-Oxo-2-diazonaphthoquinon-



5-arylsulfonat-Derivate produzieren bei Bestrahlung Carbonsäuren. Auf ähnliche Weise setzen Triarylphosphat-Derivate bei Bestrahlung Phosphorsäure frei. Im Vergleich zu den ionischen PAGs sind nichtionische PAGs in einem viel breiteren Feld von Lösemitteln und Polymerfilmen löslich. Ihr Nachteil ist die im Vergleich geringe thermische Stabilität, diese kann aber durch strukturelle Modifikationen verbessert werden.

Ein Beispiel für den Mechanismus ist in Abbildung 33 an Hand einer mit 2-Nitrobenzyl geschützten Carbonsäure dargestellt.<sup>91</sup> Die photochemische Entschützung von 2-Nitrobenzylestern wird wahrscheinlich über die Aufnahme eines benzylichen Wasserstoffatoms von einem Sauerstoffatom aus der Nitrogruppe eingeleitet. Darauf folgt eine Umorientierung und durch Abspaltung wird die ursprüngliche Carbonsäure gebildet. Nebenprodukte sind ein Nitrosoaldehyd oder ein Keton.

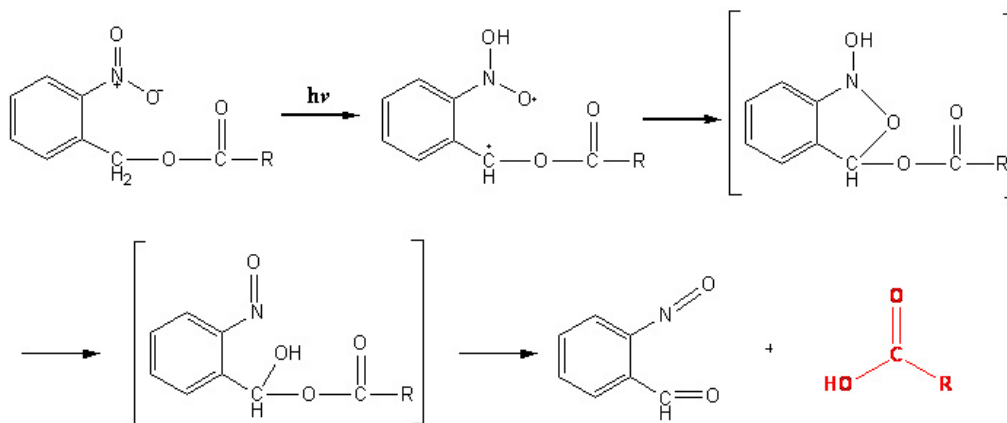


Abbildung 33: Photozersetzung von 2-Nitrobenzylestern.

Bestimmte Sulfonsäureester von N-Hydroxyimiden und N-Hydroxyamiden sind bekannt dafür, bei UV-Bestrahlung Sulfonsäure zu formen (siehe Abbildung 34).<sup>92,93</sup>

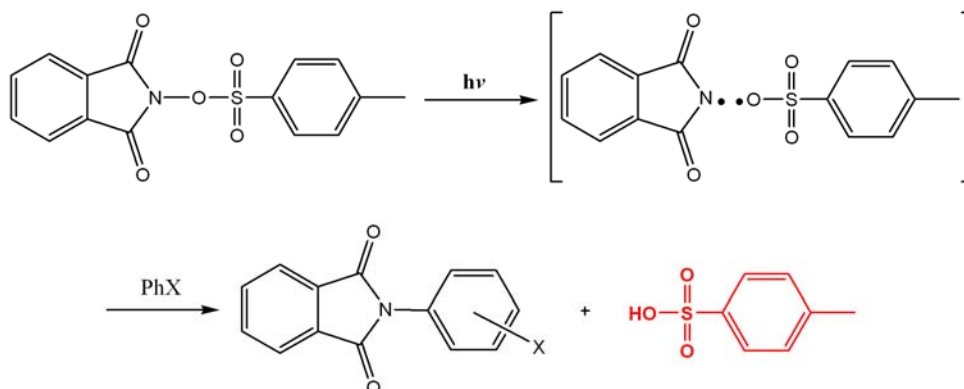


Abbildung 34: Photoreaktion von N-Hydroxyphthalimid-p-toluolsulfonat.

Photosäuregeneratoren haben die Entwicklung mehrerer neuer, kommerziell wichtiger Technologien ermöglicht. Ihre Nutzung hat ein komplett neues Feld der photoinduzierten kationischen Polymerisation mit wichtigen Anwendungen im Bereich von Beschichtungen, Klebstoffen und Tinten eröffnet.<sup>94</sup> Die Anwendung in Photolacken in der mikroelektronischen Industrie wurde bereits in Kapitel 2.3.1.1 angesprochen.<sup>95,96</sup> Weitere Anwendungsgebiete sind die Vernetzung und der Abbau von Polymeren sowie die Umwandlung von funktionellen Gruppen in der Polymerkette.

Für Anwendungen, bei denen man durch Lichtbestrahlung nicht Säure, sondern Base freisetzen will, kann man Photobasegeneratoren verwenden, die vom Prinzip her ähnlich funktionieren. Sie werden im Vergleich zu Photosäuregeneratoren jedoch relativ selten verwendet. Es handelt sich bei ihnen um Kobaltkomplexe, O-Acyloxime und Benzyloxycarbonyl-Derivate. Bei der photochemischen Umwandlung produzieren diese Verbindungen Amine. Auch für Photobasegeneratoren gibt es wichtige Anwendungen, wie die photoinduzierte Transformation von Polymeren oder das Aushärten von Epoxidlacken.<sup>97</sup>

### 2.3.2 Zwei-Photonen-Lithographie

Die Zwei-Photonen-Lithographie liefert die Möglichkeit, über Photoaktivierung chemische und physikalische Prozesse mit einer hohen räumlichen Auflösung in allen drei Dimensionen mittels eines stark fokussierten Laserstrahls auszulösen. Daraus haben sich mehrere wichtige Anwendungen entwickelt, wie etwa 3D Fluoreszenzdarstellung,<sup>98</sup> neue Ansätze für die 3D Datenspeicherung<sup>30,99,100</sup> und die in dieser Arbeit verwendete 3D lithographische Mikrofabrikation (siehe Abbildung 35).<sup>27,32,33,101,102,103,104,105,106</sup>

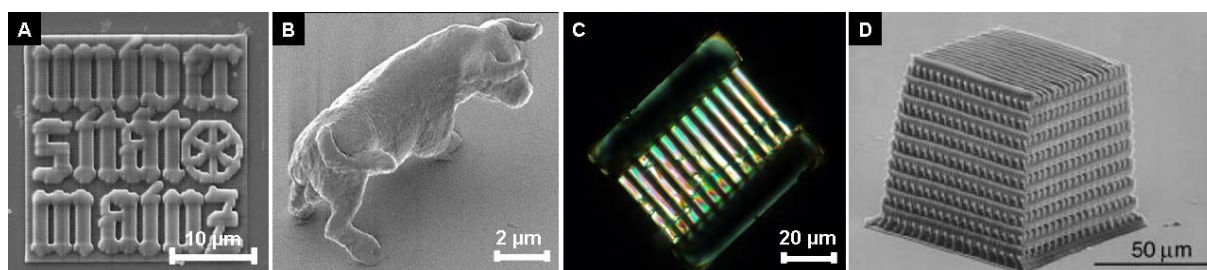


Abbildung 35: Aufnahmen von 3D Strukturen, die über Zwei-Photonen-Lithographie hergestellt wurden: A) Logo der Universität Mainz; B) Mikrobulle;<sup>105</sup> C) Mit Flüssigkristallen gefülltes Mikrogitter;<sup>104</sup> D) Photonischer Kristall.<sup>106</sup>

Die Zwei-Photonen-Lithographie basiert auf dem Konzept, dass bei hoher IR-Bestrahlungsintensität Elektronenübergänge stattfinden, die auf der simultanen Absorption von zwei IR-Photonen beruhen (jedes Photon liefert die Hälfte der Anregungsenergie), aber normalerweise durch Absorption von einem UV-Photon hervorgerufen werden (siehe Abbildung 36).<sup>107</sup> Die Wahrscheinlichkeit der Zwei-Photonen-Absorption bei diesem Prozess hängt quadratisch von der Bestrahlungsintensität ab, wodurch eine hohe räumliche Auflösung ermöglicht wird. Nimmt man einen stark fokussierten Laserstrahl, ist es möglich, die Bestrahlungsintensität so zu wählen, dass nur in der Nähe des Fokus die Intensität hoch genug ist, dass nennenswerte Zwei-Photonen-Absorption stattfindet. Damit sind auch alle darauf folgenden Prozesse, wie Fluoreszenz (siehe Abbildung 36) oder photoinduzierte chemische Reaktionen, auf dieses vorgegebene kleine Volumen beschränkt.

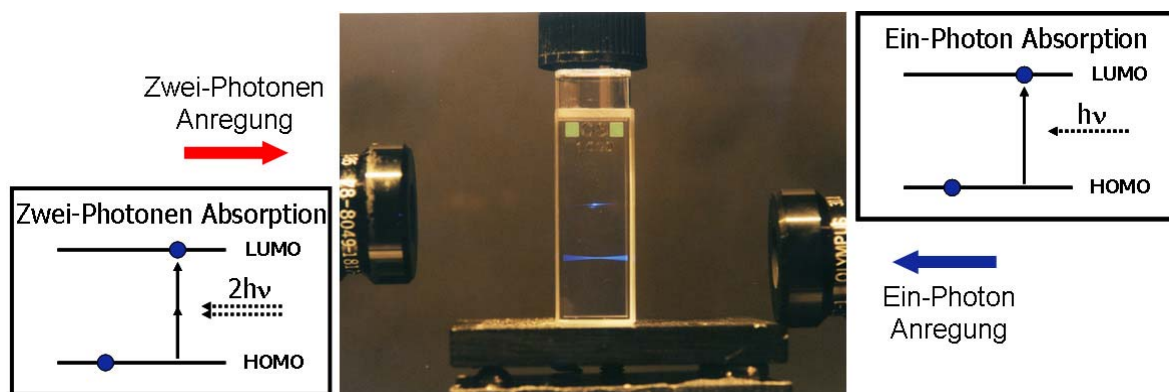


Abbildung 36: Gegenüberstellung von Ein-Photon- und Zwei-Photonen-Anregung: Man sieht in der Photographie, dass bei dem Prozess der Zwei-Photonen-Absorption die Anregung eines in THF gelösten Fluoreszenzfarbstoffes nicht kontinuierlich, sondern nur im Fokus des Anregungsstrahls stattfindet.

Die Vorteile der Zwei-Photonen-Lithographie liegen nicht nur in der Möglichkeit, Strukturen zu erzeugen, die über Ein-Photon-Lithographie schwer oder gar nicht hergestellt werden können, sie weist auch noch eine sehr hohe räumliche Auflösung auf, die die anderer 3D Mikrofabrikationstechniken übertrifft. Ein Schema, wie hierbei Strukturen erzeugt werden, ist in Abbildung 37 dargestellt.

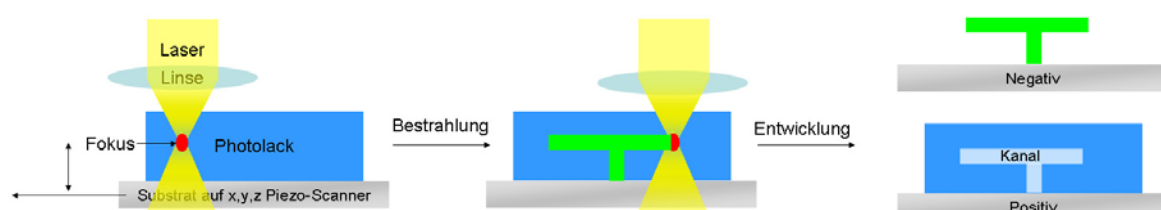


Abbildung 37: Schema zur Erzeugung von positiven und negativen Strukturen mit Zwei-Photonen-Lithographie.

### 2.3.2.1 Photolacke

Der Mechanismus des lithographischen Prozesses läuft analog zur UV-Lithographie entweder über ein Vernetzen bzw. Polymerisieren des verwendeten Photolackes (Negativ) oder über eine Polaritätsänderung (Positiv). Diese beiden chemischen Reaktionen führen zu einer Änderung der Löslichkeit des Photolackes im Entwickler, die dann zu einem negativen bzw. positiven Abbild des bestrahlten Volumens führen. Hieraus ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Strukturierung. Will man freistehende Gerüste oder Cantilever herstellen, verwendet man einen Photolack für negative Abbildungen. Wählt man jedoch einen Photolack für positive Abbildungen, kann man relativ einfach Mikrokanalstrukturen erzeugen. Um jedoch diese Vorteile nutzen zu können, muss auf Details geachtet werden: Negativen Abbildungen müssen z. B. mit dem Substrat verbunden sein, damit sie beim Entwickeln nicht verloren gehen, andererseits müssen Kanalstrukturen im positiven Abbild Öffnungen haben, damit ein Zugang für den Entwickler vorhanden ist.

Genauso wie bei der UV-Lithographie besteht ein Photolack für die Zwei-Photonen-Lithographie auch aus Monomeren bzw. Polymeren und einem lichtempfindlichen Initiatorsystem. Das Initiatorsystem muss aber an die Zwei-Photonen Lithographie angepasst werden. Der Schwerpunkt liegt nicht mehr auf der Anregung durch ein UV-Photon im Wellenlängenbereich 200 - 400 nm, sondern auf der Anregung durch zwei IR-Photonen im Bereich 600 - 800 nm. Die herkömmlich verwendeten Photosäuregeneratoren sind hierzu nicht in der Lage. Eine mögliche Lösung ist die Zugabe eines Zwei-Photonen-Farbstoffes und Energieübertrag von diesem auf den Photosäuregenerator.<sup>108</sup> Eine elegantere Alternative ist, die Synthese von speziellen Photosäuregeneratoren für Zwei-Photonen-Absorption.<sup>30,106</sup>

## 2.4 Funktionalisierung durch gezielte Herstellung von Defekten

Die einzigartige Eigenschaft von photonischen Kristallen, die Ausbreitungsrichtung von Licht auf kleinstem Raum zu beeinflussen, öffnet den Weg zu möglichen Anwendungen, die von einem einfachen optischen Schalter bis hin zum optischen Computer gehen. Dabei wird Licht nicht nur an der Oberfläche des photonischen Kristalls reflektiert, sondern auch

in seinem Inneren geleitet. Will man sich diese Eigenschaft zunutze machen, ist es notwendig, den photonischen Kristall so zu modifizieren, dass man im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich die Ausbreitung der Photonen gezielt manipulieren kann. Hierzu werden Methoden zur Einbringung von speziellen Defektstrukturen in den Kristall benötigt, da durch Defekte innerhalb der Periodizität des Kristallgitters Zustände innerhalb der Bandlücke des photonischen Kristalls erzeugt werden können.

Die Ausbreitung von Photonen in einem photonischen Kristall kann analog zur Bewegung von Elektronen im Halbleiter betrachtet werden. So wie die Dotierung von Halbleiter Voraussetzung zur Herstellung von Dioden ist, so ist die kontrollierte Einbringung von Defekten Voraussetzung für die Lokalisierung und die Leitung von Photonen im photonischen Kristall. Elektromagnetische Strahlung kann sich entlang dieser Defekte ausbreiten, und es besteht somit die Möglichkeit, photonische Kristalle als Wellenleiter zu verwenden.<sup>29</sup> Dies ist von entscheidender Bedeutung im Bereich der Informationstechnologie, die heute noch hauptsächlich auf der Verarbeitung von Elektronen basiert. Die Verwendung von Photonen würde jedoch zu einer enormen Beschleunigung der Informationsverarbeitung führen.

#### **2.4.1 Defekte in 1D, 2D und 3D photonischen Kristallen**

Die Einbringung von Defekten in photonischen Kristallen, die über „top-down“-Methoden hergestellt werden, ist relativ einfach und kann meistens gleichzeitig mit der Herstellung der umgebenden Matrix durchgeführt werden. Bei 1D und 2D photonischen Kristallen erfolgt die Herstellung meistens über computergesteuerte lithographische Methoden. Eine Struktur mit Defekten lässt sich mit einfachen Programmen realisieren. Die Herausforderung besteht in der Vorhersage der Auswirkung der Defektstruktur auf die photonische Bandlücke durch Berechnungen basierend auf theoretischen Modellen (siehe Abbildung 38). Im 2D photonischen Kristall kann man Lichtleitung um Krümmungen bzw. Ecken innerhalb weniger Mikrometer ermöglichen (siehe Abbildung 38C). Dabei werden die Grenzen von Glasfasern bei weitem übertroffen, da diese eine stark eingeschränkte Flexibilität haben.

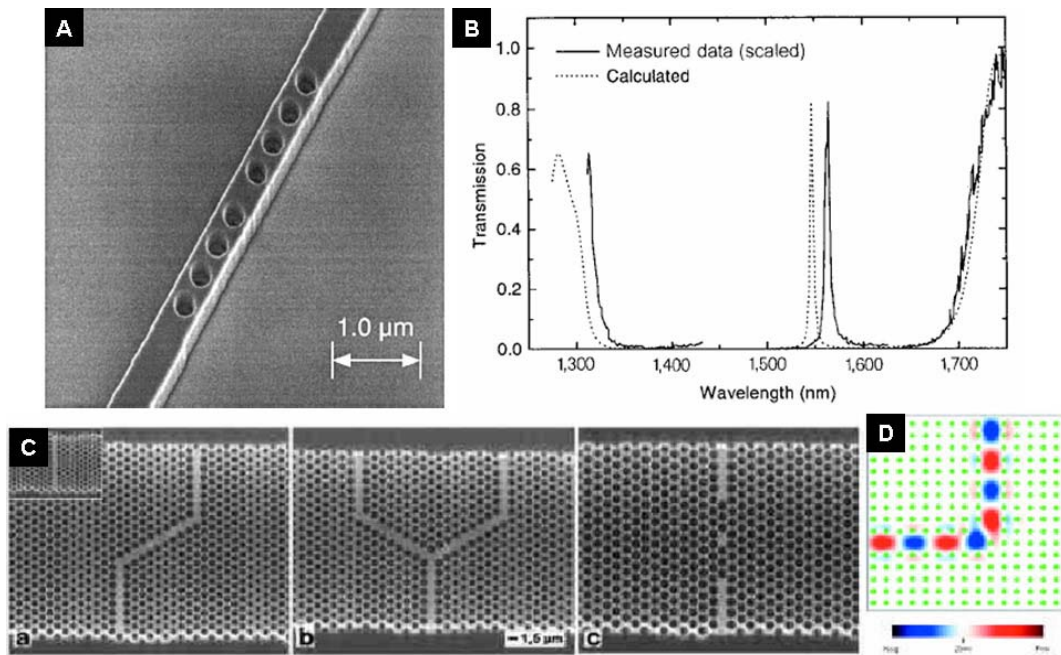


Abbildung 38: A) Defekt in einem 1D photonischen Kristall, die fehlende Pore führt zu einer Defektmode innerhalb der Bandlücke; B) Dazugehöriges Transmissionsspektrum mit Bandlücke bei 1550 nm;<sup>109</sup> C) 2D Wellenleiterstrukturen in zylindrischen Hohlräumen in Silizium;<sup>21</sup> D) Simulierte Intensitätsverteilung einer Wellenleitermode in einem 2D photonischen Kristall.<sup>110</sup>

Dagegen ist die Einbringung von Defekten in 3D „top-down“ photonische Kristalle schwieriger zu bewerkstelligen, trotzdem lässt sie sich aber auch oft in die Herstellungsprozesse der photonischen-Kristall-Matrix integrieren. Mögliche Defekte reichen von einfachen Punktdefekten<sup>111</sup> bis hin zu Wellenleiterstrukturen. Diese lassen sich zum Beispiel bei der Woodpile-Struktur (siehe Abbildung 39A)<sup>25</sup> und ähnlichen Strukturen (siehe Abbildung 39B),<sup>112</sup> die durch schichtweise UV-Lithographie hergestellt werden, einführen. Auch Prozesse, die Zwei-Photonen-Polymerisation zur Erzeugung des 3D photonischen Kristalls nutzen, lassen sich leicht modifizieren, so dass beliebige Defekte erzeugt werden können.<sup>113</sup> Als Beispiel sei die Erzeugung von Spiralen in einem Photolack angeführt (siehe Abbildung 39C).<sup>114</sup> Verwendet man aber holographische Lithographie, so ist es schwer, Defekte direkt mit in die Struktur einzuschreiben. Es ist jedoch möglich, diese in einem zweiten Schritt mit Zwei-Photonen-Polymerisation zu erzeugen (siehe Abbildung 39D).<sup>115</sup> Die Erzeugung von gezielten Defekten in Opalen, die durch Selbstorganisationsprozesse hergestellt werden, ist wesentlich schwieriger und wird im folgenden Kapitel behandelt.

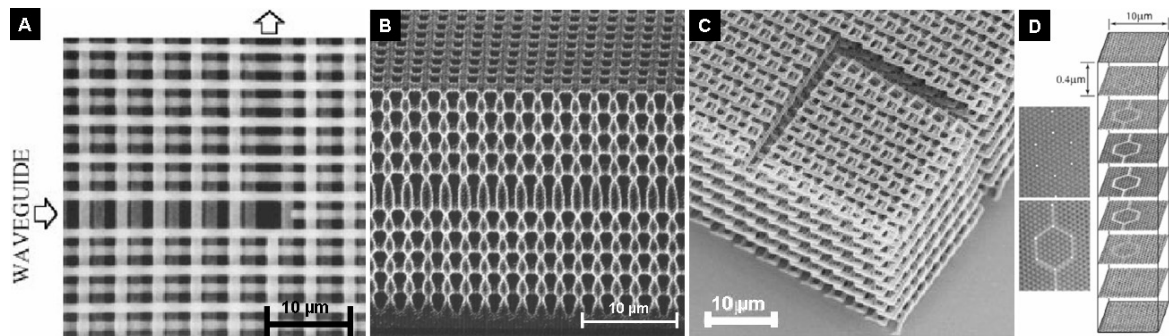


Abbildung 39: Defekte in 3D photonischen Kristallen: A) SEM-Aufnahme einer Woodpile-Struktur mit Wellenleiter;<sup>25</sup> B) SEM-Aufnahme einer Bruchkante eines 3D photonischen Kristalls, die eine Defektschicht zeigt;<sup>112</sup> C) SEM-Aufnahme von Wellenleitern in einem photonischen Kristall aus Spiralen;<sup>114</sup> D) Aufnahmen eines konfokalen Mikroskops, die einen 3D photonischen Kristall mit eingebetteter Wellenleiterstruktur zeigen.<sup>115</sup>

## 2.4.2 Defekte in künstlichen Opalen

Künstliche Opale enthalten ungewollte Defekte wie Risse oder Fehlstellen, die während der Bildung des Kristalls entstehen und nicht vollständig unterdrückt werden können.<sup>44,116,117,118</sup> Neben diesen unerwünschten Defekten ist die Erzeugung von gezielten Defekten in selbstorganisierten 3D photonischen Kristallen eine neue Entwicklung. In den letzten Jahren wurden immer wieder erstaunliche Fortschritte bei der Strukturierung von photonischen Kristallen auf der Basis von Opalen gemacht. Man unterscheidet hierbei zwischen drei Arten der Strukturierung, auf die im Folgenden eingegangen werden soll:

- Präkristalline Strukturierung, bedingt durch die Kristallisationsbedingungen
- Direkte Strukturierung des Opals über lithographische Techniken
- Strukturierung des Opals über ein Füllmaterial

### 2.4.2.1 Präkristalline Strukturierung

Die präkristalline Strukturierung nutzt Randbedingungen der Kristallisation, um Einfluss auf die entstehende Struktur zu nehmen. Verwendet man hochkonzentrierte Kolloiddispersionen, können diese ohne Vorbehandlung des Substrats lokal kristallisiert werden. Ein Problem hierbei ist allerdings, dass sich so gut wie keine Ordnung im Kristall ausbildet (siehe Abbildung 40A).<sup>119</sup> Es ist aber auch möglich, mit einem Stempel hydrophobe und hydrophile Bereiche auf einem Substrat zu erzeugen. Dabei können speziell modifizierte Kolloide gezielt auf dem einen oder dem anderen Bereich des Substrats kristallisiert werden (siehe Abbildung 40B).<sup>120, 121, 122</sup> Die Kristallqualität ist hier mittelmäßig, es



entstehen fcc-Strukturen mit vielen Fehlstellen. Kristallisiert man die Kolloide dagegen auf tiefenstrukturierten Substraten, so lassen sich wesentlich bessere Ordnungen erreichen (siehe Abbildung 40C und D).<sup>64,123,124,125,126,127</sup> Man kann auch Defektschichten in einen Opal einkristallisieren. Hierbei erfolgt die Kristallisation in mehreren Stufen,<sup>128,129</sup> und eine Monolage als Defekt lässt sich z. B. über die Langmuir-Blodgett-Technik erzeugen (siehe Abbildung 40E).<sup>40,56,130</sup>

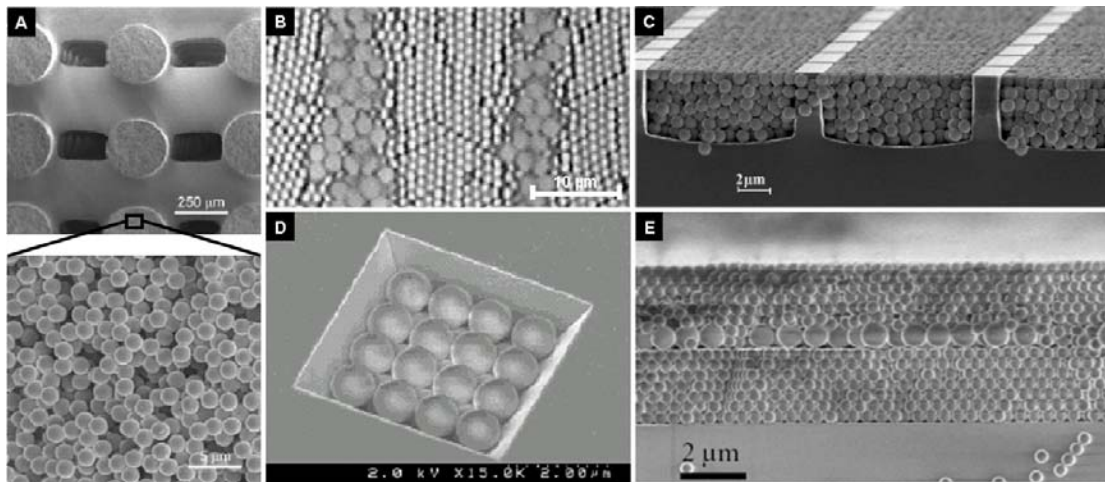


Abbildung 40: Beispiele präkristalliner Strukturierung (SEM-Aufnahmen): A) Lokale Kristallisation von hochkonzentrierten SiO<sub>2</sub>-Dispersionen;<sup>119</sup> B) Selektive Kristallisation auf einem Substrat mit hydrophoben und hydrophilen Bereichen;<sup>120</sup> C) Kristallisation in Kanälen;<sup>124</sup> D) Kristallisation in Vertiefungen;<sup>40</sup> E) Sequentielle Kristallisation.<sup>56</sup>

#### 2.4.2.2 Direkte Strukturierung des Opals

Verwendet man die postkristalline Strukturierung, hat man es mit einem mehrstufigen Prozess zu tun, da in einem ersten Schritt der Opal hergestellt wird und anschließend erst der Defekt erzeugt wird. Je komplexer hierbei der Defekt, desto komplizierter ist auch seine Herstellung. So lassen sich Punktdefekte relativ einfach herstellen, indem man z. B. Kugeln verschiedener Größen kokristallisiert (präkristalline Strukturierung). Da man jedoch meistens an einem gezielten Einbau der Defekte interessiert ist und nicht an einer zufälligen Verteilung, benötigt man postkristalline Prozesse.

Elektronenstrahlolithographie ist eine viel benutzte lithographische Technik, die vor allem zum Einsatz kommt, wenn 2D Strukturen mit hoher Auflösung (< 10 nm) hergestellt werden sollen. Da in Polymethylmethacrylat (PMMA) mit dieser Technik Strukturen erzeugt werden können, ist es auch möglich, PMMA-Opale mit dieser Methode zu bearbeiten. Die Strukturierung findet in einem zweistufigen Prozess statt: Zuerst wird der

Opalfilm lokal einem Elektronenstrahl ausgesetzt, was eine chemische Änderung der Methacrylatstruktur zur Folge hat. Diese Änderung ermöglicht im nächsten Schritt das Entwickeln in einem Lösungsmittel, wobei selektiv die bestrahlten Bereiche herausgelöst werden.<sup>131</sup> In der konventionellen Elektronenstrahlolithographie werden dünne Schichten ( $< 300$  nm) eines Photolacks bestrahlt. Man hat es also mit einem quasi 2D System zu tun. Opalfilme sind aber wesentlich dicker ( $5 - 10$   $\mu\text{m}$ ), und die Eindringtiefe der Elektronen kann über die Elektronenanregungsspannung reguliert werden.<sup>132</sup> Dies ermöglicht es, die Tiefe der erzeugten Strukturen zu kontrollieren. Durch Optimierung des Prozesses können Defekte in der Größe einzelner Kolloide erzeugt werden, die nach dem Entwickeln von Luftlöchern gebildet werden (siehe Abbildung 41A).<sup>133</sup> Dadurch können Strukturen mit speziellen Defekten für Anwendungen im Bereich der Modifikation und Kontrolle der Direktionalität von gestreutem Licht erzeugt werden.<sup>133</sup>

Alternativ hierzu kann man Punktdefekte auch über herkömmliche UV-Lithographie (siehe Kapitel 2.3.1) erzeugen. Dazu ist ein mehrstufiger Prozess nötig, der auf einem kolloidalen Kristall Zylinder wachsen lässt und diese mit einer zweiten Opalschicht überdeckt (siehe Abbildung 41B).<sup>134</sup>

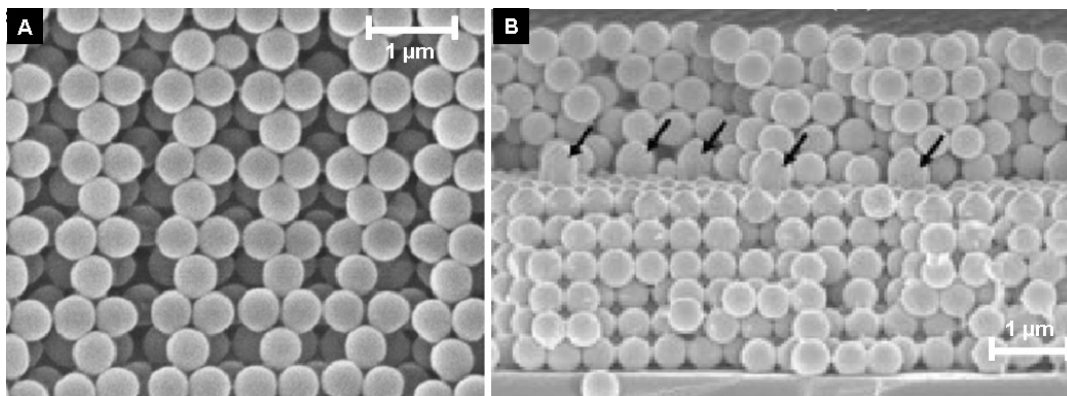


Abbildung 41: A) SEM-Bild von Punktdefekt-Luftlöchern, die mit Elektronenstrahlolithographie in einem PMMA-Opal erzeugt wurden;<sup>133</sup> B) SEM-Bild von Punktdefekten (mit Pfeilen markiert), die mit UV-Lithographie in einem  $\text{SiO}_2$ -Opal erzeugt wurden.<sup>134</sup>

Diese beiden Techniken lassen sich genauso für lineare Defekte anwenden. Bei der Elektronenstrahlolithographie kann man zwischen Bestrahlung und Entwicklung weitere Prozessschritte einbauen. Z. B. gelangt man über den Einbau eines CVD-Schrittes mit  $\text{SiO}_2$  nicht zu einem Defekt aus Luft, sondern aus Hohlkugeln bzw. einem inversen Opal (siehe Abbildung 42B).<sup>135</sup> Auch bei der UV-Lithographie gibt es parallele Ansätze: Durch die Strukturierung eines Photolacks auf einem kolloidalen Kristall, gefolgt von der

Kristallisation einer zweiten Opalschicht auf dieser Struktur und anschließender Entfernung des Photolacks, lassen sich definierte lineare und andere 2D Defekte, die in einen Opal eingebettet sind, herstellen (siehe Abbildung 42C). Diese linearen Defekte sind für die Nutzung als Wellenleiter vorgesehen.<sup>136,137</sup> Wichtig hierbei ist eine Stabilisierung der oberen Opalschicht vor dem Herauslösen des Photolacks, so dass der Defekt auch nach dem Herauslösen stabil bleibt. Dies kann man bei SiO<sub>2</sub>-Opalen durch leichtes Vernetzen der Kugeln mit einer SiO<sub>2</sub>-CVD erreichen.

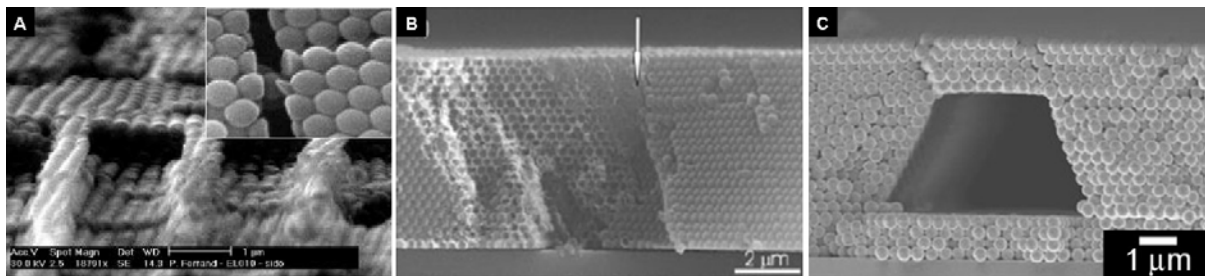


Abbildung 42: A) Ein mit Elektronenstrahlolithographie erzeugter linearer Luftdefekt in einem PMMA-Opal;<sup>131</sup> B) Linearer Defekt (Elektronenstrahlolithographie) eines inversen Opals aus SiO<sub>2</sub> in einem PMMA-Opal, der Pfeil markiert den Grenzbereich;<sup>135</sup> C) Linearer mit UV-Lithographie erzeugter Luftdefekt in einem SiO<sub>2</sub>-Opal.<sup>137</sup>

#### 2.4.2.3 Strukturierung des Opals über ein Füllmaterial

Eine weitere Möglichkeit, Defekte in einer Opalstruktur zu erzeugen, besteht darin, den Opal so zu belassen, wie er ist, und die Strukturierung über ein nachträglich eingefülltes Material vorzunehmen. Die einfachste Möglichkeit dazu besteht in der Erzeugung von im Opal eingebetteten Defektschichten. Planare Defektschichten aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen chemischen Funktionalitäten können in Opale eingebettet werden. Die Herstellung dieser planaren Defekte verläuft über mindestens drei Schritte: Sie fängt an mit der Kristallisation einer ersten Opalschicht, darauf wird im zweiten Schritt eine Defektebene aufgebracht. Für die Aufbringung dieser Defektschicht gibt es viele Methoden, so können z. B. SiO<sub>2</sub>-Schichten über kontrolliertes Wachstum mit CVD aufgebracht werden. Dabei wird eine Opalschicht kontrolliert überfüllt, bis sich eine homogene Schicht auf der Oberfläche bildet (siehe Abbildung 43A).<sup>138,139</sup> Eine weitere Möglichkeit ist, eine Polyelektrolytmultischicht schichtweise auf einem Polydimethylsiloxanstampel aufzuwachsen, und dann einen Kontakttransferdruck auf die Oberfläche eines planaren SiO<sub>2</sub>-Opals vorzunehmen (siehe Abbildung 43B).<sup>140,141</sup> Auch mit Spin-Coating lassen sich Defektschichten erzeugen, nur muss man dazu Partikel verwenden, die

größer als die Zugänge zu den Hohlräumen im Opal sind, so dass sie sich nur als Schicht auf dem Opal abscheiden (siehe Abbildung 43C).<sup>142</sup> Es ist auch möglich, den Opal mit einer temporären Füllung – z. B. aus einem wasserlöslichen Zucker – zu versehen, um eine glatte porenfreie Oberfläche zu erhalten. Auf dieser Schicht kann man nun mittels Spin-Coating eine Vielzahl von verschiedenen Materialien als Defektschicht aufbringen.<sup>143</sup> Anschließend an die Erzeugung der Defektschicht findet als letzter Schritt die Kristallisation einer zweiten Opalschicht statt, so dass in der endgültigen Struktur der Defekt in den Opal eingebettet ist.

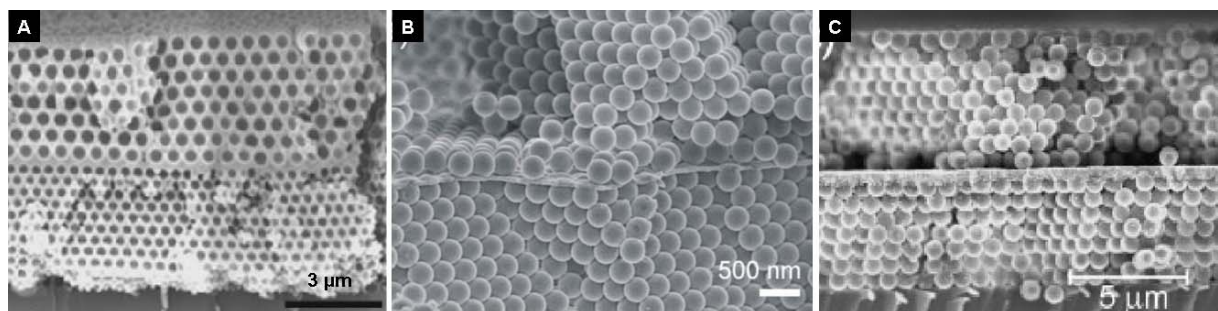


Abbildung 43: A) SEM-Bild eines planaren SiO<sub>2</sub> Defektes zwischen zwei SiO<sub>2</sub> inversen Opalen;<sup>138</sup> B) SEM-Bild eines Polyelektrolytschichtdefekts zwischen SiO<sub>2</sub> Opalen;<sup>140</sup> C) SEM-Bild einer Defektschicht aus Nanokristalliten.<sup>142</sup>

Gerade die Verwendung von funktionalen Defektschichten ist interessant. Man erhält ein aktives Element, das man durch externe Einflüsse schalten kann, was Anwendungen wie Sensoren,<sup>144</sup> einstellbare Filter,<sup>145</sup> oder – mit dem Einbau von Lichtemittern – opalbasierte Laserquellen ermöglicht.<sup>143</sup> Die bisher vorgestellten Methoden ermöglichen entweder nur sehr einfache Defekte oder basieren auf einem komplizierten Mehrstufenprozess. Da die Defekte nur auf der Oberfläche eines Opals erzeugt werden konnten, ist es notwendig, einen zweiten Opal über oder um den Defekt zu kristallisieren, um definierte 3D Defekte im Inneren des Opals zu erzeugen.

Die direkte Erzeugung von Defekten im Inneren eines künstlichen Opals benötigt Methoden, die eine lokalisierte chemische Reaktion im Opal initiieren können. Hierfür wird ein vorab erzeugter Opal mit einem Photolack gefüllt und anschließend ein 3D Defekt mit konfokaler Mikroskopie (siehe Abbildung 44A)<sup>146</sup> oder Zwei-Photonen-Lithographie (siehe Abbildung 44B und Kapitel 2.3.2)<sup>147,148</sup> eingeschrieben. Bei diesen Prozessen wird Licht im Inneren der Probe fokussiert, und nur in einem kleinen Bereich um den Fokus findet eine effektive Umwandlung des Photolackes statt. Voraussetzung für eine Strukturierung in der Tiefe mit Kontrolle über alle drei Dimensionen ist die Verwendung

eines Photolacks, der durch Zwei-Photonen-Absorption polymerisiert werden kann. Für Strukturen mit einer photonischen Bandlücke ist die Umwandlung in ein Material mit hohem Brechungsindex von großem Interesse, um zu einer vollständigen Bandlücke zu gelangen (analog zu der Replizierung mit Silizium, wie sie in Kapitel 2.2.3 gezeigt wurde). Verwendet man bei der 3D Strukturierung einen SiO<sub>2</sub>-Hybridphotolack mit Temperaturstabilität bis 350 °C (notwendige Temperatur für die Silizium CVD) für Strukturen in einem SiO<sub>2</sub>-Opal, kann man eine Silizium-CVD durchführen und erhält einen hochbrechenden inversen Opal mit wohldefinierten Defekten (siehe Abbildung 44C).<sup>149</sup>



Abbildung 44: A) Aufnahmen eines konfokalen Mikroskops die einen im Opal eingebetteten Defekt zeigen;<sup>146</sup> B) SEM-Bild einer Opal-Bruchkante mit 3D Defekt im Inneren des Opals;<sup>147</sup> C) SEM-Bild eines 3D Luftdefektes in einem inversen Silizium-Opal.<sup>149</sup>

## 2.5 Literaturverzeichnis Einleitung

- <sup>1</sup> J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, „*Photonic Crystals, Molding the Flow of Light*“, Princeton University Press: Singapore, **1997**.
- <sup>2</sup> A. Birner, K. Busch, F. Müller, *Phys. Blätt.* **1999**, 4, 27.
- <sup>3</sup> A. Waser, AW-Verlag, **2000**, p. 14.
- <sup>4</sup> K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 3896.
- <sup>5</sup> J. Zi, X. Yu, Y. Li, X. Hu, C. Xu, X. Wang, X. Liu, R. Fu, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2003**, 100, 12576.
- <sup>6</sup> A. Maywald, „*Seemaus Aphrodita aculeate*“, www.naturbilder.de.
- <sup>7</sup> A.R. Parker, R.C. McPhedran, D.R. McKenzie, L.C. Botten, N.P. Nicorovici, *Nature* **2001**, 409, 36.
- <sup>8</sup> Z. Gu, „*Morpho-Schmetterling*“, Kanagawa Academy of Science and Technology **2003**.
- <sup>9</sup> P. Vukusic, J.R. Sambles, *Nature* **2003**, 424, 852.
- <sup>10</sup> T. Fuhrmann, S. Landwehr, M. El Rharbi-Kucki, M Sumper, *Appl. Phys. B.* **2004**, 78, 257.
- <sup>11</sup> M. Rosenberg, „*Kieselalgen und photonische Kristalle*“ **2003**.
- <sup>12</sup> A. Goldberg-Gist, *C&EN* **2003**, 81, 59.
- <sup>13</sup> J.V. Sanders, *Nature* **1964**, 204, 1151.

- <sup>14</sup> Mineralogie Uni Bremen, „Edelopale aus White Cliffs, Australien“ [www.gimizu.de](http://www.gimizu.de) **1999**.
- <sup>15</sup> J.V. Sanders, *Acta Cryst.* **1968**, *A24*, 427.
- <sup>16</sup> E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
- <sup>17</sup> S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486.
- <sup>18</sup> T.C. Wang, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1534.
- <sup>19</sup> S.Y. Lin, E. Chow, V. Hietala, P.R. Villeneuve, J.D. Joannopoulos, *Science* **1998**, *282*, 274.
- <sup>20</sup> P. Kramper, A. Birner, M. Agio, C.M. Soukoulis, F. Müller, U. Gösele, J. Mlynek, V. Sandoghar, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 233102.
- <sup>21</sup> A. Birner, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, K. Busch, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 377.
- <sup>22</sup> P. Russell, *Science* **2003**, *299*, 358.
- <sup>23</sup> B. Temelkuran, S.D. Hart, G. Benoit, J.D. Joannopoulos, J. Fink, *Nature* **2002**, *420*, 650.
- <sup>24</sup> S.Y. Lin, J.G. Fleming, D.L. Hetherington, B.K. Smith, R. Biswas, K.M. Ho, M.M. Sigalas, W. Zubrzycki, S.R. Kurtz, J. Bur, *Nature* **1998**, *394*, 251.
- <sup>25</sup> S. Noda, K. Tomoka, N. Yamamoto, A. Chutinan, *Science* **2000**, *289*, 604.
- <sup>26</sup> E. Yablonovitch, *J. Mod. Optics* **1994**, *41*, 173.
- <sup>27</sup> M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning, A.J. Turberfield, *Nature* **2000**, *404*, 53.
- <sup>28</sup> S. Shoji, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2668.
- <sup>29</sup> Y.V. Miklyaev, D.C. Meisel, A. Blanco, G. von Freymann, K. Busch, W. Koch, C. Enkrich, M. Deubel, M. Wegener, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1284.
- <sup>30</sup> B.H. Cumpston, S.P. Ananthavel, S. Barlow, D.L. Dyer, J.E. Ehrlich, L.L. Erskine, A.A. Heikal, S.M. Kuebler, I.-Y.S. Lee, D. Mccord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S.R. Marder, J.W. Perry, *Nature* **1999**, *398*, 51.
- <sup>31</sup> J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B.N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, *Optics Lett.* **2003**, *28*, 301.
- <sup>32</sup> K. Kaneko, H.-B. Suna, X.-M. Duan, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2091.
- <sup>33</sup> J.D. Joannopoulos, *Nature* **2001**, *414*, 257.
- <sup>34</sup> Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, L. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- <sup>35</sup> M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2508.
- <sup>36</sup> M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2176.
- <sup>37</sup> M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1499.
- <sup>38</sup> C. Lopez, L. Vazquez, F. Meseguer, R. Mayoral, M. Ocana, *Superl. Microstruct.* **1997**, *22*, 399.
- <sup>39</sup> R. Rengarajan, P. Jiang, D.C. Larrabee, V. Colvin, D.M. Mittleman, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 205103.
- <sup>40</sup> Y. Zhao, K. Wostyn, G. de Schaetzen, K. Clays, L. Hellemans, M. Szekeeres, R.A. Schoonheydt, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3764.
- <sup>41</sup> H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Blanco, J.S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornes, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 480.
- <sup>42</sup> Z.Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 760.
- <sup>43</sup> W. Luck, M. Klier, H. Wesslau, *Ber. Bunsen-ges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 75.
- <sup>44</sup> J.F.G. Lopez, W.L. Vos, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 36616.
- <sup>45</sup> F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 38.
- <sup>46</sup> M. Egen, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz **2003**.
- <sup>47</sup> G. Markert, *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *123/124*, 285.
- <sup>48</sup> M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 1. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**.



- <sup>49</sup> K.E.J. Barrett, *Brit. Polym. J.* **1973**, *5*, 259.
- <sup>50</sup> W. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428.
- <sup>51</sup> J.W. Goodwin, J. Hearn, R.H. Ottewill, *Coll. Polym. Sci.* **1974**, *252*, 464.
- <sup>52</sup> J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, R. Pelton, G. Vianello, D.E. Yates, *Brit. Polym. J.* **1978**, *10*, 173.
- <sup>53</sup> C.M. Miller, P.A. Clay, R.G. Gilbert, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1997**, *35*, 989.
- <sup>54</sup> M. Egen, R. Zentel, P. Ferrand, S. Eiden, G. Maret, F. Caruso, "Preparation of 3D photonic crystals from opals" in: *Photonic Crystals - Advances in Design, Fabrication and Characterization*, K. Busch, S. Lölkes, R.B. Wehrspohn, H. Föll, Eds., Wiley-VCH, Weinheim **2004**, p. 109 ff.
- <sup>55</sup> M. Egen, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1479.
- <sup>56</sup> M. Egen, R. Voss, B. Griesebock, R. Zentel, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3786.
- <sup>57</sup> F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, C. Lopez, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspec.* **2002**, *202*, 281.
- <sup>58</sup> P. Jiang, J.F. Bertone, V.L. Colvin, *Science* **2001**, *291*, 453.
- <sup>59</sup> K.P. Velikov, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2001**, *17*, 4779.
- <sup>60</sup> U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1907.
- <sup>61</sup> W. Stöber, A. Fink, *J. Coll. Interf. Sci.* **1968**, *26*, 62.
- <sup>62</sup> A. van Blaaderen, A. Vrij, *J. Coll. Interf. Sci.* **1993**, *156*, 1.
- <sup>63</sup> P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132.
- <sup>64</sup> A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321.
- <sup>65</sup> S. Wong, V. Kitaev, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15589.
- <sup>66</sup> E. von Rhein, A. Bielawny, S. Greulich-Weber, *MRS Symp. Proc.* **2006**, 901.
- <sup>67</sup> B. Griesebock, M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4023.
- <sup>68</sup> Y.A. Vlasov, X.Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris, *Nature* **2001**, *414*, 289.
- <sup>69</sup> S.G. Romanov, M. Egen, R. Zentel, C.M. Sotomayor Torres, *Physica E* **2006**, *32*, 476.
- <sup>70</sup> J. Wang, Q. Li, W. Knoll, U. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15606.
- <sup>71</sup> B. Gates, Y. Lu, Z.Y. Li, Y. Xia, *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 509.
- <sup>72</sup> D. Allard, B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, M. Wulff, *Soft Mater.* **2005**, *3*, 121.
- <sup>73</sup> H. Miguez, E. Chomski, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, S. John, C. Lopez, F. Meseguer, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1634.
- <sup>74</sup> A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. Leonhard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel, *Nature* **2000**, *405*, 437.
- <sup>75</sup> H. Miguez, S.M. Yang, N. Tetreault, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1805.
- <sup>76</sup> B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538.
- <sup>77</sup> J.E.G.J. Wijnhoven, L. Bechger, W.L. Vos, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4486.
- <sup>78</sup> W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1457.
- <sup>79</sup> C.T. Chan, K.M. Ho, C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3152.
- <sup>80</sup> F. Garcia-Santamaria, H.T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1144.
- <sup>81</sup> J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802.
- <sup>82</sup> B.T. Holland, C.F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795.
- <sup>83</sup> G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M.M. Sigalas, K. Ho, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 443.
- <sup>84</sup> J.I.L. Chen, G. von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1915.



- <sup>85</sup> G. Guan, R. Zapf, G. Kolb, Y. Men, V. Hessel, H. Löwe, J. Ye, R. Zentel, *Chem. Commun.* **2007**, 260.
- <sup>86</sup> L.I. Halaoui, N.M. Abrams, T.E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6334.
- <sup>87</sup> P.K. Dhal, M.G. Horner, R.T. Ingwall, E.S. Kolb, P.K. Mehta, R.A. Minns, H.G. Schild, D.A. Waldmann, in *U.S. Pat. 5*, Vol. 759, USA **1998**, p. 721.
- <sup>88</sup> S.P. Pappas, *J. Imag. Technol.* **1985**, *11*, 146.
- <sup>89</sup> J.V. Crivello, J.H. Lam, *Macromol.* **1977**, *10*, 1307.
- <sup>90</sup> J.V. Crivello, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1999**, *37*, 4241.
- <sup>91</sup> W.M. Morspool, *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York **1984**.
- <sup>92</sup> J.I.G. Gadogan, A.G. Rowley, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1975**, 1069.
- <sup>93</sup> C.A. Renner, in *U.S. Pat. 4*, Vol. 371, USA **1983**, p. 605.
- <sup>94</sup> J.P. Jfouassier, J.F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. 2 - Photoinitiating Systems*, Elsevier Applied Science, London **1993**.
- <sup>95</sup> D.S. Soane, Z. Martynenko, *Polymers in Microelectronics - Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- <sup>96</sup> L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden, *Introduction to Microlithography*, 2nd edition, American Chemical Society, Washington DC **1994**.
- <sup>97</sup> M. Shirai, M. Tsunooka, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 1.
- <sup>98</sup> W. Denk, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1994**, *91*, 6629.
- <sup>99</sup> D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, *Science* **1989**, *245*, 843.
- <sup>100</sup> H.E. Pudavar, M.P. Joshi, P.N. Prasad, B.A. Reinhardt, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1338.
- <sup>101</sup> W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb, *Science* **1990**, *248*, 73.
- <sup>102</sup> J.H. Strickler, W.W. Webb, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1780.
- <sup>103</sup> S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 132.
- <sup>104</sup> T. Yu, C.K. Ober, S.M. Kuebler, W. Zhou, S.R. Marder, J.W. Perry, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 517.
- <sup>105</sup> S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, *Nature* **2001**, *412*, 697.
- <sup>106</sup> W. Zhou, S.M. Kuebler, K.L. Braun, T. Yu, J.K. Cammack, C.K. Ober, J.W. Perry, S.R. Marder, *Science* **2002**, *296*, 1106.
- <sup>107</sup> E.S. Wu, J.H. Strickler, W.R. Harrell, W.W. Webb, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **1992**, *1674*, 776.
- <sup>108</sup> B. Lange, R. Zentel, C.K. Ober, S.R. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5286.
- <sup>109</sup> J.S. Foresi, P.R. Villeneuve, J. Ferrara, E.R. Thoen, G. Steinmeyer, S. Fan, J.D. Joannopoulos, L.C. Kimerling, H.I. Smith, E.P. Ippen, *Nature* **1997**, *390*, 143.
- <sup>110</sup> J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, A. Mekis, S. Fan, *Computing in science & engineering* **2001**, 38.
- <sup>111</sup> M.H. Qi, E. Lidorikis, P.T. Rakich, S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos, E.P. Ippen, H.I. Smith, *Nature* **2004**, *429*, 538.
- <sup>112</sup> G. Mertens, R.B. Wehrspohn, H.S. Kitzerow, S. Matthias, C. Jamois, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 241108.
- <sup>113</sup> A. Blanco, K. Busch, M. Deubel, C. Enkrich, G. von Freymann, M. Hermatschweiler, W. Koch, S. Linden, D.C. Meisel, G.A. Ozin, S. Pereira, C.M. Soukoulis, N. Tetreault, M. Wegener, *Adv. Sol. Stat. Phys.* **2004**, *44*, 93.
- <sup>114</sup> K.K. Seet, V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis, H. Misawa, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 541.
- <sup>115</sup> J. Scrimgeour, D.N. Sharp, C.F. Blanford, O.M. Roche, R.G. Denning, A.J. Turberfield, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1557.
- <sup>116</sup> T. Okubo, S. Okuda, H. Kimura, *Coll. Polym. Sci.* **2002**, *280*, 1001.
- <sup>117</sup> S.I. Henderson, T.C. Mortensen, S.M. Underwood, W. van Meegen, *Physica A* **1996**, 102.
- <sup>118</sup> W.K. Kegel, J.G.K. Dhont, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3431.

- <sup>119</sup> J.E. Smay, G.M. Gratson, R.F. Shepherd, J. Ceserano III, J.A. Lewis, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1279.
- <sup>120</sup> H. Zheng, I. Lee, M.F. Rubner, P.T. Hammond, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 569.
- <sup>121</sup> C.A. Fustin, G. Glasser, H.W. Spiess, U. Jonas, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1025.
- <sup>122</sup> G. Lu, X. Chen, J. Yao, W. Li, G. Zhang, D. Zhao, B. Yang, J. Shen, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1799.
- <sup>123</sup> Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718.
- <sup>124</sup> J. Ye, R. Zentel, S. Arpianen, J. Ahopelto, F. Jonsson, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Langmuir* **2006**, *22*, 7378.
- <sup>125</sup> E. Kumacheva, R.K. Golding, M. Allard, E.H. Sargent, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 221.
- <sup>126</sup> G.A. Ozin, S.M. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 95.
- <sup>127</sup> P. Ferrand, M. Egen, B. Griesebock, J. Ahopelto, M. Müller, R. Zentel, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2689.
- <sup>128</sup> P. Jiang, G.N. Ostojic, R. Narat, D.M. Mittleman, V.L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389.
- <sup>129</sup> K. Wostyn, Y.X. Zhao, G. de Schaezen, L. Hellemans, N. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, *Langmuir* **2003**, *19*, 4465.
- <sup>130</sup> P. Masse, S. Reculosa, K. Clays, S. Ravaine, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 251.
- <sup>131</sup> P. Ferrand, M. Egen, R. Zentel, J. Seekamp, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5289.
- <sup>132</sup> M.A. McCord, M.J. Rooks, in: *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, P. Rai-Choudhury, Ed., SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington **1997**, Vol. 1, p. 139.
- <sup>133</sup> F. Jonsson, C.M. Sotomayor Torres, J. Seekamp, M. Schniedergers, A. Tiedemann, J. Ye, R. Zentel, *Microelectron. Eng.* **2005**, *78–79*, 429.
- <sup>134</sup> Q.F. Yan, A. Chen, S.J. Chua, X.S. Zhao, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2849.
- <sup>135</sup> B.H. Juarez, D. Golmayo, P.A. Postigo, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1732.
- <sup>136</sup> E. Vekris, V. Kitaev, G. von Freymann, D.D. Perovic, J.S. Aitchison, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1269.
- <sup>137</sup> Q.F. Yan, Z.C. Zhou, X.S. Zhao, S.J. Chua, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1917.
- <sup>138</sup> E. Palacios-Lidon, J.F. Galisteo-Lopez, B.H. Juarez, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 341.
- <sup>139</sup> N. Tetreault, A. Mihi, H. Miguez, I. Rodriguez, G.A. Ozin, F. Meseguer, V. Kitaev, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 346.
- <sup>140</sup> F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, V. Kitaev, F.C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9318.
- <sup>141</sup> F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F.C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2455.
- <sup>142</sup> R. Pozas, A. Mihi, M. Ocana, H. Miguez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1183.
- <sup>143</sup> F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, J. Schmidtke, G.A. Ozin, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5640.
- <sup>144</sup> F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, F. Peiris, V. Kitaev, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2387.
- <sup>145</sup> N. Tetreault, A.C. Arsenault, A. Mihi, S. Wong, V. Kitaev, H. Miguez, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1912.
- <sup>146</sup> W.M. Lee, S.A. Pruzinsky, P.V. Braun, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 271.
- <sup>147</sup> S.A. Pruzinsky, P.V. Braun, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1995.
- <sup>148</sup> H.-B. Sun, A. Nakamura, K. Kaneko, S. Shoji, S. Kawata, *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 881.
- <sup>149</sup> Y.H. Jun, C.A. Leatherdale, D.J. Norris, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1908.

### 3 Herstellung von Opalen aus monodispersen Kolloiden

Die Selbstorganisation von monodispersen Kolloiden zu 3D photonischen Kristallen hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erregt. Der große Vorteil von künstlichen Opalen ist, dass sie im großen Maßstab bei niedrigen Kosten hergestellt werden können und somit großtechnisch interessant sind. Durch die Wahl der Materialzusammensetzung ( $\text{SiO}_2$  oder verschiedene Polymere) und der Gitterperiodizität (über die Größe der Kolloide), sowie die gezielte Einstellung von Filmdicke und Filmgröße (über die Kristallisationsbedingungen) können die Eigenschaften dieser neuen Klasse von optischen Materialien gezielt beeinflusst werden. Baut man die Opale aus funktionalen Polymeren auf, kann durch chemische Reaktionen, die z. B. eine Stabilisierung oder eine Strukturierung des Opals bewirken, das Spektrum möglicher Anwendungen sogar noch beträchtlich erweitert werden.

In diesem Kapitel werden erst die verwendeten funktionalen Monomere und ihre Synthesen vorgestellt. Anschließend wird ihre Polymerisation zu monodispersen Kolloiden beschrieben, dabei werden die verschiedenen Varianten der SFEP vorgestellt, die zu Homopolymeren, Copolymeren, vernetzten Copolymeren, Polymeren mit eingebauten Fremdstoffen und Kern-Schale-Polymeren führen. Alternativ wurden  $\text{SiO}_2$ -Kolloide in einem Stöber-Prozess hergestellt. Nach der Herstellung der Kolloide werden die verschiedenen Verfahren vorgestellt, mit denen wässrigen Kolloiddispersionen zu künstlichen Opalen kristallisiert werden können. Es wurden horizontale Kristallisationen wie Aufpipettieren, Rakeln und Aufsprühen eingesetzt, als auch die vertikale Kristallisation im sich bewegenden Meniskus in einer Ziehmaschine. Die so erhaltenen künstlichen Opale wurden in ihren optischen Eigenschaften und ihrer Qualität über spektroskopische (UV/VIS) und mikroskopische Methoden (SEM, optisches Mikroskop) charakterisiert. Die Überprüfung der eingebauten Funktionalitäten, sowie die Verfolgung von chemischen Reaktionen erfolgte über Polymer-Analysen wie IR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse (TGA) und Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).

### 3.1 Verwendete funktionale Monomere

Die am meisten verwendeten Monomere, aus denen mit der SFEP monodisperse Kolloide hergestellt wurden, sind Methylmethacrylat (MMA) und Polystyrol (PS). Die resultierenden Kolloide eignen sich gut zur Herstellung qualitativ hochwertiger künstlicher Opale und wurden bezüglich der Optimierung der Kristallisationsbedingungen intensiv untersucht. Betrachtet man den Opal aber in Bezug auf chemische Funktionalisierung, so findet man für diese zwei Polymere nur die Verwendung von PMMA als Elektronenstrahlphotolack (siehe Kapitel 2.4.2.2). In dieser Arbeit wurden eine Reihe von funktionalen Methacrylat-, Acrylat- und Styrol-Monomeren in der SFEP eingesetzt (siehe Abbildung 45), und es gelang, aus ihnen Polymer-Opale herzustellen. Mit den erhaltenen funktionalen Opalen konnten chemische Reaktionen durchgeführt werden, die unter anderem zur Strukturierung (siehe Kapitel 8), Stabilisierung (siehe Kapitel 5) und Oberflächenfunktionalisierung (siehe Kapitel 5) genutzt werden konnten. Durch Einsatz von Vernetzern konnte die Stabilität in Lösungsmitteln und die Glasübergangstemperatur erhöht werden, wobei speziell bei den funktionalen Vernetzern die Vernetzung durch chemische Reaktionen wieder rückgängig gemacht werden konnte.

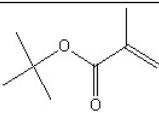
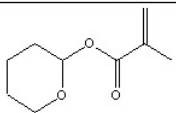
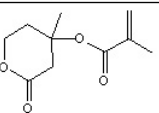
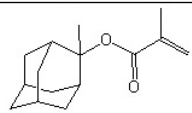
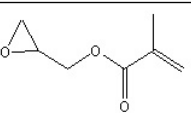
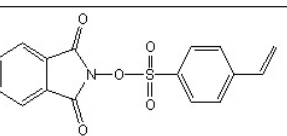
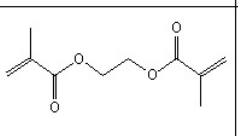
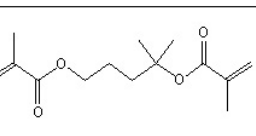
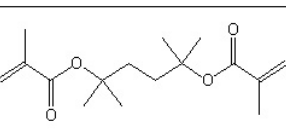
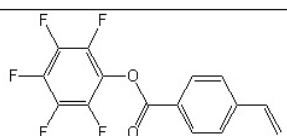
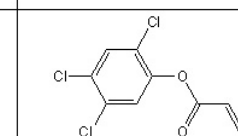
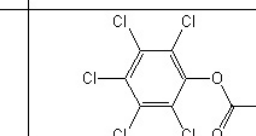
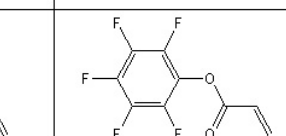
<i>tert.</i> -Butylmethacrylat ( <b>tBMA</b> )	3,4-Tetrahydro-2H-pyranylmethacrylat ( <b>THPMA</b> )	Mevalonsäurelactonyl-methacrylat ( <b>MLMA</b> )	Methyladamantyl-methacrylat ( <b>MAMA</b> )	Glycidylmethacrylat ( <b>GMA</b> )
				
4-Vinylbenzolsulfonsäure-1,3-dihydro-isoindol-2-yl ester ( <b>VSI</b> )	Ethylenglycol dimethacrylat ( <b>EGDMA</b> )	4-Methyl-4-methacryloxy-pentylmethacrylat ( <b>MMPM</b> )	2,5-Dimethyl-2,5-hexandioldimethacrylat ( <b>DHDMA</b> )	
				
4-Vinylbenzoesäure-pentafluorphenylester ( <b>PFS</b> )	Trichlorphenylacrylat ( <b>TCPA</b> )	Pentachlorphenylacrylat ( <b>PCPA</b> )	Pentafluorphenylacrylat ( <b>PFPA</b> )	
				

Abbildung 45: In der SFEP eingesetzte funktionale Monomere.

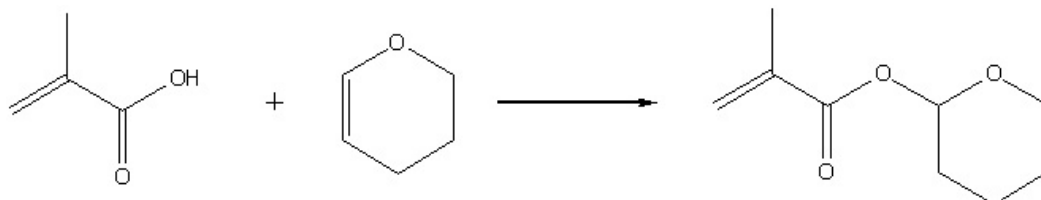
Die 13 Monomere können bezüglich der ihnen zugedachten Funktionen in vier Klassen unterteilt werden. Einen Überblick über die Funktionen und die Zuordnung ist in Abbildung 46 gegeben.

Spaltbare Monomere für Strukturierungsversuche	Vernetzer, spaltbare Vernetzer	Reaktivestermonomere	Sonstige funktionale Monomere
tBMA, THPMA, MLMA, MAMA	EGDMA, MMPM, DHDMA	PFS, TCPA, PCPA, PFPA	GMA, VSI

Abbildung 46: Zuordnung der Monomere zu möglichen Funktionen.

Von den verwendeten Monomeren sind **tBMA**, **GMA** und **EGDMA** kommerziell erhältlich. Die Reaktivestermonomere **PFS**,<sup>5</sup> **TCPA**,<sup>6</sup> **PCPA**<sup>7</sup> und **PFPA**<sup>8</sup> wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Patrick Theato an der Universität in Mainz synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Monomere **THPMA**, **MLMA**, **MAMA**, **VSI**, **MPPM** und **DHDMA** wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt, und ihre Synthese wird im Folgenden beschrieben.

### 3.1.1 Synthese von 3,4-Tetrahydro-2H-pyranylmethacrylat (THPMA)



In einem 100-ml-Rundkolben werden 25 ml Dichlormethan, 12,6 g (150 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran und 8,6 g (100 mmol) Methacrylsäure vorgelegt. Dann werden 2 Tropfen Trifluoressigsäure zugegeben, und es wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend werden unter Rühren 2 Spatel Natriumhydrogencarbonat zugegeben und das Reaktionsgemisch filtriert. Die organische Phase wird dreimal mit je 25 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung ausgeschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird durch zweistündiges Trocknen an der Vakuumlinie entfernt, und man

<sup>5</sup> K.Nilles, P. Theato, *Euro. Poly. J.* **2007** submitted.

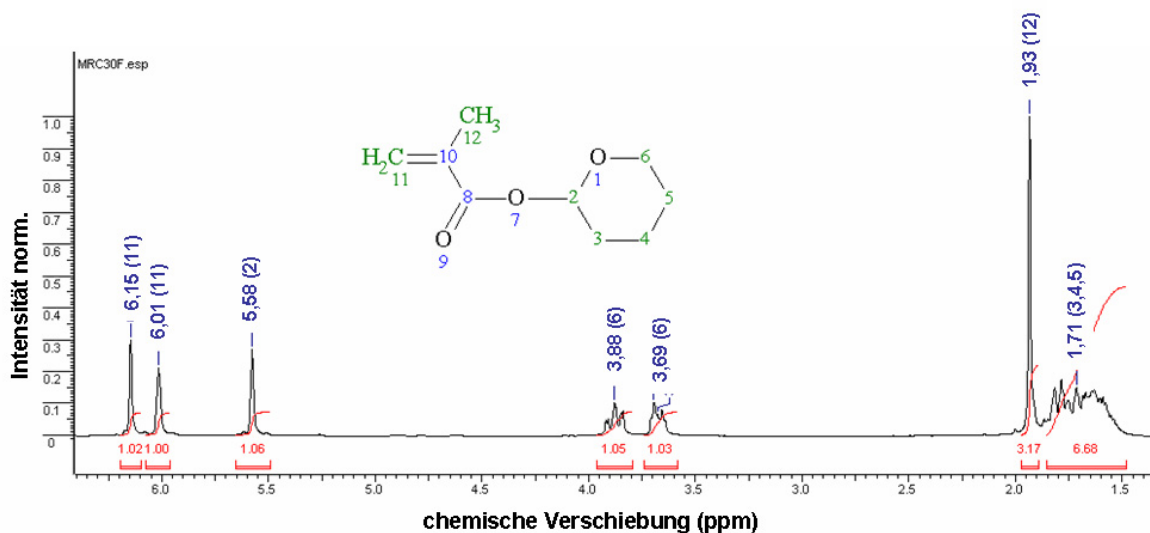
<sup>6</sup> H. Ringsdorf, H.G. Batz, G. Franzmann, *Angew. Chem.* **1972**, *24*, 1189.

<sup>7</sup> A. Akelah, A. Selim, A. Rehab, *J. Polym. Mater.* **1986**, *3*, 37.

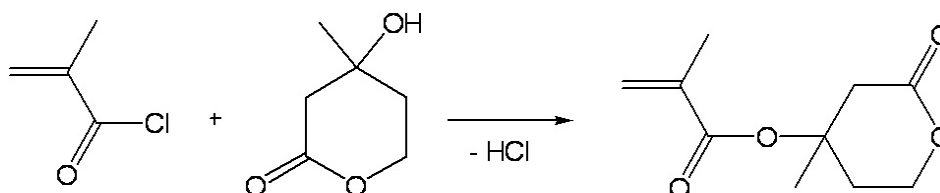
<sup>8</sup> M. Eberhardt, R. Mruk, R. Zentel, P. Theato, *Euro. Poly. J.* **2005**, *41*, 1569.

erhält 12,8 g Produkt (75 mmol; 75 % der theoretischen Ausbeute) als klare farblose Flüssigkeit.

Charakterisierung mit  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

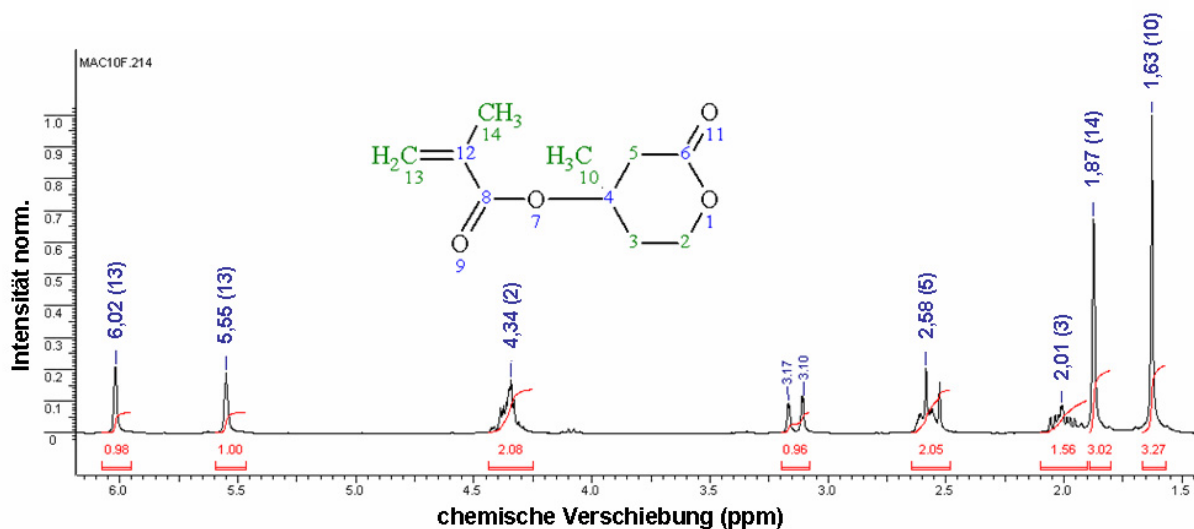


### 3.1.2 Synthese von Mevalonsäurelactonmethacrylat (MLMA)

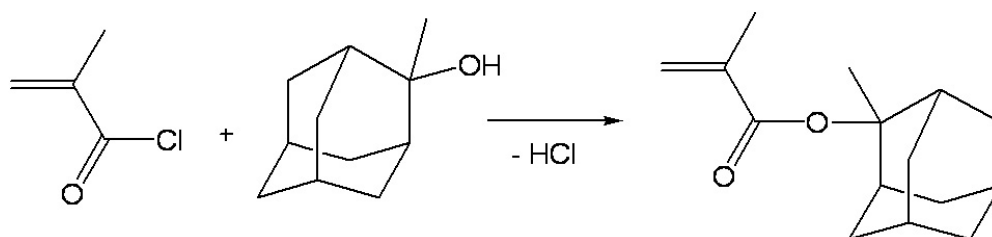


Ein 5-ml-Kolben wird mit Stickstoff gespült, und 500 mg (3,85 mmol) Mevalonsäurelacton gelöst in 1 ml trockenem Dichlormethan werden vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend werden 0,80 ml Triethylamin zugespritzt. 0,37 ml (3,85 mmol) Methacrylsäurechlorid werden in 1 ml trockenem Dichlormethan aufgeschlemmt und langsam tropfenweise zugespritzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 5 h gerührt. Anschließend wird etwas gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und das Reaktionsgemisch über eine Pipette mit Watte filtriert. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Trennung (Hexan : Essigsäureethylester = 5 : 1) erhält man 595 mg (3 mmol; 80 % der theoretischen Ausbeute) farbloses viskoses Öl.

Charakterisierung mit  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



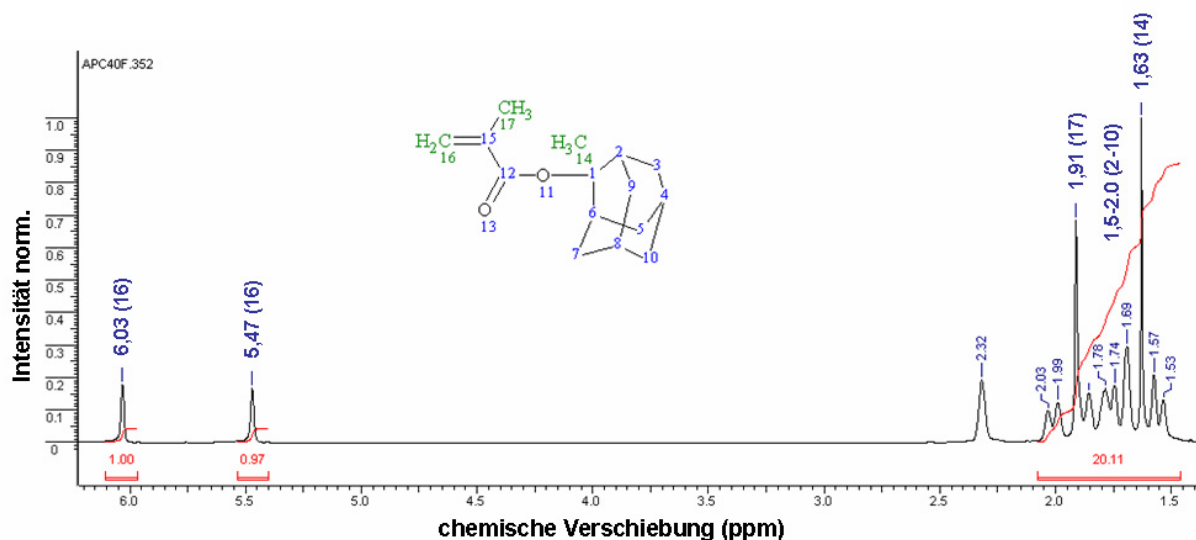
### 3.1.3 Synthese von Methyladamantylmethacrylat (MAMA)



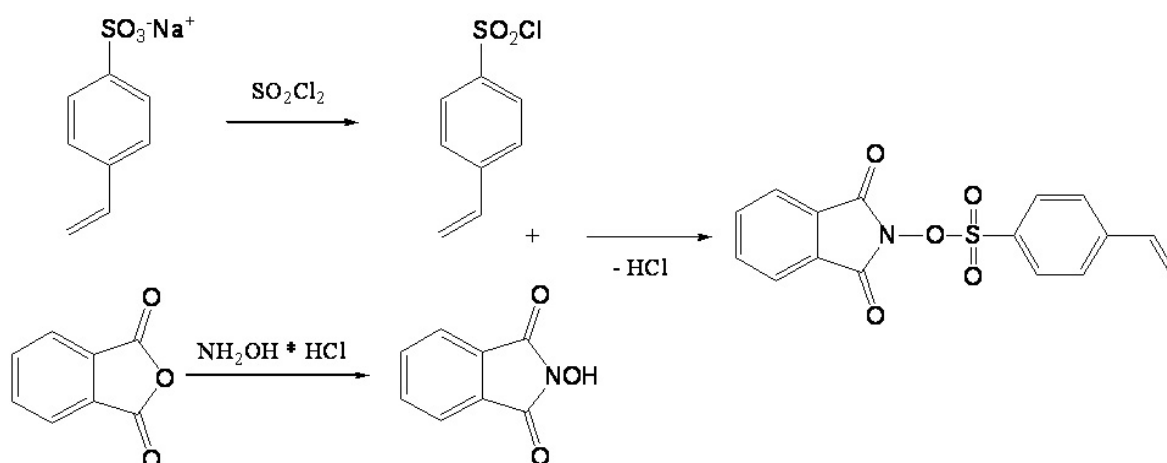
Ein 5-ml-Kolben wird mit Stickstoff gespült, und 500 mg (3 mmol) Methyladamantanol in 1 ml trockenem Dichlormethan aufgeschlämmt wird vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, und 0,62 ml Triethylamin werden zugespritzt. 0,29 ml (3 mmol) Methacrylsäurechlorid werden in 1 ml trockenem Dichlormethan aufgeschlemmt und langsam tropfenweise zugespritzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 5 h gerührt. Anschließend wird etwas gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und das Reaktionsgemisch über eine Pipette mit Watte filtriert. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Trennung (Hexan : Essigsäureethylester = 20 : 1) erhält man 380 mg (1,6 mmol; 53 % der theoretischen Ausbeute) farbloses viskoses Öl.



Charakterisierung mit  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



### 3.1.4 Synthese von 4-Vinylbenzolsulfonsäure-1,3-dihydro-isoindol-2-yl ester (VSI)

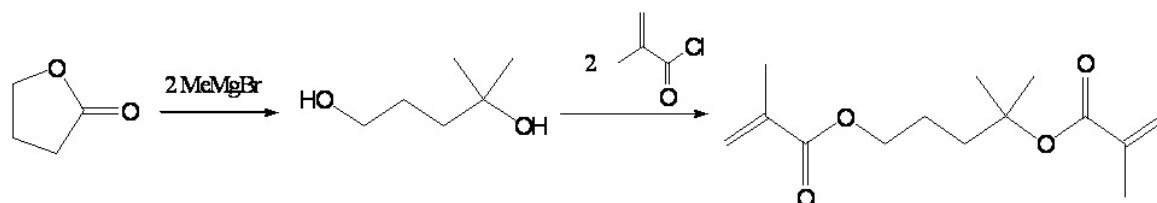


In der ersten Stufe werden 26 ml (271 mmol) Thionylchlorid in einem 100 ml Kolben vorgelegt. Bei Kühlung im Eisbad wird über 1 h 8 g (43 mmol) 4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz-Hydrat zugegeben. Anschließend werden 10,6 ml DMF zugegeben, und es wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ml Eiswasser geschüttelt und mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhält 4 g (19 mmol; 45 % der theoretischen Ausbeute) des Produkts 4-Vinylbenzolsulfonsäurechlorid als klares gelbes Öl. In der zweiten Stufe werden in einem 100-ml-Kolben 5 g (34 mmol) Phthalsäureanhydrid und 3,1 g (44 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 50 ml Pyridin gelöst. Die Reaktions-

mischung wird unter Rühren für 6 h bei 90 °C erhitzt, es tritt eine Gelbfärbung auf. Anschließend wird auf ca. 20 ml eingeeengt und die Lösung in 150 ml Eiswasser geschüttet, wobei sie sich rot färbt. Das Produkt fällt als orangener Feststoff aus, der abfiltriert und mit 1 normaler Salzsäure gewaschen wird. Man erhält 2,2 g (14 mmol; 41 % der theoretischen Ausbeute) 2-Hydroxy-isoindol-1,3-dion.

In der dritten Stufe wird 1,0 g (6,1 mmol) des Produkts aus der zweiten Stufe in 40 ml Dichlormethan gelöst und mit 0,85 ml (6,1 mmol) Triethylamin in einem 100-ml-Kolben vorgelegt. Die Lösung wird in Eiswasser gekühlt und 1,24 g (6,1 mmol) des Produkts aus der ersten Stufe gelöst in 10 ml gekühltem Dichlormethan werden über 5 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam aufgetaut und über Nacht gerührt. Anschließend wird mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird durch zweistündiges Trocknen an der Vakuumlinie entfernt. Man erhält 1,0 g (3,1 mmol; 50 % der theoretischen Ausbeute) Produkt als leicht gelbliches Pulver.

### 3.1.5 Synthese von 4-Methyl-4-methacryloxy-pentylmethacrylat (MMPM)

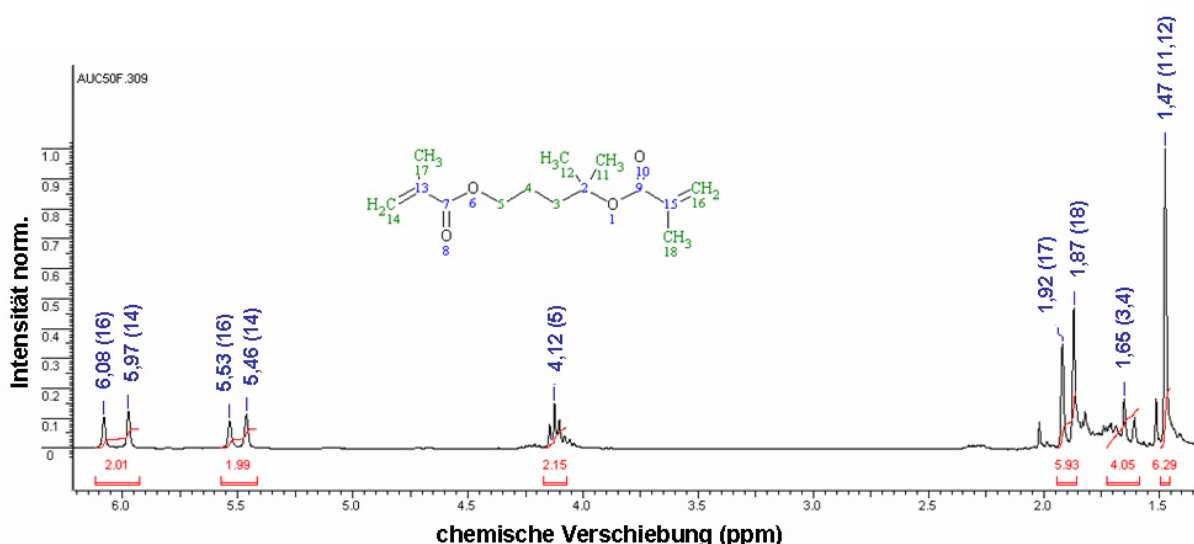


Für die erste Stufe werden in einem 250 ml Kolben 33,3 ml (100 mmol) einer 3 molaren Methylmagnesiumbromidlösung in Diethylether mit weiteren 66,7 ml trockenem Diethylether bei Raumtemperatur gerührt. Über 2 h wird 2,87 g (33 mmol) in 33 ml trockenem Diethylether gelöstes  $\gamma$ -Butyrolacton bei Raumtemperatur und unter Stickstoff zugetropft. Anschließend wird die Mischung für 2 h unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wird nun solange mit Eis und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, bis sich zwei klare Phasen bilden. Die etherische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase für 48 h perforiert. Nach Vereinigung der etherischen Phasen werden diese über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine fraktionierte Destillation des Rückstandes liefert 2,77 g (23,9 mmol; 72 % der

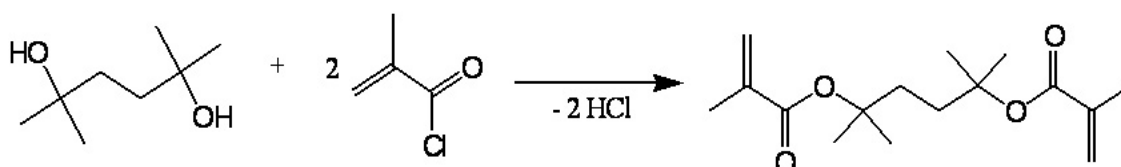
theoretischen Ausbeute) einer klaren farblosen viskosen Flüssigkeit von 2-Methyl-2,5-pentandiol (Siedepunkt  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $6\cdot 10^{-3}$  mbar).

In der zweiten Stufe wird in einem 100-ml-Kolben 2,70 g (22,9 mmol) des Diols zusammen mit 5,79 g (73,3 mmol) Pyridin und 40 ml Dichlormethan unter Stickstoff bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. 7,18 g (68,7 mmol) Methacrylsäurechlorid werden durch ein Septum zugespritzt und die Mischung wird für 2 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wird die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann wird dreimal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung (Petrolester : Essigsäureethylester : Triethylamin = 100 : 19 : 1) erhält man 2,8 g (10,9 mmol; 48 % der theoretischen Ausbeute) farbloses viskoses Öl.

Charakterisierung mit  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



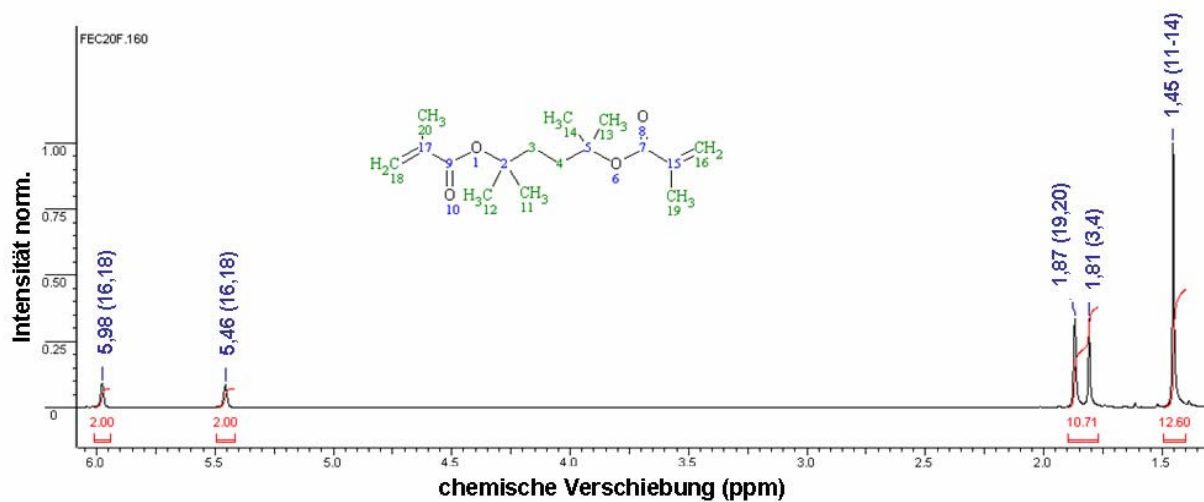
### 3.1.6 Synthese von 2,5-Dimethyl-2,5-hexandioldimethacrylat (DHDMA)



In einem 500 ml Dreihalskolben werden 3,56 g 4-Pyrolidinopyridin und 14,6 g (100 mmol) 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol vorgelegt. Der Kolben wird mit Stickstoff gespült und mit Eiswasser auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es werden 140 ml trockenes THF und 46,4 ml Triethylamin zugegeben. Nachdem sich alles gelöst hat (nach ca. 10 min), werden 23,2 ml (250 mmol)

Methacrylsäurechlorid gelöst in 60 ml trockenem THF langsam über 1 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung mit 300 ml Diethylether versetzt, wobei erneut ein Niederschlag ausfällt, der wieder abfiltriert wird. Die Lösung wird mit 300 ml Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Trennung (Hexan : Essigsäureethylester : Triethylamin = 100 : 20 : 1) erhält man 8,0 g (28 mmol 28 % der theoretischen Ausbeute) klares gelbes Öl.

Charakterisierung mit  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



### 3.2 Polymer-Kolloide mittels emulgatorfreie Emulsionspolymerisation

Für die Herstellung von Polymerdispersionen aus monodispersen Polymerlatizes, die zur Kristallisation von künstlichen Opalen geeignet sind, gibt es mehrere Methoden. In dieser Arbeit wird die SFEP verwendet, da mit ihr die meisten der verwendeten Monomere zu hoch monodispersen Kugeln im gewünschten Größenbereich polymerisiert werden konnten. Zusätzlich sind Polymerlatizes aus der SFEP in wässriger Phase dispergiert und elektrostatisch, aber mit relativ geringer Ladungsdichte stabilisiert, weshalb sie sich leicht kristallisieren lassen.

Um mit der SFEP hoch monodisperse Kolloide zu erhalten, müssen folgende Punkte beachtet werden: Da Sauerstoff Radikale abfängt und damit die Reaktion beenden kann, muss die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Um ein

monodisperses Produkt zu erhalten, ist eine starke und gleichmäßige Durchmischung äußerst wichtig, die mit Standardmagnetrühren nur schwer zu erreichen ist. Der Einsatz von Spezialrührfischen oder mechanischen Rührern führt zu wesentlich besseren Ergebnissen. Die SFEP verläuft radikalisch und wird mit der thermischen Spaltung eines wasserlöslichen, ionischen Initiators, meistens  $K_2S_2O_8$ , das in zwei  $KSO_4$ -Radikale zerfällt, initiiert. An dieses Radikal addiert sich nach dem klassischen Mechanismus der radikalischen Polymerisation Monomer, das zu einem geringen Teil in Wasser gelöst ist. Durch weitere Addition von Monomer wachsen die gestarteten Polymerketten. Es bilden sich Oligomere, die aufgrund ihrer Struktur als grenzflächenaktive anionische Emulgatoren angesehen werden können. Wenn die wachsenden Oligomere wegen ihrer Länge eine bestimmte Lösungsgrenze erreichen, bilden sie Nukleationskeime, die mit anderen Nukleationskeimen eine Art Mizelle bilden. Dieser Prozess dauert solange an, bis sich kolloidal stabile Teilchen gebildet haben. Das Partikelwachstum in den so entstandenen Latexpartikeln findet nun so lange statt, bis alles Monomer aufgebraucht ist oder die Polymerisation terminiert wird. Durch Probenentnahme während der Reaktion kann das Wachstum der Kolloide anhand der Reflexionsfarbe des Opals (nach Gleichung 10, Kapitel 2.2) verfolgt werden (siehe Abbildung 47).



Abbildung 47: Photographie von vier PtBMA-Opalen mit unterschiedlicher Kugelgröße. Die Dispersionen zur Kristallisation der Opale wurden während der Reaktion entnommen, man erkennt das Wachstum der Kugeln an der Veränderung der Reflexionsfarbe von blau über grün und gelb bis hin zu rot.

In dieser Arbeit wurden große (50 - 500 ml) und kleine (5 - 50 ml) Ansätze der SFEP durchgeführt, die verwendeten Aufbauten sind in Abbildung 48 skizziert.

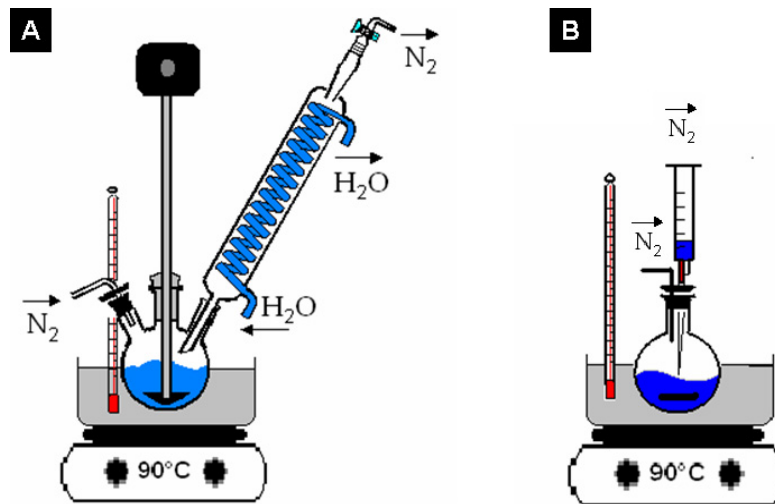


Abbildung 48: A) Aufbau für große Ansätze der SFEP von 50 bis 500 ml Lösungsmittel; B) Aufbau für kleine Ansätze der SFEP von 5 bis 50 ml Lösungsmittel.

Es wurden Homopolymere, vernetzte Polymere und Kern-Schale-Polymere aus den in Kapitel 3.1 vorgestellten funktionalen Monomeren und Methylmethacrylat hergestellt.

### 3.2.1 Homopolymerisation

Kolloide, die nur aus einem Monomer aufgebaut werden, lassen sich bei geeignetem Monomer hoch monodispers polymerisieren, da das System bei der Nukleation optimale Voraussetzungen bietet. Da Eigenschaften des Monomers (insbesondere Polarität und Reaktivität) einen entscheidenden Einfluss auf den Mechanismus der SFEP haben, lassen sich aus vielen Monomeren, die funktionelle Gruppen haben, nur selten direkt monodisperse Kolloide herstellen. Homopolymer-Kolloide finden wegen ihrer Einfachheit vor allem Verwendung als Effektpigmente (siehe Kapitel 4), als Matrix für die Herstellung von Replikastrukturen (siehe Kapitel 7) oder als Elektronenstrahlphotolack.<sup>9</sup> Einen Überblick darüber, bei welchen der verwendeten Monomeren eine Homopolymerisation möglich ist, gibt Abbildung 49.

Homopolymerisation erfolgreich durchgeführt	Homopolymerisation nicht möglich
tBMA, MMA, GMA,	THPMA, MLMA, MAMA, EGDMA, MMPM, DHDMA, PFS, TCPA, PCPA, PFPA

Abbildung 49: Überblick über mögliche Monomeren für eine Homopolymerisation.

<sup>9</sup> F. Jonsson, C.M. Sotomayor Torres, J. Seekamp, M. Schniederger, A. Tiedemann, J. Ye, R. Zentel, *Microelectron. Eng.* **2005**, 78–79, 429.

### 3.2.1.1 Reaktionsführung der Homopolymerisation: *t*BMA

Die Homopolymerisationen laufen immer sehr ähnlich ab. Es werden dabei nur 4 Parameter variiert: zum einen das verwendete Monomer, dann das Verhältnis von Monomer zu Lösungsmittel, von dem die resultierende Kugelgröße abhängt, sowie die Menge an verwendetem Lösungsmittel und die Reaktionstemperatur. Normalerweise wird die Reaktion bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt, für GMA musste die Temperatur auf 70 °C reduziert werden, da das Monomer thermolabil ist. Exemplarisch wird die Homopolymerisation für *t*BMA gezeigt. In Abbildung 50 ist der Ablauf der Reaktion anhand eines Reaktionsschemas veranschaulicht.

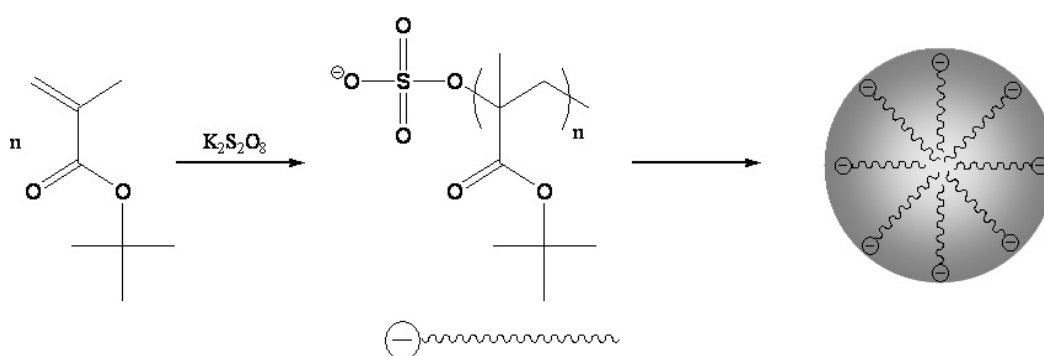


Abbildung 50: Reaktionsschema für die Homopolymerisation von *t*BMA mittels SFEP zu monodispersen Kolloiden.

Für die Synthese von *Pt*BMA-Kolloiden in 150 ml Lösungsmittel mit einem Kugeldurchmesser von ungefähr 300 nm wird ein 250-ml-Dreihalskolben mit einem Stickstoffeinlass, einem Rückflusskühler und einem mechanischen Rührer versehen (siehe Abbildung 48A). Im Kolben werden 150 ml Reinstwasser vorgelegt, anschließend wird der Inhalt unter Stickstoffatmosphäre im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Nach 30 min werden 8 ml (56 mmol) undestilliertes *t*-Butylmethacrylat durch ein Septum zugespritzt. Durch starkes, aber gleichmäßiges Rühren mit einem KPG-Rührer bei bis zu 400 U/min wird sowohl vertikale als auch horizontale Durchmischung gewährleistet und das Monomer im Lösungsmittel emulgiert. Um die Polymerisation zu starten, werden nach weiteren 30 min 5 ml (1,8 mmol) einer Kaliumperoxodisulfat-Lösung (10 Gew%) als Initiator zugefügt. Diese Lösung wird vorher ebenfalls für 10 min bei 90 °C erhitzt und mit Stickstoff geflutet. Nach 60 min bei 90 °C wird die Polymerisation durch fünfminütiges Einleiten von Druckluft in die Reaktionsapparatur abgebrochen. Um Verunreinigungen aus der Polymerdispersion zu entfernen, wird die noch warme Reaktionslösung filtriert und das Filtrat zentrifugiert. Die Zentrifugation erfolgt so lange, bis sich eine klare Lösung über



dem schillernden Bodensatz gebildet hat (abhängig von der Kugelgröße 5 – 120 min). Die flüssige Phase wird abdekantiert und der Bodensatz in 60 ml destilliertem Wasser redispergiert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, um das Polymer vollständig von niedermolekularen Reaktionsrückständen zu reinigen. Das Polymer wird als 5- bis 30%ige wässrige Dispersion aufbewahrt. Die Ausbeute liegt je nach Umsatz, abgetrenntem Koagulat und Zentrifugat zwischen 50 und 90 %.

### 3.2.2 Copolymerisation mit Vernetzern

Der Einsatz von Vernetzern bietet eine einfache Möglichkeit, die Eigenschaften der Kolloide zu erweitern. Die Vernetzung findet hierbei zwischen den einzelnen Polymersträngen statt, aus denen die Kugeln aufgebaut sind. Aus der Vernetzung ergeben sich zwei Vorteile, zum einen steigt die Glasübergangstemperatur des Materials, woraus eine höhere thermische Stabilität resultiert. Zum anderen erhöht man die Lösungsmittelresistenz; die miteinander verbundenen Polymerstränge lassen sich durch das Eindringen von Lösungsmittelmolekülen nicht mehr so leicht aufquellen, dass die Kolloidstruktur verloren geht. Dieses Aufquellen der Kolloide hat noch einen weiteren positiven Effekt: Es ermöglicht es, funktionale Fremdstoffe in die Polymerkugeln einzudiffundieren (siehe Kapitel 8.1).

Als günstiger Anteil des Vernetzers am Copolymer haben sich 5 mol% herausgestellt. Bei diesem Vernetzungsgrad ändern sich die Bedingungen für die Nukleation kaum, so dass noch hoch monodisperse Kolloide erhalten werden können, andererseits ist die Lösungsmittelresistenz schon stark erhöht aber ein Quellen der Kugeln ist noch ohne weiteres möglich. Einen Überblick über die Zusammensetzung der hergestellten vernetzten Kolloide gibt Abbildung 51. Mögliche Vernetzer sind Monomere auf Methacrylatbasis, die im Gegensatz zu *t*BMA oder MMA nicht nur eine polymerisierbare Doppelbindung in ihrer Struktur aufweisen, sondern zwei oder auch mehr. Während der Polymerisation bildet sich dann ein statistisches Copolymer aus z. B. *t*BMA und dem Vernetzer.

Monomer	Eingesetzte Vernetzer
MMA	EGDMA
<i>t</i> BMA	EGDMA, MMPM, DHDMA

Abbildung 51: Überblick über die Zusammensetzung der hergestellten vernetzten Kolloide.

Bei der Vernetzung von PtBMA-Kolloiden wurden auch die funktionalen Vernetzer MMPM und DHDMA eingesetzt. Sie bieten den Vorteil, dass sich die Vernetzungspunkte unter sauren Bedingungen wieder spalten lassen. Da photoprozessierbare vernetzte PtBMA-Kolloide nach der photoinduzierten chemischen Umsetzung löslich werden sollen, ist die Möglichkeit der reversiblen Vernetzung für eine gute Auflösung notwendig (siehe Kapitel 8.1). MMPM kann an einer Seite gespalten werden, DHDMA sogar an beiden Seiten, wodurch die Löslichkeit verbessert werden konnte.

### 3.2.2.1 Reaktionsführung der Copolymerisation: tBMA und MMPM

Da in dieser Arbeit das vernetzende Monomer zusammen mit dem zu vernetzenden Monomer gemischt wird und eine gemeinsame Polymerisation stattfindet, laufen alle Polymerisationen ähnlich ab. Dabei kommt es zu einer isotropen Vernetzung innerhalb des gesamten Latexpartikels. Die Reaktionsführung der Copolymerisation mit Vernetzern unterscheidet sich nur in einem Punkt von der Homopolymerisation, ansonsten verläuft sie analog zu der in Kapitel 3.2.1.1 beschriebenen Methode. Die Vernetzung der Polymerlatizes wird durch die Zugabe einer Monomermischung erreicht, diese besteht z. B. aus 95 mol% (8,35 ml; 58 mmol) tBMA und aus 5 mol% (0,75 ml; 3 mmol) MMPM als Vernetzer. Die Gesamtmenge an Monomer bestimmt hierbei den resultierenden Kugeldurchmesser. In Abbildung 52 ist der Ablauf der Reaktion anhand eines Reaktionsschemas veranschaulicht.

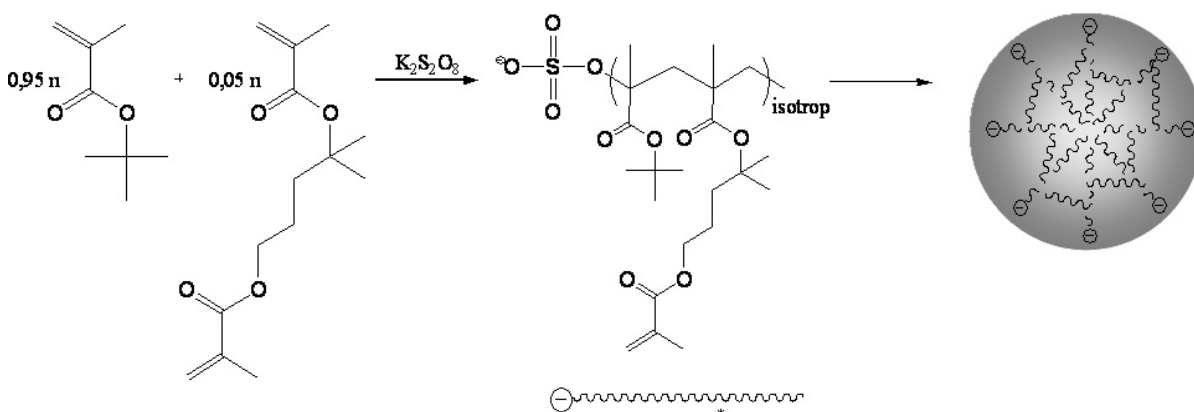


Abbildung 52: Reaktionsschema für die Copolymerisation von tBMA und dem Vernetzer MMPM mittels SFEP zu monodispersen vernetzten Kolloiden.

### 3.2.3 Copolymerisation mit funktionalen Monomeren

Ein Schwerpunkt in dieser Arbeit ist die Photostrukturierung von Polymer-Opalen. Verwendet man *Pt*BMA und integriert einen Photosäuregenerator in die Kolloidstruktur, erhält man Systeme, in die mit UV-Lithographie Defekte eingebracht werden können. Die Auflösungsgrenze liegt hier bei ca. 20  $\mu\text{m}$ , und die Defekte lassen sich direkt zweidimensional (siehe Kapitel 8.1) oder über einen Mehrschichtaufbau auch dreidimensional erzeugen (siehe Kapitel 8.2). Zwei-Photonen-Lithographie bietet sowohl eine bessere Auflösung (ca. 300 nm) als auch die Möglichkeit, direkt beliebige 3D Strukturen in der Tiefe des Opals zu erzeugen (siehe Kapitel 8.5). Um diese Vorteile ausnutzen zu können, braucht man ein lichtempfindliches System, das in der Lage ist, Zwei-Photonen-Absorption durchzuführen. Dies kann durch den Einbau von sensibilisierenden Farbstoffen (siehe Kapitel 3.2.5) oder speziellen Photosäuregeneratoren erreicht werden. Ein Nachteil dabei ist, dass die Effektivität der Zwei-Photonen-Absorption (produzierte Säure) im Vergleich zur UV-Lithographie deutlich geringer ist.

Im Folgenden wird die Copolymerisation von *t*BMA mit anderen säurelabilen Monomeren (THPMA, MLMA, MAMA) beschrieben. Da die anderen Monomere säurelabiler als *t*BMA sind, sollte auch das Copolymer sensitiver sein, Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 3.5.4 gezeigt. Damit sich die labilen Monomere in einer SFEP unbeschadet polymerisieren lassen, mussten die Bedingungen teilweise drastisch verändert werden. Der pH-Wert liegt bei der Reaktion normalerweise bei 5, wurde aber im Rahmen dieser Experimente zwischen 5 und 12 variiert. Auch die Reaktionstemperatur wurde erniedrigt, von 90 °C bis auf Raumtemperatur. Damit bei Temperaturen unter 70 °C noch eine Reaktion stattfindet, mussten Zusatzstoffe wie Natriumdodecylsulfat oder Natriumhydrogensulfat zugegeben werden. Für Temperaturen unter 40°C musste ein anderer Initiator verwendet werden, hier lassen sich bevorzugt Initiatoren einsetzen, die sich bei UV-Einstrahlung zersetzen, wie 4,4-Azobiscyanovaleriansäure. Die geänderten Reaktionsbedingungen wurden immer erst an der Homopolymerisation von *t*BMA getestet und optimiert, bis monodisperse Kolloide entstanden, wobei nur selten wirklich hoch monodisperse Kugeln hergestellt werden konnten.

#### 3.2.3.1 Reaktionsführung der Copolymerisation: *t*BMA und MAMA

Trotz aller Modifikationen der Reaktionsbedingungen war es nicht möglich, THPMA in Kolloide mit einzupolymerisieren, da es während der Reaktion immer zu Methacrylsäure

umgesetzt wurde. Mit MAMA und MLMA konnten monodisperse Mischkolloide mit *t*BMA hergestellt werden, der Anteil an *t*BMA wurde dabei zwischen 55 und 95 vol% variiert.

Die Reaktion wurde wegen der geringen Mengen an vorhandenem Monomer nur in sehr kleinem Maßstab (mit der in Abbildung 48B gezeigten Apparatur) angesetzt. 10,1 mg (36  $\mu$ mol) des Initiators Kaliumperoxodisulfat werden in 5 ml Wasser bei 80 °C gelöst und unter kräftigem gleichmäßigem Rühren 30 min mit Stickstoff durchflutet. 130  $\mu$ l (0,9 mmol) *t*BMA werden mit 24  $\mu$ l (0,1 mmol) MAMA gemischt und gemeinsam zugespritzt. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch fünfminütiges Einleiten von Druckluft terminiert. Die erhaltene Dispersion wird zur Reinigung filtriert und zentrifugiert. In Abbildung 53 ist der Ablauf der Reaktion anhand eines Reaktionsschemas dargestellt.

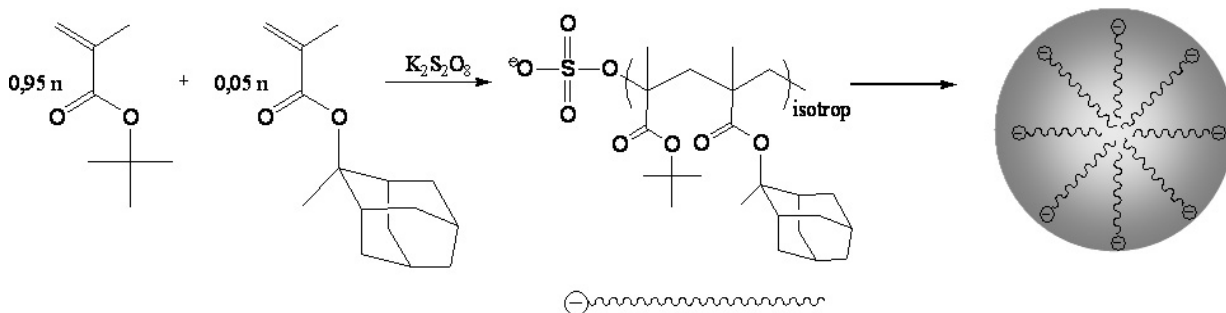


Abbildung 53: Reaktionsschema für die Copolymerisation von *t*BMA mit MAMA mittels SFEP zu monodispersen Kolloiden.

### 3.2.3.2 Reaktionsführung der Copolymerisation: *t*BMA und VSI

Um die Konzentration an Photosäuregenerator in den Kugeln zu erhöhen, wurde VSI synthetisiert. Dieses Molekül hat den Vorteil, dass es mit seiner Doppelbindung in die Kolloide einpolymerisiert werden kann. Dadurch können höhere Konzentrationen des PAG im Polymer erreicht werden als über Diffusion, und zusätzlich zu diesem PAG können noch weitere PAGs eindiffundiert werden. Hierzu wurde bisher nur eine erste Versuchsreihe zusammen mit Lorenz Steidl von den Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt. Dabei wurde zum einen das reine Copolymer und zum anderen drei weitere Copolymere mit Zugabe von verschiedenen sensibilisierenden Farbstoffen hergestellt. Leider konnte noch keine hohe Monodispersität erreicht werden. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 54 skizziert.

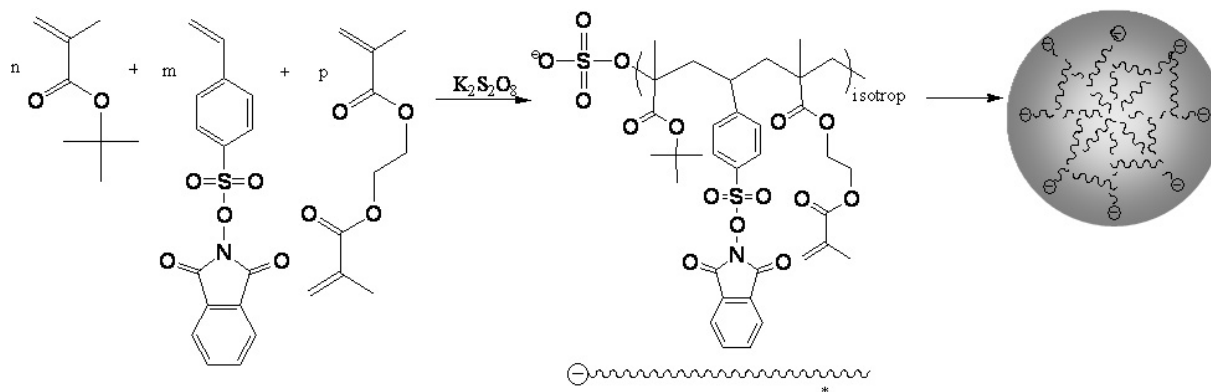


Abbildung 54: Reaktionsschema für die Copolymerisation von *t*BMA mit VSI und Vernetzer mittels SFEP.

Die Reaktion wurde wegen der geringen Mengen an vorhandenem Monomer nur in sehr kleinem Maßstab (mit der in Abbildung 48B gezeigten Apparatur) angesetzt. 24 ml destilliertes Wasser und 22,9 mg (82  $\mu$ mol) Initiator  $K_2S_2O_8$  werden in einem 100-ml-Kolben vorgelegt. Die Lösung wird unter starkem, gleichmäßigem Rühren auf 90 °C temperiert und mit Stickstoff geflutet. Die Monomermischung wird am Vortag angesetzt, dabei werden 1,2 ml (8,5 mmol) *t*BMA, 0,08 ml (0,4 mmol) EGDMA und 50 mg (0,15 mmol) VSI in 5 ml Aceton gelöst, das über Nacht abdampft. Nachdem das Reaktionsgefäß 30 min lang temperiert wurde, wird die Monomermischung zugespritzt. Nach 1 h Reaktionszeit wird die Reaktion durch Einleiten von Druckluft beendet. Die erhaltene Dispersion wird durch Filtrieren und Zentrifugieren aufgereinigt.

### 3.2.4 Kern-Schale-Kolloide

Für die Herstellung von funktionalen Kolloiden bietet sich der Aufbau von Kern-Schale-Strukturen an. Die Monodispersität der Kolloide wird in der Nukleationsphase der Polymerisation bestimmt. Wird also ein Standardmonomer wie *t*BMA oder MMA für die Herstellung des Kerns verwendet, ist die Grundlage für hoch monodisperse Kolloide gelegt. In einem zweiten Schritt kann man nun die Schale aus einem funktionalen Monomer (GMA, PFS, TCPA, PCPA oder PFPA) aufpolymerisieren. Da an den funktionalen Einheiten Reaktionen stattfinden sollen, ist eine hohe Oberflächenkonzentration notwendig, was durch die Kern-Schale-Architektur direkt gegeben ist.

Die Reaktionen der funktionalen Gruppen können entweder an den in Wasser dispergierten Kolloiden durchgeführt werden oder nach der Kristallisation des künstlichen Opals. Da die Oberflächenreaktionen die Monodispersität der Kugeln verschlechtern, wodurch die

Kristallisation erschwert wird, ist es sinnvoll, zuerst zu kristallisieren und danach die Reaktionen am Opal durchzuführen. Konkrete Reaktionen und Anwendungen für funktionale Kolloide werden in Kapitel 6 beschrieben.

### 3.2.4.1 Reaktionsführung zu Kern-Schale-Kolloiden: *t*BMA-Kern und GMA-Schale

Die Reaktionsbedingungen der SFEP müssen nur geringfügig geändert werden, um auch Kern-Schale-Kolloide herstellen zu können. Da die Schalen meist aus reaktiven Monomeren bestehen, wurde die Reaktionstemperatur auf 80°C oder sogar 70°C verringert. Dies kann entweder für beide Monomere oder erst vor Zugabe des zweiten Monomers geschehen. Durch die Absenkung der Reaktionstemperatur verlängert sich die Reaktionszeit; die Gesamtreaktionszeit wurde nach der RGT-Regel (Halbierung der Reaktionsgeschwindigkeit pro 10 °C) angepasst. Die Monomere wurden in verschiedenen Reihenfolgen zugegeben (1. *t*BMA + 2. GMA; 1. GMA + 2. *t*BMA; *t*BMA + GMA in einem Schritt). Nur wenn GMA in einem 2. Schritt zugegeben wurde, konnten Oberflächenreaktion an den Kolloiden durchgeführt werden. Durch den Zusatz von geringen Mengen des Natriumsalzes der *p*-Styrolsulfonsäure während des zweiten Polymerisationsschrittes konnte die Oberflächenkonzentration an GMA noch erhöht werden. Dieses Monomer hält sich wegen seiner Ladung bevorzugt an der Oberfläche des Kolloids auf, das Gleiche gilt für die Polymerketten, in die es eingebaut wird.

Ein Reaktionsschema für die Herstellung von Kern-Schale-Kolloiden ist in Abbildung 55 dargestellt.

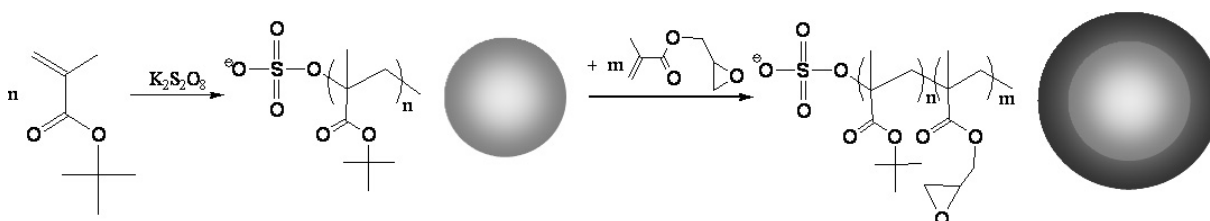


Abbildung 55: Reaktionsschema für die Polymerisation von monodispersen Kern-Schale-Kolloiden mit *t*BMA-Kern und GMA-Schale mittels SFEP.

Die Kern-Schale-Kolloide wurden in einem 250-ml-Kolben (Aufbau siehe Abbildung 48A) mit Stickstoffeinlass, Kühler und KPG-Rührer synthetisiert. 7,55 ml (53 mmol) *t*BMA (für den Kern) werden in 150 ml destilliertem Wasser unter starkem, gleichmäßigem Rühren emulgiert. Bei 80 °C wird der Kolben für 30 min mit Stickstoff geflutet. Um die Polymerisation zu starten, werden 5 ml (1,8 mmol) einer Kalium-

peroxodisulfat-Lösung (10 Gew%) als Initiator zugefügt. Diese Lösung wird vorher ebenfalls für 10 min bei 90 °C erhitzt und mit Stickstoff geflutet. Für die Bildung der Schale wird nach 60 min ein zweites Monomer zugegeben, z. B. 0,76 ml (5,3 mmol) GMA. Nach 60 min wird das Reaktionsgefäß mit Druckluft geflutet und die Reaktion beendet. Um Verunreinigungen aus der Polymerdispersion zu entfernen, wird die noch warme Reaktionslösung filtriert und das Filtrat zentrifugiert. Die Zentrifugation erfolgt so lange bis sich eine klare Lösung über dem schillernden Bodensatz gebildet hat (abhängig von der Kugelgröße 5 – 120 min). Die flüssige Phase wird abdekantiert und der Bodensatz in 60 ml destilliertem Wasser redispersiert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, um das Polymer vollständig von niedermolekularen Reaktionsrückständen zu reinigen. Die Aufbewahrung erfolgt als 5- bis 30%ige wässrige Dispersion. Die Ausbeute liegt je nach Umsatz, abgetrenntem Koagulat und Zentrifugat zwischen 50 und 90 %.

### 3.2.5 Polymerisation mit Fremdstoffen

Mit der Copolymerisation von gemischten Kolloiden (siehe Kapitel 3.2.3) und mit dem Aufbau von Kern-Schale-Kolloiden (siehe Kapitel 3.2.4) wurden zwei Möglichkeiten beschrieben, funktionale Monomere in Kolloide einzubauen. Diese Methoden können jedoch nicht angewendet werden, wenn das funktionale Molekül keine polymerisierbare Gruppe besitzt.

Für die Photostrukturierung (siehe Kapitel 8) von Opalen war es notwendig, verschiedene Photosäuregeneratoren und sensibilisierende Farbstoffe in die Kolloide einzubauen – zur Optimierung des lichtempfindlichen Systems und zur Anpassung an UV- bzw. Zwei-Photonen-Lithographie. Die einfachste Möglichkeit dazu bietet das Quellen von vernetzten Kugeln, in die Fremdstoffe eindiffundiert werden können (siehe Kapitel 8.1). Doch wird durch Quellen und Entquellen die Monodispersität der Kolloide verschlechtert und die resultierenden Polymer-Opale haben nur eine mittelmäßige Qualität.

Die Fremdstoffe können aber auch bei der Polymerisation mit eingesetzt werden, wodurch sie in Hohlräume der entstehenden Kolloide eingebaut werden. Die SFEP muss dazu leicht modifiziert werden, doch ist es möglich, eine Vielzahl an Photosäuregeneratoren (siehe Abbildung 56) oder Farbstoffen (siehe Abbildung 57) über diese Methode einzubauen. Es konnten nicht nur höhere Monodispersitäten, sondern auch höhere Konzentrationen der funktionalen Fremdstoffe in den Kolloiden erreicht werden, als dies über die Diffusion in gequollene Kolloide möglich war.



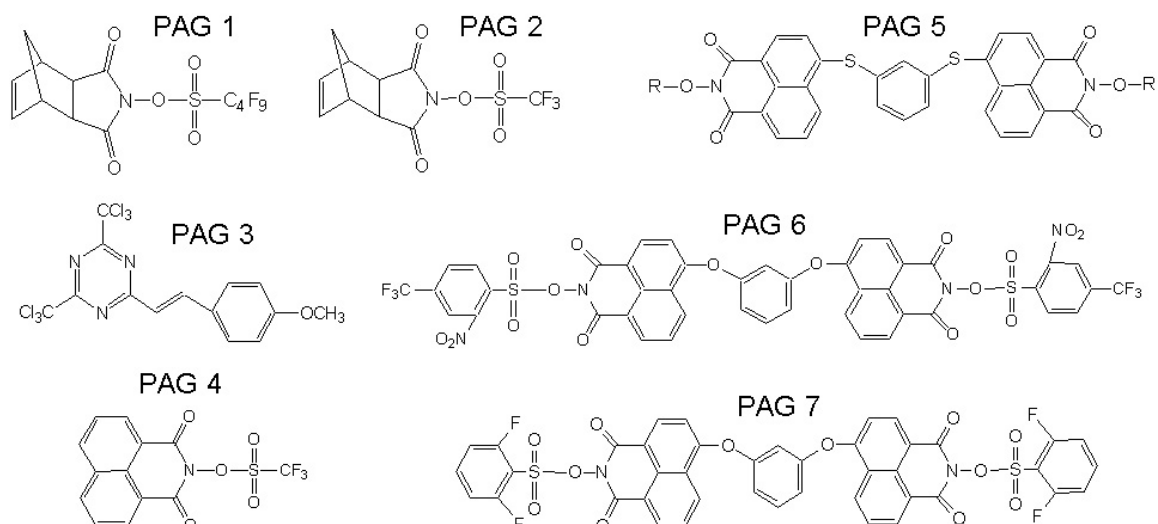


Abbildung 56: Photosäuregeneratoren, die bei der SFEP als Fremdstoffe in Kolloide eingebaut wurden.

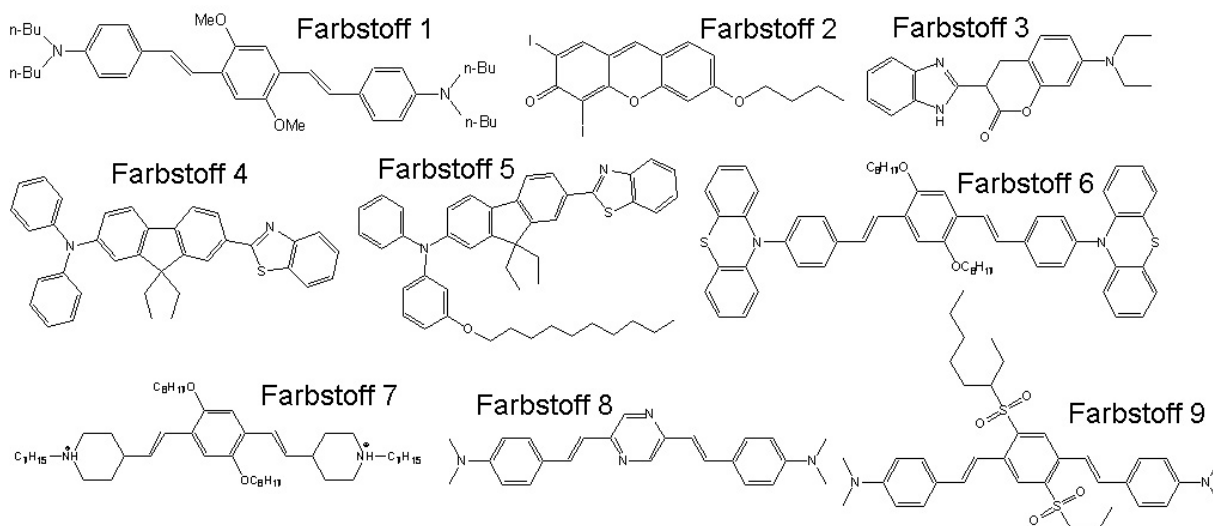


Abbildung 57: Farbstoffe, die bei der SFEP als Fremdstoffe in Kolloide eingebaut wurden.

PAG 1 - 4 sind kommerziell erhältliche Photosäuregeneratoren für UV-Lithographie. Die Photosäuregeneratoren PAG 5 - 7 wurden von Lorenz Steidl an der Cornell University in Ithaca (USA) synthetisiert und sind speziell für Zwei-Photonen-Absorptionsprozesse maßgeschneidert. Für die Verträglichkeit der Fremdstoffe mit der SFEP ist es notwendig, dass diese nichtionisch sind. Die Farbstoffe 1 - 9 sind in der Lage, Zwei-Photonen-Absorption durchzuführen; sie können als Sensibilatoren zugesetzt werden, wodurch die Erzeugung von Säure durch den Photosäuregenerator erhöht werden soll. Die Farbstoffe 2 und 3 sind kommerziell erhältlich, die Farbstoffe 1 und 4 - 9 wurden von PD Dr. Heiner Detert von der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz zur Verfügung gestellt.

### 3.2.5.1 Reaktionsführung mit Fremdstoffen: *t*BMA, MPPM, PAG 1, Farbstoff 1

Der Einbau von Fremdstoffen während der SFEP funktioniert sowohl mit vernetzten als auch mit unvernetzten Kolloiden. Mit vernetzten Kolloiden konnten jedoch lichtempfindlichere Systeme erzeugt werden, was auf eine höhere Konzentration der eingebauten Fremdstoffe schließen lässt. Die hier beschriebenen Kolloide sind das Standardsystem für die Photostrukturierung, analog wurden alle in Abbildung 56 und Abbildung 57 aufgeführten Fremdstoffe einpolymerisiert. Auch die Monomere wurden variiert, sowohl der Vernetzer (EGDMA, MPPM, DHDMA) als auch der spaltbare Ester (*t*BMA, MLMA, MAMA). Ein Reaktionsschema für die Polymerisation von Kolloiden mit eingebauten Fremdstoffen zeigt Abbildung 58.

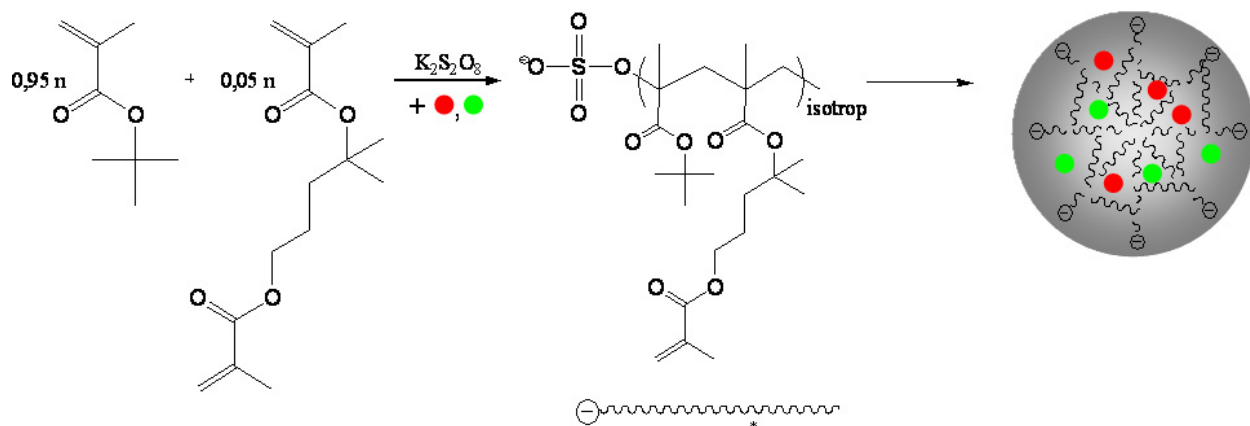


Abbildung 58: Reaktionsschema für die Polymerisation von monodispersen vernetzten PtBMA-Kolloiden mit eingebauten Fremdstoffen mittels SFEP.

Die Reaktion wurde wegen der geringen Mengen an vorhandenen Fremdstoffen nur in sehr kleinem Maßstab (mit der in Abbildung 48B gezeigten Apparatur) angesetzt. 40 mg (0,14 mmol) des Initiators Kaliumperoxodisulfat werden in 25 ml Wasser bei 80 °C gelöst und unter kräftigem gleichmäßigem Rühren 30 min mit Stickstoff durchflutet. 100 mg (0,22 mmol) PAG 1 und 10 mg (17 µmol) Farbstoff 1 werden in 0,87 ml (6 mmol) *t*BMA und 60 µl (0,24 mmol) MPPM gelöst und gemeinsam zugespritzt. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch fünfminütiges Einleiten von Druckluft terminiert. Die erhaltene Dispersion wird zur Reinigung filtriert und zentrifugiert.

### 3.2.6 Polymerisation mit CTA

Mit den bisher vorgestellten Methoden ist es möglich, hoch monodisperse Kolloide herzustellen. Die Kolloide bestehen aus Polymersträngen, die eine Polydispersität

zwischen 2 und 2,8 haben, wie es für eine freie radikalische Polymerisation zu erwarten ist. Die SFEP kann aber so modifiziert werden, dass sie nach dem Mechanismus einer kontrollierten radikalischen Polymerisation wie RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) abläuft (siehe Abbildung 59).<sup>10</sup> Die Kontrolle der Reaktion wird durch reversible Kettenübertragungsreaktionen erreicht. Dabei addiert eine wachsende Radikalkette an das so genannte RAFT-Agens, wobei ein intermediäres Radikal entsteht. Auf Grund der Struktur der RAFT-Agenzien hat dieses Intermediat die Möglichkeiten, zu verschiedenen Seiten hin zu fragmentieren, wodurch wiederum ein RAFT-Agens sowie ein zum Wachstum zur Verfügung stehendes Radikal zurückgebildet werden. Auf diese Weise ist die Propagationswahrscheinlichkeit über alle Ketten gleichverteilt. Die durchschnittliche Kettenlänge des gebildeten Polymers ist proportional zur Konzentration des RAFT-Agens sowie zum Reaktionsumsatz. Erste Versuche zeigten, dass die Polydispersität der einzelnen Polymerstränge der Kolloide auf 1,1 verbessert werden kann, allerdings gelang dies bisher nur für geringe Molekulargewichte und bei schlechterer Monodispersität der Kolloide (siehe Kapitel 3.5.5).

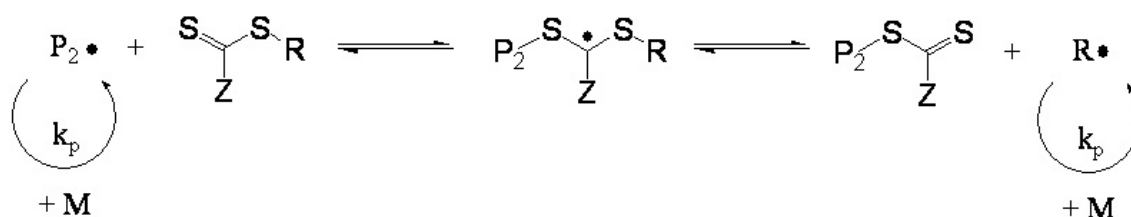


Abbildung 59: Mechanismus der RAFT-Polymerisation.

### 3.2.6.1 Reaktionsführung SFEP mit RAFT-Agens: MMA + CTA 1

Für die RAFT-SFEP mit CTA kann nicht der Standardinitiator  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  verwendet werden, da er die RAFT-Agenzien angreift. Hier wurde in Anlehnung an Systeme für RAFT-Polymerisation in wässriger Lösung der kommerziell erhältliche Initiator 4,4'-Azo-bis-(4-cyanvaleriansäure) (IACVA) eingesetzt.<sup>11</sup> Als Kettenübertragungsreagenz wurde CTA 1 verwendet, wie im Reaktionsschema für die modifizierte SFEP (Abbildung 60) dargestellt.

<sup>10</sup> J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.

<sup>11</sup> C.L. McCormick, A.B. Lowe, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 312.

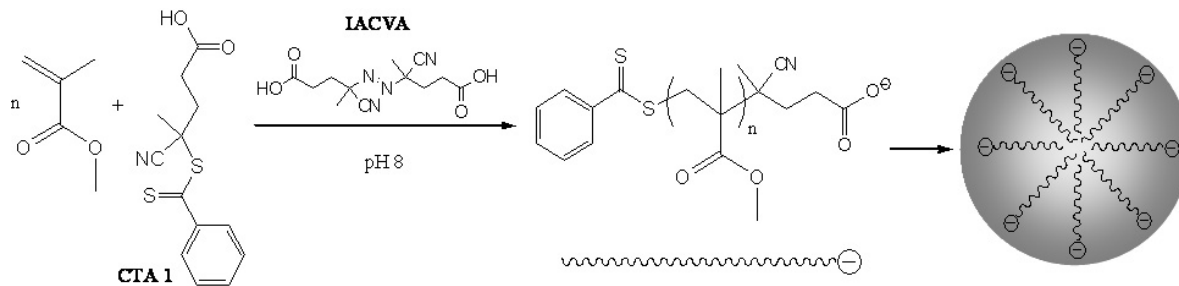


Abbildung 60: Reaktionsschema für die Polymerisation von monodispersen PMMA-Kolloiden aus monodispersen Polymersträngen mittels SFEP.

Die Reaktion wird in kleinem Maßstab (mit der in Abbildung 48B gezeigten Apparatur) angesetzt. 40 mg (0,14 mmol) des Initiators IACVA werden in 25 ml Wasser bei 70 °C gelöst. Durch Zugabe von NaOH wird die Lösung auf einen pH-Wert von 8 eingestellt und unter kräftigem gleichmäßigem Rühren 30 min mit Stickstoff durchflutet. 80 mg (0,29 mmol) CTA 1 werden in 2,5 ml (25 mmol) MMA gelöst und gemeinsam zugespritzt. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch fünfminütiges Einleiten von Druckluft terminiert. Die erhaltene Dispersion wird zur Reinigung filtriert und zentrifugiert.

### 3.3 SiO<sub>2</sub>-Kolloide mittels Stöber-Prozess

In dieser Arbeit wurden im Rahmen des EU-Projekts PHAT (siehe Kapitel 5) neben Polymer-Opalen auch SiO<sub>2</sub>-Opale verwendet. Das Ziel hierbei war die Herstellung von Hybrid-Architekturen aus 2D und 3D photonischen Kristallen auf strukturierten Siliziumwafern, die Licht im Bereich von 1540 nm, dem Wellenlängenbereich der Telekommunikation, manipulieren können. Dies ist einmal über die Replizierung der SiO<sub>2</sub>-Kolloide mit Silizium möglich (benötigter Kugeldurchmesser 890 nm) oder direkt mit den SiO<sub>2</sub>-Kolloiden (benötigter Kugeldurchmesser 700 nm). Des Weiteren soll ein Farbstoff eingebaut werden, der bei 1540 nm Licht emittiert (z. B. Er(III)). Für den inversen Opal muss der Farbstoff in die Silizium-Replika integriert werden, für den SiO<sub>2</sub>-Opal direkt in die Kolloide. Da das Projekt erst auf die Replizierung mit Silizium ausgerichtet war, wurden Kolloide mit einem Durchmesser von 890 nm verwendet, die von Prof. Klaus Unger von der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz bezogen wurden. Die spätere Ausrichtung auf Er(III)-dotierte Kolloide mit einem Durchmesser von 700 nm erforderte eine gezielte Synthese. Für die Herstellung dieser monodispersen SiO<sub>2</sub>-Kolloide wurde der Stöber-Prozess verwendet (siehe Kapitel 2.2.1.5).

### 3.3.1 Reaktionsführung Stöber-Prozess: TEOS

Im Stöber-Prozess wird ein Silikat-Monomer polymerisiert. Die Menge des Monomers bestimmt hierbei den resultierenden Kugeldurchmesser. Einen Überblick über synthetisierte Kolloide gibt Abbildung 61.

Probe #	Kugeldurchmesser [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]
1	594	1300
2	677	1480
3	704	1540
4	720	1580
5	768	1680
6	795	1740
7	983	2150
8	1390	3040

Abbildung 61: Überblick über die hergestellten SiO<sub>2</sub>-Partikel.

Hier wird beispielhaft die Synthese von Probe 2 beschrieben: In einem 2-l-Erlenmeyerkolben werden 450 ml Ethanol und 100 ml konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung stark und gleichmäßig gerührt. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff gespült und mit einem Septum verschlossen. Eine Monomerlösung von Tetraethylorthosilikat (TEOS) in Ethanol (1 : 4) wird angesetzt und tropfenweise mit einer Spritzenpumpe (10 ml pro Stunde) zugegeben. Nach der Zugabe von 102 ml Monomerlösung wird die Reaktion abgebrochen. Die Kolloid-Dispersion wird durch Filtration und Zentrifugation gereinigt. Der ansteigende Kugeldurchmesser wurde während der Reaktion kontrolliert (siehe Abbildung 62).

<b>zugegebenen Monomermenge [ml]</b>	53	61	71	83	95	102
<b>Kugeldurchmesser [nm]</b>	~ 540	~ 560	~ 600	~ 640	~ 680	~ 700

Abbildung 62: Anstieg des Kugeldurchmessers mit der Monomerzugabe. Der Kugeldurchmesser wurde durch Auswerten von Bildern eines optischen Mikroskops ermittelt.

Die hergestellten Kugeln wurden mit NIR-Spektroskopie, TEM und optischer Mikroskopie untersucht, um zu überprüfen, ob die gewünschte Größe von 700 nm und damit eine Reflexion bei 1540 nm erreicht wurde (siehe Abbildung 63).

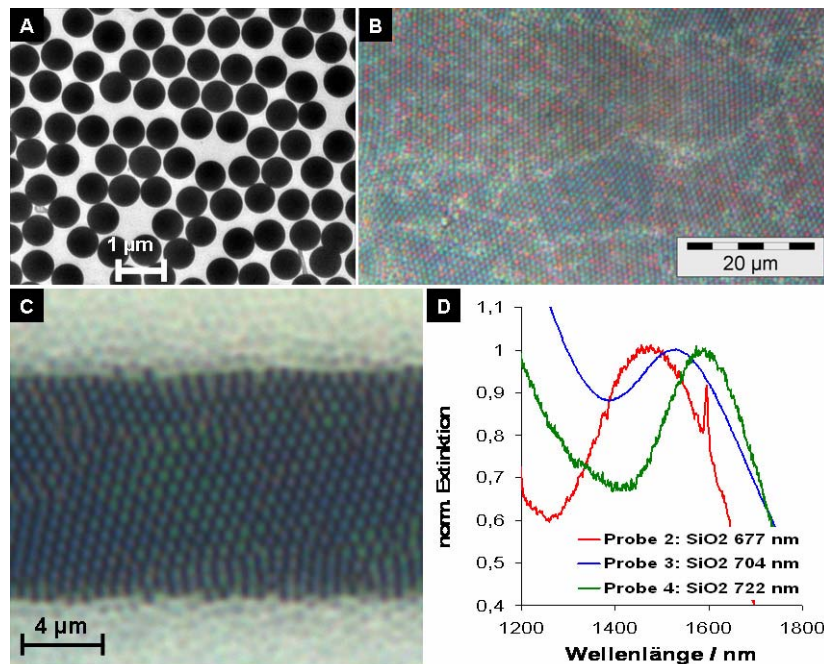


Abbildung 63: A) TEM-Bild von Kugeln aus Probe 5; B) Aufnahme im Auflichtmikroskop eines Opals aus Kolloiden von Probe 3; C) Aufnahme im Auflichtmikroskop eines Opals auf einem strukturiertem Substrat aus Kolloiden von Probe 2; D) NIR-Spektrum mit den Stoppbändern von Opalen aus Kolloiden von Probe 2-4.

### 3.3.2 Einbau von Er(III) in SiO<sub>2</sub>-Kolloide

Für den Einbau von Erbium in SiO<sub>2</sub>-Kolloide gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Einbau des Erbiums während der Synthese der Kolloide.
- Funktionalisierung der Kolloide mit Liganden, die Erbium komplexieren können.
- Adsorption von Erbium an die Partikel nach der Synthese aber vor der Kristallisation
- Adsorption von Erbium and die Partikel nach Synthese und Kristallisation.

Dass mit diesen Methoden Erbium in die Kolloide eingebaut werden kann, kann man durch Messen der Photolumineszenz (PL) (siehe Abbildung 64) nachweisen. Vor der Messung der PL muss das Er(III) durch Ausheizen – 6 h bei 500 °C und 1 h bei 750 °C – aktiviert werden.

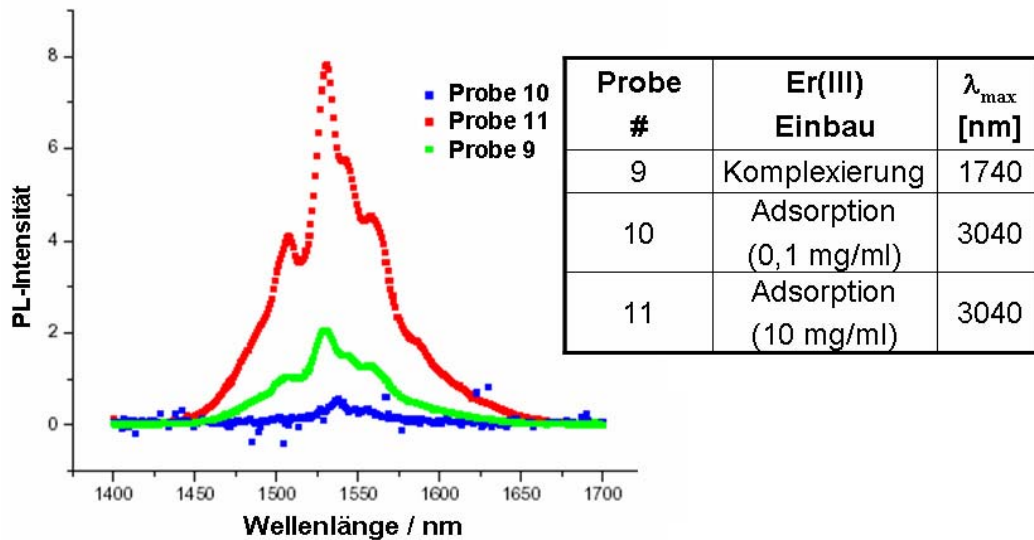


Abbildung 64: Photolumineszenz von in  $\text{SiO}_2$ -Kolloide eingebautem Er(III). Anregung bei 532 nm mit 100 mW (Messungen von Sanna Arpiainen vom VTT in Helsinki, Finnland).

Doch ist zusätzlich eine hohe Monodispersität der Kolloide nach dem Einbau notwendig, um hochqualitative künstliche Opale aus ihnen herstellen zu können (siehe Abbildung 65).

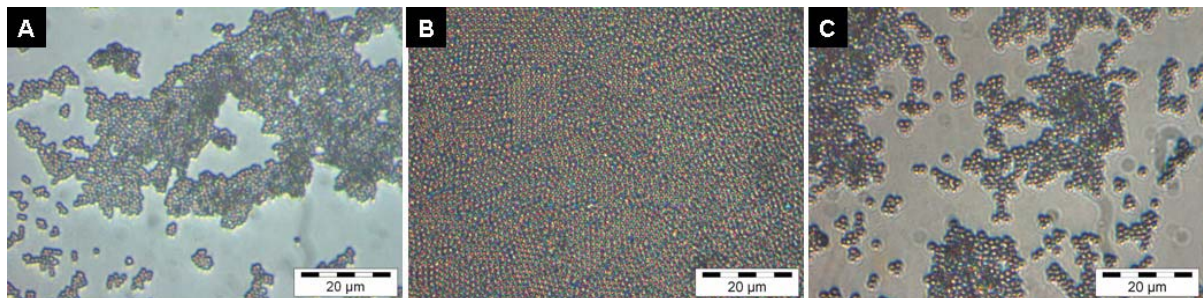


Abbildung 65: Aufnahmen von kristallisierten Opalen mit einem optischen Mikroskop A) Probe 9; B) Probe 10 und C) Probe 11.

### 3.3.2.1 Einbau während der Kolloidsynthese

Um eine homogene Verteilung des eingebauten Er(III) zu erreichen, muss es während der Kolloidsynthese zugesetzt werden (siehe Abbildung 66). Das verwendete Erbiumsalz ist Er(III)-nitrat, das eine starke Emission bei 1540 nm aufweist. Um die Reaktion durch Zugabe des Fremdstoffes nicht zu stark zu stören, wird das Erbium erst nach der ersten Phase, der Nukleation, und damit Bildung der ersten Partikel zugegeben. Da das Erbiumsalz in der Reaktionsmischung nicht löslich ist, wurde es in Ethanol gelöst zugespritzt, was zu einer homogenen Verteilung in der Reaktionsmischung führte. Jedoch

wurde durch die Zugabe der geladenen Erbiumionen die elektrostatische Stabilisierung der Kolloide gestört, was eine Koagulation der Partikel verursachte.

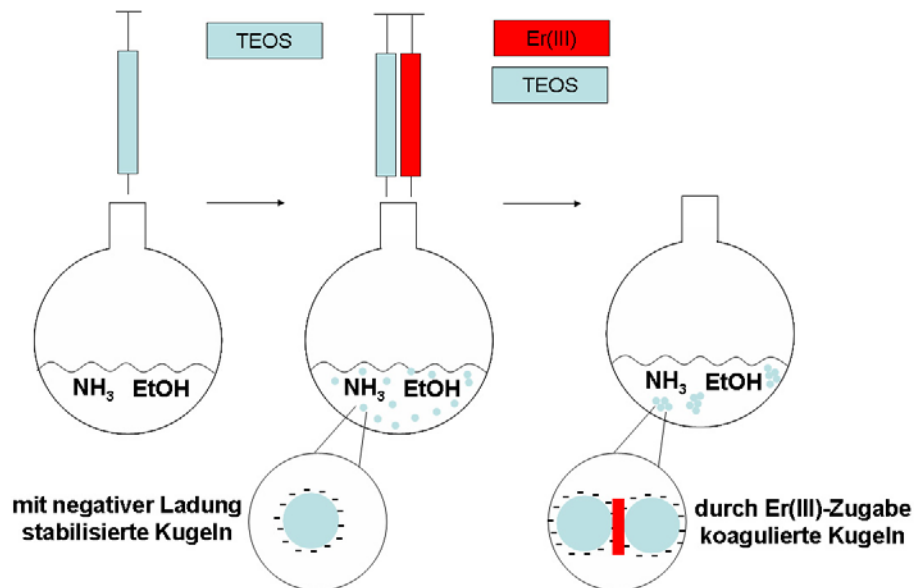


Abbildung 66: Schema für den Einbau von Er(III) während der Synthese von SiO<sub>2</sub>-Kolloiden.

### 3.3.2.2 Einbau über Komplexierung mit Liganden

Bei diesem Ansatz wurden die SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einem Liganden funktionalisiert, der Er(III) komplexieren kann (siehe Abbildung 67). Der Vorteil dieser Methode ist, dass Er(III) nicht nur über Ladungen in den Kolloiden eingebaut ist, sondern dass eine chemische Bindung über den Liganden hergestellt wird. Dadurch ist die Dotierung mit Erbium langzeitstabil, und es kann nicht mit Lösungsmitteln ausgewaschen werden.

Der hierbei verwendete Ligand, über den Er(III) komplexiert wird, ist DBM-COCl. Er kann über die Säurechloridgruppe eine Esterbindung mit den SiOH-Gruppen an der Oberfläche der Kolloide eingehen.<sup>12</sup> Auch hier tritt schon bei geringen Er(III)-Konzentrationen Koagulation auf, da die Stabilisierung über die Oberflächenladung verringert wird.

<sup>12</sup> S. Meuer, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 2005.



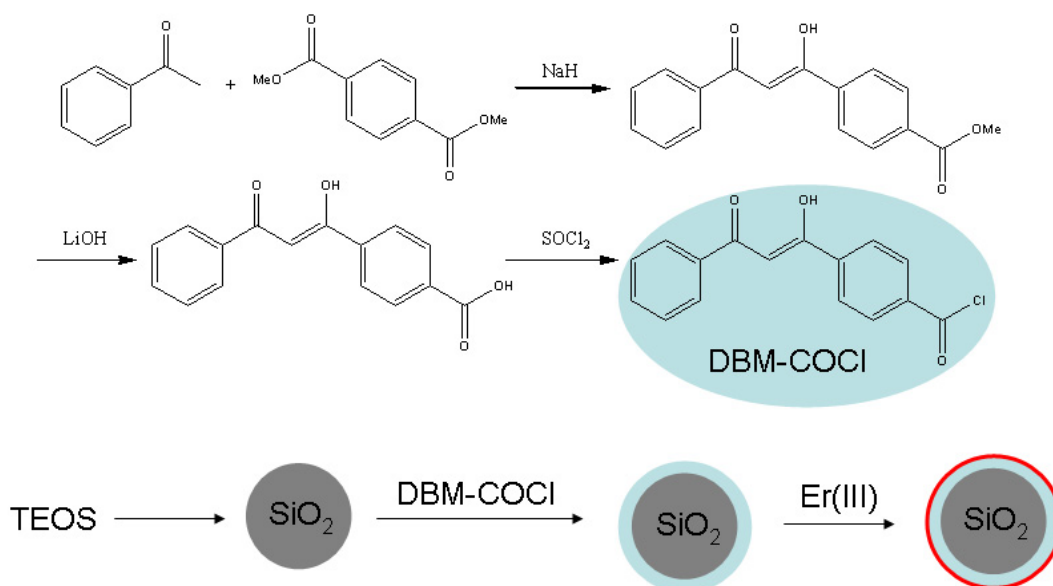


Abbildung 67: Schema für den Einbau von Er(III) in SiO<sub>2</sub>-Kugeln über Komplexierung mit einem Liganden.

### 3.3.2.3 Einbau über Adsorption vor der Kristallisation

SiO<sub>2</sub>-Kolloide können auch nach der Herstellung noch mit Er(III) dotiert werden, dies geschieht über die Adsorption an die Oberfläche. Er(III) wurde hierzu in Wasser gelöst und zu einer Dispersion der fertigen SiO<sub>2</sub>-Partikel in Wasser gegeben. Dazu wurde sowohl eine hohe (10 mg Er(III) pro ml) als auch eine niedrige Konzentration (0,1 mg Er(III) pro ml) eingesetzt. Doch trat auch hier nach einiger Zeit Koagulation durch Verringerung der Oberflächenladung auf, so dass die Qualität der resultierenden Opale verschlechtert wurde.

### 3.3.2.4 Einbau über Adsorption nach der Kristallisation

Da der Einbau von Er(III) vor der Kristallisation immer zu Koagulation führt, wurde in diesem Schritt versucht, die Kolloide erst zu kristallisieren und anschließend zu dotieren. Für diesen Prozess eignet sich die Adsorption an die Oberfläche, da hiermit hohe PL-Intensitäten erreicht werden konnten (siehe Abbildung 64). Kolloide aus Probe 2 wurden auf strukturierten Substraten kristallisiert (siehe Abbildung 63C). Sie haben eine hohe Monodispersität und zeigen eine fcc-Struktur nach der Kristallisation. Diese Proben wurden durch Auftropfen einer Er(III)-Lösung und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels dotiert. Die Kristallqualität wird dabei durch den Dotierungsschritt nicht verändert.

### 3.4 Kristallisation: Selbstorganisation zu künstlichen Opalen

Nachdem in Kapitel 3.2 die Synthese der Polymerlatizes beschrieben wurde, folgt nun die Kristallisation zu künstlichen Opalen. Der Prozess, der hinter der Kristallisation steckt, ist die Selbstorganisation von monodispersen Kolloiden, die sich bevorzugt in der thermodynamisch günstigsten fcc-Gitterform anordnen. Die fcc-Packung gehört zu der Familie der dichtesten Packungen mit einer Raumausfüllung von 74 %. Eine Möglichkeit, die Gittertypen der dichtesten Kugelpackungen zu erklären, bieten die Anordnungen der Kugellagen. Die Kugellagen mit der höchsten Dichte sind solche mit einer hexagonalen Anordnung der Kugeln in der Schicht. Die Abfolge der hexagonalen Kugellagen entscheidet über den Gittertyp. Die Abfolge ABAB, das heißt jeweils die übernächsten Lagen decken sich, entspricht der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Abfolge ABCABC, bei dem sich erst die vierte Schicht mit der ersten deckt, entspricht der fcc-Packung (siehe Abbildung 68).

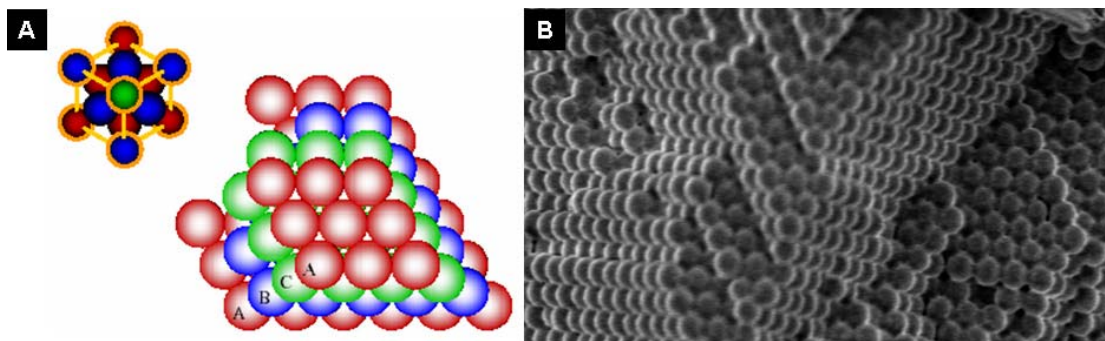


Abbildung 68: A) Schema der fcc-Packung, der Würfel entspricht dem fehlenden Teil des Kristallgitters; B) SEM-Bild von in der fcc-Packung kristallisierten Polymer-Kolloiden.

Doch ist die Herstellung von hoch monodispersen Kolloiden nur die Grundvoraussetzung, dass Selbstorganisation zu einem fcc-Gitter überhaupt stattfinden kann. Durch Veränderung der Rahmenbedingungen der Kristallisation (Substrat, Konzentration, Luftfeuchtigkeit, Temperatur, usw.) kann man einen großen Einfluss auf die Kristallqualität ausüben. In diesem Kapitel werden verschiedene Kristallisationsmethoden vorgestellt, die sich in horizontale und vertikale Kristallisation aufteilen lassen.

#### 3.4.1 Horizontale Kristallisation

Die horizontale Kristallisation wurde hier in den meisten Fällen zur Herstellung von Polymer-Opalen verwendet. Als Substrate wurden meistens Objektträger aus Glas gewählt.

Die Kristallqualität lässt sich durch eine spezielle Vorbehandlung verbessern; die gläsernen Objektträger wurden hierfür 2 h in einem Bad mit 7,5 molarer Natriumhydroxid-Lösung angeätzt, um die Oberfläche zu reinigen und zu hydrophilisieren. Damit wurde erreicht, dass die gesamte mit Suspension ausgestrichene Fläche benetzt werden konnte und sich am Rand ein niedriger Kontaktwinkel ausgebildet hat. Das Substrat wurde mit destilliertem Wasser abgewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Alternativ kann man das Glas mit einem organischen Lösungsmittel reinigen und im Sauerstoff-Plasma für 2 min bei 50 Watt und einem Sauerstoffstrom von 0,5 mbar hydrophilisieren. Der verwendete Plasmaofen ist der PlasmaPrep5 von GaLa Instrumente.

Es werden ca. 10  $\mu\text{l}$  (für einen Standardobjektträger) einer 5%igen wässrigen Kolloiddispersion gleichmäßig auf einem hydrophilisierten Substrat aufgebracht. Die mit Suspension benetzten Substrate können zur Erhöhung der Kristallqualität zum Trocknen in eine Kammer gelegt werden, in der erhöhte Luftfeuchtigkeit herrscht. Dort trocknen die Filme unter Normaldruck und bei Raumtemperatur innerhalb von 12 bis 48 h.

Die gleichmäßige Verteilung kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Die Dispersion kann mit einer Pipette ausgestrichen werden, was die am wenigsten aufwändige Methode ist. Man kann bei langsamem Eintrocknen qualitativ hochwertige Opale herstellen, die in der Größe nur vom Substrat beschränkt sind (siehe Abbildung 69). Nachteile dieser Methode sind eine schlechte Reproduzierbarkeit und ein uneinheitlicher Film.



Abbildung 69: Photographie eines großflächigen Polymer-Opals, der durch Aufpipettieren in eine Glaswanne und langsames Trocknen hergestellt wurde.

Eine höhere Reproduzierbarkeit sowie gleichmäßigere Filme erhält man mit einem Handrakel (siehe Abbildung 70). Es gibt verschiedene Handrakel, die sich in der Dicke der

erzeugten Filme unterscheiden. Mit ihnen variieren allerdings die Ziehgeschwindigkeit und der Anpressdruck, außerdem ist ein gleichmäßiges Ziehen nur bedingt möglich.

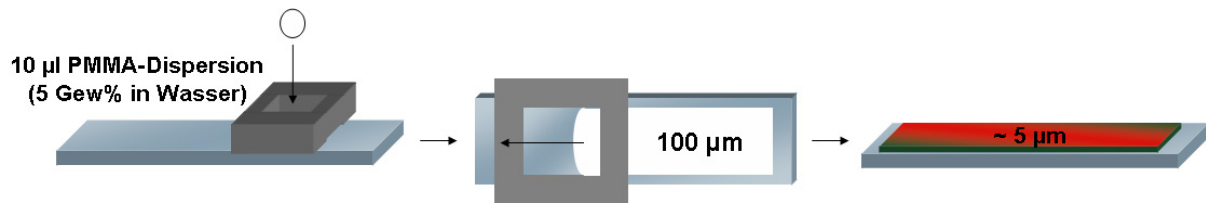


Abbildung 70: Schema für die Herstellung dünner uniformer Kristallfilme mit einem Handrakel.

Eine noch bessere Reproduzierbarkeit erhält man mit einer speziell für diese Anwendung gebauten Rakelmaschine (siehe Abbildung 71A). Hier kann das Substrat in eine Halterung gelegt werden, die von 10 bis 50 °C temperierbar ist. Mit einer Mikrometerschraube kann die Schichtdicke des zu erzeugenden Filmes variiert werden. Die Ziehgeschwindigkeit kann ebenfalls an einem Regler eingestellt werden. Mit dieser Maschine lassen sich reproduzierbar gleichmäßige Filme von hoher Qualität herstellen. Bei hoher Temperatur, sehr langsamer Ziehgeschwindigkeit und hoher Konzentration der Kolloiddispersion (~ 30 Gew%) ist es möglich, im horizontal über das Substrat wandernden Meniskus zu kristallisieren. Dabei kann man in sehr kurzer Zeit hochwertige gleichmäßige Opale mit definierter Dicke erzeugen (siehe Abbildung 71B).

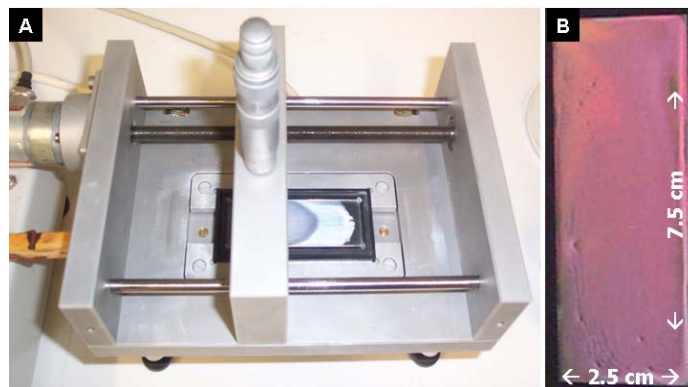


Abbildung 71: A) Photographie einer elektrischen Rakelmaschine, bei der Schichtdicke, Temperatur und Ziehgeschwindigkeit variiert werden können; B) Photographie eines gerakelten Polymer-Opals.

Mit dieser Methode lassen sich auch Polymerkugeln auf mit SU-8 strukturierten Siliziumsubstraten kristallisieren, die Kugeln lagern sich bei geeigneter Prozessführung nur in den tief gelegenen Bereichen des Substrates ab (siehe Abbildung 72). Diese Versuche wurden im Rahmen eines EU-Projektes durchgeführt. Der Schwerpunkt lag aber auf der

Kristallisation im vertikal wandernden Meniskus von  $\text{SiO}_2$ -Kolloiden auf strukturierten Siliziumsubstraten (siehe Kapitel 3.4.2). Da durch die räumliche Beschränktheit der SU-8-Strukturen eine vertikale Kristallisation nicht möglich war, wurde hier auf die horizontale Kristallisation ausgewichen.

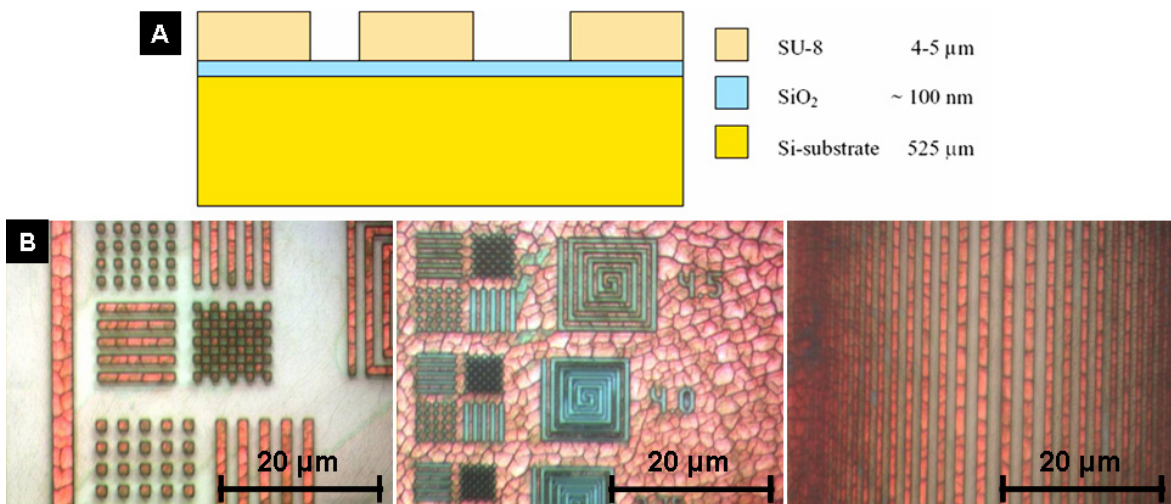


Abbildung 72: A) Schema für den Aufbau des strukturierten Substrates; B) Aufnahmen von Polymer-Opalen mit einem optischen Mikroskop, die in den tiefliegenden Bereichen des strukturierten Substrates kristallisiert wurden.

Eine weitere Möglichkeit zur Aufbringung von Kolloiddispersionen ist das Aufsprühen mit einem Airbrush (siehe Abbildung 73A). Mit dieser Methode können große Flächen besprüht werden und auch eine Vielzahl von verschiedenen Substraten, die nicht wie bei den anderen Methoden planar sein müssen. Nachteil ist allerdings eine schlechte Gleichmäßigkeit, wobei die Kristallqualität trotz schnellem Trocknen recht gut ist (siehe Abbildung 73B). Weitere Details und Anwendungsmöglichkeiten für diese Methode werden in Kapitel 4 beschrieben.

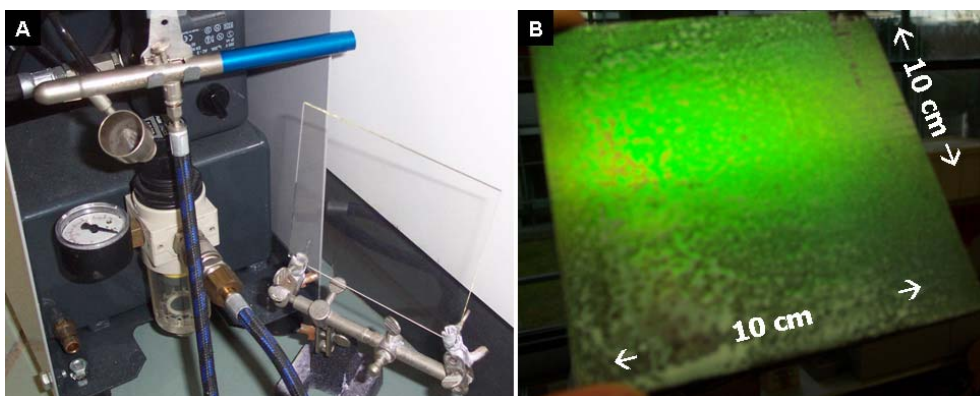


Abbildung 73: A) Photographie des verwendeten Airbrushs; B) Photographie eines großflächig aufgesprühten Polymer-Opals.



### 3.4.2 Vertikale Kristallisation

Die Kristallisation im vertikalen Meniskus wird mit einer speziell für diese Anwendung gebauter Ziehmaschine durchgeführt (siehe Abbildung 26).<sup>13</sup> Um die Kristallisation wie im Falle der horizontalen Kristallisation zu verlangsamen, wird ein Drehmotor (6 oder 12 V) mit sechs Getriebeeinheiten (1 : 3 bis 1 : 5) untersetzt (bis zu etwa 1 : 1200), so dass eine Ziehgeschwindigkeit im Bereich von mehreren 100 nm/s eingestellt werden kann. Erschütterungen während der Kristallisation werden vermieden, indem die gesamte Apparatur auf einem Schaumstoffkissen gelagert ist. Zusätzlich umschließt ein Glaskasten die Apparatur, damit Luftbewegungen ausgeschlossen werden können.

Ein hydrophilisiertes Substrat wird vertikal aus einer Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Kolloiden in Wasser oder Ethanol gezogen, wobei die Kristallisation im Meniskus zwischen Dispersionsoberfläche und dem Substrat erfolgt. Hierbei werden hauptsächlich Siliziumsubstrate verwendet, die zur Hydrophilisierung der Siliziumoberflächen 12 h in ein Bad mit einer Lösung aus einem Teil 25%iger Ammoniumhydroxid-Lösung, einem Teil 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung und fünf Teilen Wasser gelegt wird. Die Konzentration der SiO<sub>2</sub>-Dispersion liegt hierfür im Bereich von 3 bis 6 Gew%. Mit dieser Methode lassen sich hochqualitative künstliche Opale herstellen. Ein Nachteil ist, dass man relativ viel Substanz braucht, um die vertikale Kristallisation durchführen zu können, weshalb sie für die Kristallisation von funktionalen Polymer-Opalen, die nur in kleinen Mengen hergestellt wurden, nicht in Frage kommt. Im Rahmen eines EU-Projektes wurden SiO<sub>2</sub>-Kolloide auf strukturierten Siliziumsubstraten hergestellt. Die Substrate wurden so konstruiert, dass es Versorgungskanäle für die tiefliegenden Strukturen gibt und über Kapillarkräfte im vertikalen Meniskus selektiv kristallisiert werden kann (siehe Abbildung 74).

---

<sup>13</sup> B. Griesebock, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal 2001.

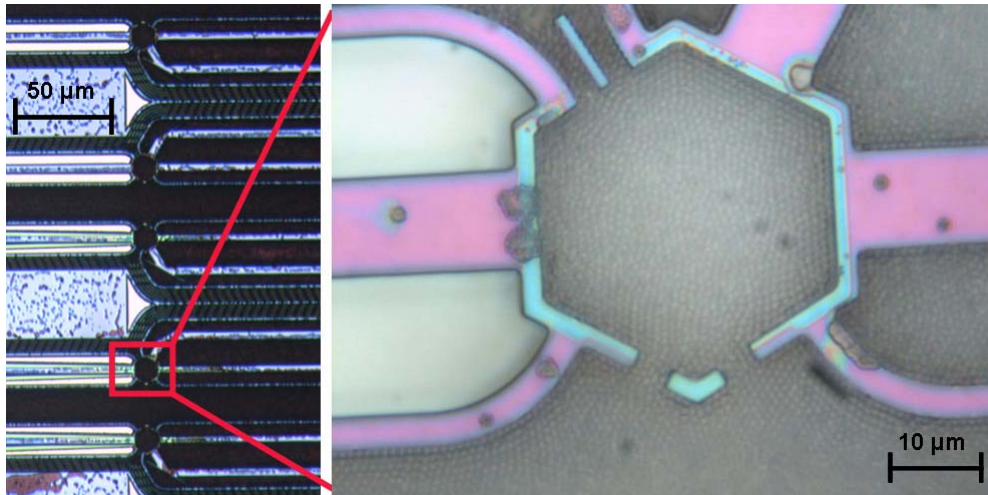


Abbildung 74: Aufnahmen eines optischen Mikroskops von einem SiO<sub>2</sub>-Opal, der selektiv in den tief liegenden (dunklen) Bereichen eines Siliziumsubstrates kristallisiert wurde.

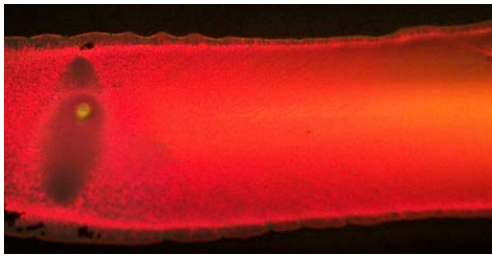
### 3.5 Charakterisierung von Opalfilmen

Wie in allen Gebieten der Chemie ist auch bei den künstlichen Opalen eine Charakterisierung unerlässlich. Die hergestellten Monomere wurden mittels Kernresonanzspektroskopie untersucht, die <sup>1</sup>H-Spektren wurden bei 300 MHz mit einem FT-Spektrometer der Firma Bruker gemessen und mit der Software ACDLabs 8.0 ausgewertet.

Nach der Synthese der monodispersen Kolloide liegen diese als wässrige Dispersion vor. Die verschiedenen Charakterisierungen werden aber meistens am Feststoff, dem künstlichen Opal, vorgenommen. Es handelt sich hierbei um:

- UV/VIS-Spektroskopie → Eigenschaften des Opals
- Mikroskopie → Struktur des Opals
- IR-Spektroskopie → Analyse des Polymers, Verfolgung von Reaktionen
- TGA → Analyse des Polymers
- GPC → Analyse des Polymers

Mit allen Methoden gemeinsam ist es möglich, sich ein umfassendes Bild der Opale zu verschaffen. Einen ersten Eindruck kann man aber schon direkt nach dem Eintrocknen der Kolloiddispersion mit dem bloßen Auge gewinnen (siehe Abbildung 75). Die Existenz einer Reflexionsfarbe lässt auf in der Opalstruktur kristallisierte Kugeln, der Farbeindruck bei senkrechtem Lichteinfall auf die ungefähre Größe der Kolloide (siehe Abbildung 16) und die Brillanz des Farbeindrucks auf die Kristallqualität schließen.



#### SFEP von MMA

Bragg-Reflexion → Opalstruktur

Reflexionsfarbe: rot →  $\lambda \approx 650 \text{ nm}$  →  $d_{\text{Kugel}} \approx 300 \text{ nm}$

starke Brillanz → hohe Kristallqualität

Abbildung 75: Photographie eines Opalfilmes und Schnellcharakterisierung.

### 3.5.1 UV/VIS-Spektroskopie

Die wichtigste spektroskopische Methode für die Charakterisierung der Kristallfilme ist die UV/VIS-Spektroskopie. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, ist mit ihr eine quantitative Größenbestimmung der Polymerlatizes über die Lage des Bragg-Peaks erster Ordnung möglich, und sie belegt die Größeneinheitlichkeit der Kolloide (Vorraussetzung für die Kristallisation). Eine Aussage über die Kristallqualität lässt sich über die Ausprägung des Bragg-Peaks erster Ordnung und über den Anstieg der Streustrahlung für kleine Wellenlängen machen (siehe Abbildung 76). Vom Strahlengang her wird hier in Transmission gemessen, wodurch man Aufschluss über die gesamte Tiefenstruktur des Kristalls gewinnt. Auch lateral wird über eine große Fläche gemittelt, da der Messstrahl des Spektrometers einen Durchmesser von etwa 3 mm hat. Die erhaltenen Spektren sind demnach gemittelte Messungen über eine laterale Ausdehnung von mindestens 5000 Gitterkonstanten und viele einzelne Kristallite. Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Scanning Spectrometer UV-2102 PC der Firma Shimadzu aufgenommen und mit der Software UV 2102/3102 PC 3.0 ausgewertet.

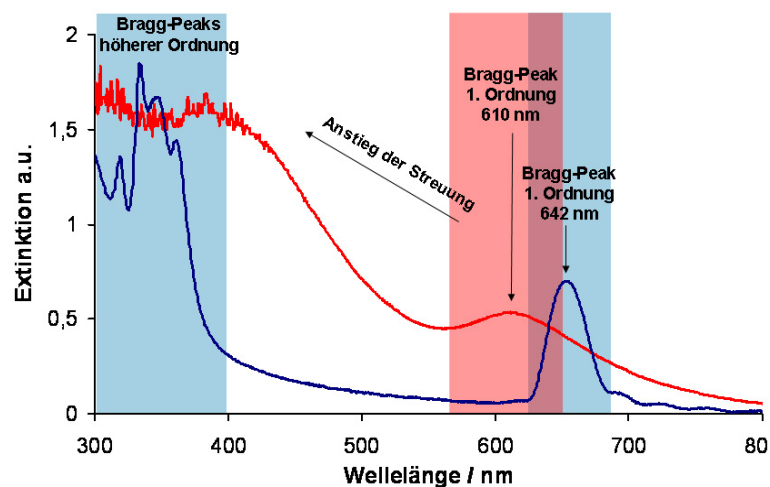


Abbildung 76: UV/VIS-Spektren des in Abbildung 75 gezeigten hochqualitativen Opalfilms (blau) und eines Opalfilms schlechter Qualität (rot).



### 3.5.2 Mikroskopie

Die Mikroskopie ist eine Möglichkeit, sich die Oberfläche eines künstlichen Opals anzuschauen. Ohne Vergrößerung sieht man nur die Einheitlichkeit des Opalfilms. Mit einem optischen Mikroskop erkennt man die einzelnen Domänen, die beim Trocknen entstehen, und bei maximaler Vergrößerung Strukturen bis zu ca. 500 nm. Die Messungen am optischen Mikroskop wurden am Mikroskop SL 100 von Zeiss durchgeführt und mit der Software analySIS ausgewertet. Die Polymer-Kolloide haben einen Durchmesser im Bereich von 180 - 400 nm. Um hier einzelne Kugeln und damit auch ihre Monodispersität sehen zu können, muss ein Raster-Elektronen-Mikroskop (SEM) verwendet werden. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Kolloidkristalle wurden am MPI für Polymerforschung mit einem SEM 1530 „Gemini“ der Firma LEO gemacht. Die Beschleunigungsspannung lag dabei zwischen 0,3 und 10 kV.

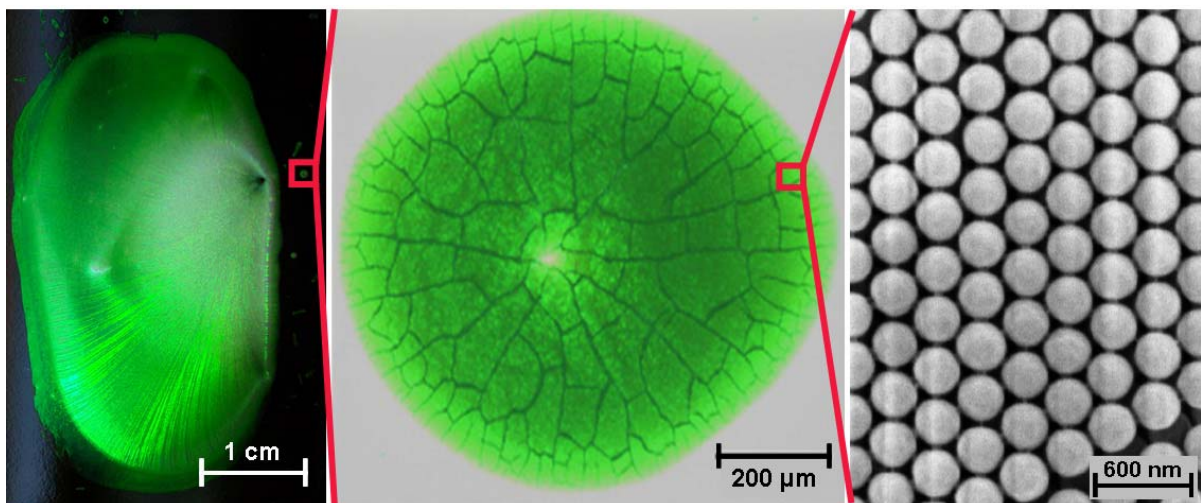


Abbildung 77: Photographie eines Polymer-Opals; die erste Vergrößerung ist eine Aufnahme im Auflichtmikroskop und zeigt die Domänenstruktur, die beim Eintrocknen entsteht; die zweite Vergrößerung ist ein SEM-Bild und zeigt die einzelnen Kolloide.

### 3.5.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie eignet sich gut, um die in dieser Arbeit verwendeten Monomereinheiten und deren Reaktionen zu beobachten, da sie alle eine charakteristische und stark ausgeprägte C=O-Bande aufweisen. Die chemische Umgebung dieser Gruppen wird in den durchgeführten Reaktionen verändert, so dass es zu einer Verschiebung der C=O-Bande kommt.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Photoprozessierung von Polymer-Opalen (siehe Kapitel 8). Dieses Prinzip beruht auf dem Einbau von Photosäuregeneratoren, die eine

Esterspaltung von PtBMA zur Polymethacrylsäure (PMA) katalysieren. Man kann sowohl PtBMA als auch den Photosäuregenerator und PMA im IR-Spektrum anhand ihrer C=O-Banden charakterisieren (siehe Abbildung 78).

Auch die Reaktionen von funktionalen Kern-Schale-Kolloiden (siehe Kapitel 6) können mit der IR-Spektroskopie verfolgt werden. Der Kern aus PtBMA bleibt während der Reaktion unverändert, aber der Reaktivester wandelt sich bei Reaktionen mit Aminen zum Amid um, wodurch die C=O-Bande stark verschoben wird (siehe Abbildung 78). Die Infrarotspektren der synthetisierten Verbindungen wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Vector 22 von Bruker im Wellenzahlbereich von 600 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  im ATR-Modus gemessen. Ausgewertet wurden die Messungen mit der Software OPUS 3.1. Der Bereich der C=O-Banden liegt hierbei zwischen 1600 und 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

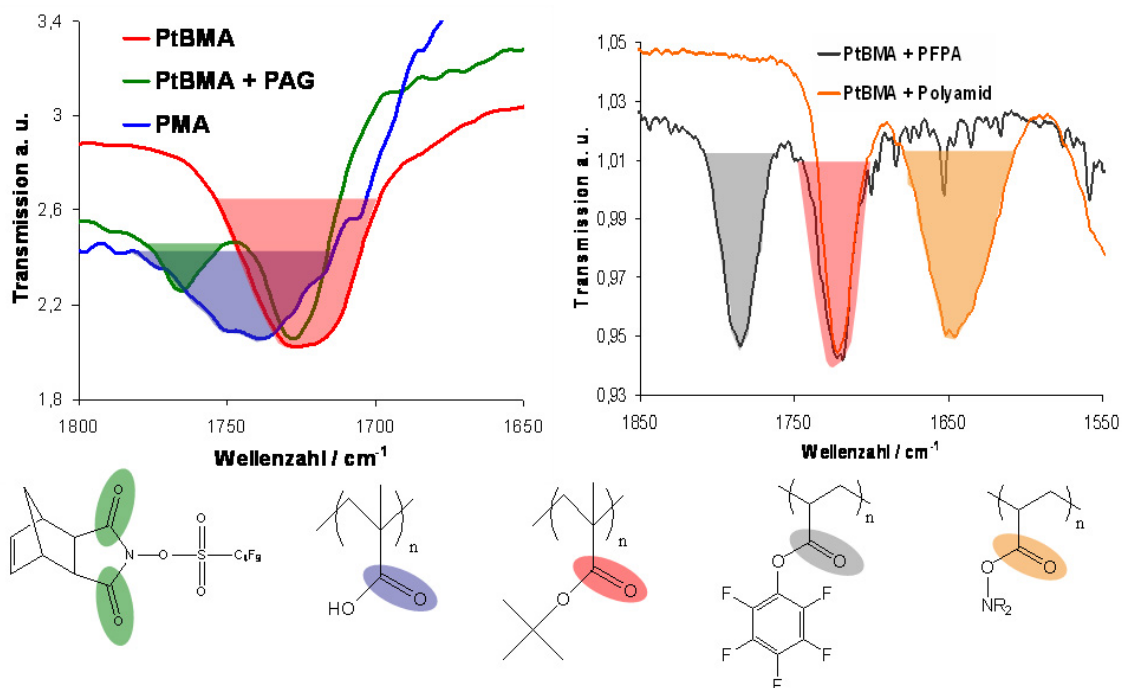


Abbildung 78: Carbonyl-Bereich der IR-Spektren von Polymer-Opalen: Man sieht die Monomerstrukturen mit den korrespondierenden IR-Banden vor und nach chemischer Umsetzung.

### 3.5.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA ist eine analytische Methode, bei der die Gewichtsänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen wird. Die Probe wird dazu in einem kleinen Tiegel aus feuerfestem inertem Material (hier Aluminiumoxid) in einem Ofen auf Temperaturen bis zu 1600  $^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Der Probenhalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt, welche die Gewichtsänderung während des Aufheizvorgangs registriert. Beim Erhitzen

kann die Probe durch Zersetzungsreaktionen oder Verdampfen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung z. B. durch Oxidation Reaktionspartner aufnehmen. Die Gewichtsabnahme bzw. -zunahme und die Temperatur, bei welcher die Gewichtsänderung stattfindet, sind spezifisch für die untersuchte Probe. Daraus können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Stoffes gezogen werden. Die TGAs wurden mit der Pyris 6 TGA von Perkin Elmar und zugehöriger Auswertesoftware durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde die Esterspaltung von Methacrylestern untersucht. Es wurden verschiedene Systeme hergestellt, die sich in der Abspaltungstendenz ihrer Estergruppe unterscheiden (siehe Abbildung 79). Bei dem Standardsystem mit P*t*BMA findet erst bei 210 °C eine Abspaltung statt. Es wurden drei weitere leicht spaltbare Methacrylester synthetisiert (P*t*HPMA, PMLMA, PMAMA), die alle eine erhöhte Sensitivität zeigen (Abspaltung der Estergruppe < 100 °C). Die Höhe der Stufe entspricht dabei jeweils genau dem Gewichtsanteil der abgespaltenen Gruppe. Die zweite Stufe in den TGA-Spektren bei ca. 400 °C zeigt die thermische Zersetzung des Polymers. In Kapitel 8.5 wird auf die Herstellung von künstlichen Opalen aus diesen Systemen genauer eingegangen.

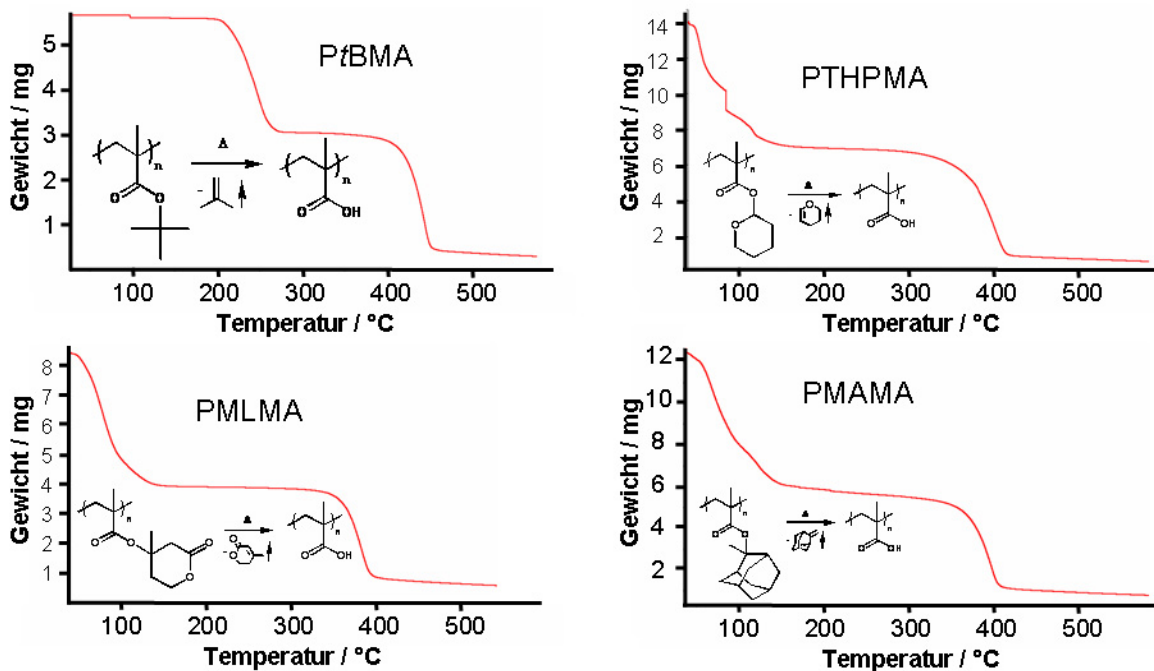


Abbildung 79: TGA-Spektren, die eine thermische Esterspaltung der eingesetzten spaltbaren Methacrylester (P*t*BMA, P*t*HPMA, PMLM und PMAMA) zeigen.

### 3.5.5 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Bei der GPC handelt es sich um eine Art der Flüssigchromatographie ähnlich der „High Performance Liquid Chromatography“. Die Trennung basiert hier jedoch ausschließlich auf der Größe (genauer: dem hydrodynamischen Volumen) der Moleküle in Lösung statt. Mit ihr wurden das mittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) und der Polydispersitätsindex (PDI) der Polymerstränge, aus denen die Kolloide aufgebaut sind, gemessen. In Abbildung 80 werden die Ergebnisse einer Standard-SFEP von MMA mit  $K_2S_2O_8$  und die einer RAFT-SFEP von MMA mit IACVA und CTA 1 verglichen. In einem ersten Versuch war es möglich, den PDI der Polymerstränge dramatisch zu verbessern, allerdings ist dies erst für kleine Molekulargewichte und nur mittelmäßige Monodispersität der Kolloide gelungen.

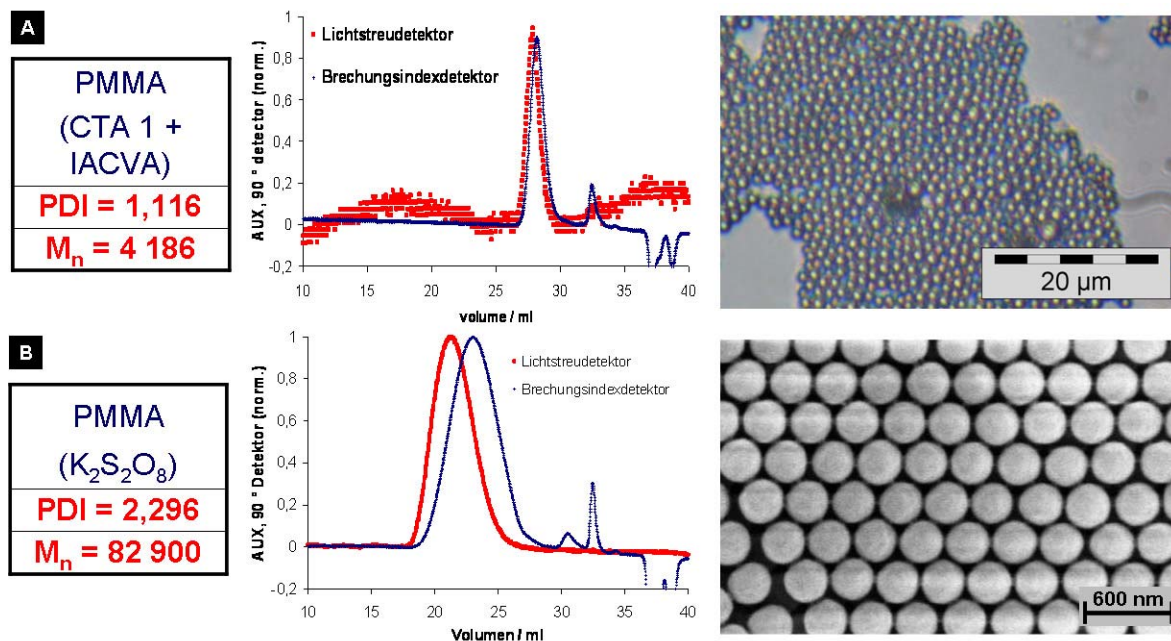


Abbildung 80: GPC-Analyse der Polymerstränge von PMMA-Kolloiden und Vergleich der Monodispersität der Kolloide mittels Mikroskopie; A) Herstellung mit RAFT-SFEP; B) Herstellung mit Standard-SFEP.

Die GPC-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde eine Kombination aus einer Jasco PU-980-Pumpe, einer Vorsäule und drei Hauptsäulen (Mainz Analysetechnik; 8 mm x 300 mm, Porengröße  $10^2/10^4/10^6$  Å) gefüllt mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol) benutzt. Als Detektoren kamen der Jasco RI-1530-Detektor, der Jasco UV-1575-Detektor und ein mini-Dawn-TRistar-Lichtstreu-detektor der Firma Wyatt Technology Corporation zum Einsatz. Die Kalibrierung wurde mittels Polystyrolstandards durchgeführt. Für jede Messung wurden 100 µl einer Polymerlösung in THF (Konzentration 2,5 mg/ml) injiziert. Die Molekulargewichte

wurden auf Basis des Signals des Lichtstredetektors mit der Software ASTRA 4.73.04 der Firma Wyatt Technology Corporation ermittelt.

## 4 Opaline effect pigments by spray induced self-assembly on porous substrates

D. Allard, B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, M. Wulff

*Soft Materials* **2005**, 3, 121 – 131.

### 4.1 Zusammenfassung der Publikation

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für künstliche Opale ist der Einsatz als Effektpigment. In dieser Publikation werden Vorarbeiten beschrieben, um monodisperse Kolloiddispersionen als Tinten für Tintenstrahldrucker zu verwenden. Die Herausforderungen bestehen hierbei in einer schnellen Trocknungszeit, Verträglichkeit mit Zusatzstoffen (z. B. Lösungsmitteln oder Farbstoffen) und einer Kristallisation auf Papiersubstraten.

Es wurden vernetzte und unvernetzte Kolloide aus PMMA synthetisiert, was im großen Maßstab bei niedrigen Kosten möglich ist. Die Kolloide hatten eine hohe Monodispersität, so dass sie selbst unter schlechten Kristallisationsbedingungen Opale mit einer starken Brillanz bilden konnten. Durch die Vernetzung konnten geringe Mengen an Zusatzstoffen in die Dispersion mit eingerührt werden, ohne dass die resultierende Kristallqualität merklich verschlechtert wurde. Die Zusatzstoffe bestanden aus Farbstoffen, Lösungsmitteln und Detergentien, die auch in Tinten für Tintenstrahldrucker verwendet werden.

Im Standardverfahren zur Herstellung von künstlichen Opalen nimmt die Trocknungszeit mehrere Stunden in Anspruch. Für den Einsatz als Tinte sollte die Trocknungszeit aber unter einer Minute liegen. Durch zwei Faktoren konnte die Trocknung deutlich bis in den angestrebten Bereich beschleunigt werden: Zum einen wurden hochkonzentrierte Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 50 % eingesetzt, zum anderen wurde als Substrat Papier statt Glas verwendet. Da Papier saugfähig ist, verdunstet das noch vorhandene Wasser nicht nur über die Tintenoberfläche, sondern wird auch über das Papiersubstrat aufgesaugt.

Die in diesem Artikel beschriebenen Vorversuche wurden mit einem Airbrush durchgeführt. Mittels Sprühen von Kolloiddispersionen durch eine Maske konnten Muster im unteren mm-Bereich mit einer hohen Brillanz hergestellt werden. Für die Anwendung in Tintenstrahldruckern muss noch das Problem der Stabilität gelöst werden, da die aufgesprühten Strukturen eine mechanische Belastung nur bedingt überstehen. Angedacht ist hier das Überdrucken mit einer Folie oder der Einsatz von funktionalen Kern-Schale-

Kolloiden (siehe Kapitel 6), die sich makroskopisch vernetzen lassen und somit eine erhöhte Stabilität aufweisen.

## 4.2 Publikation

*Soft Materials*, 3(2&3): 121–131, (2006)  
Copyright © 2006 Taylor & Francis LLC  
ISSN 1539-445X print/1539-4468 online  
DOI: 10.1080/15394450500459358



### OPALINE EFFECT PIGMENTS BY SPRAY INDUCED SELF-ASSEMBLY ON POROUS SUBSTRATES

**Dirk Allard** □ *Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, Mainz, Germany and DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG, Wuppertal, Germany*

**Birger Lange, Friederike Fleischhaker, and Rudolf Zentel** □ *Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, Mainz, Germany*

**Martin Wulf** □ *DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG, Wuppertal, Germany*

□ *Self-assembling of opaline materials on porous substrates like paper requires a very fast crystallization, which can be realized with highly monodisperse colloids. This opens the possibility of applying effect pigments to such substrates not by spraying the rather large effect pigments themselves, but by spraying their building blocks, which self-assemble later on. The feasibility of this approach is presented here for monodisperse polymethyl methacrylate (PMMA) spheres. This process tolerates additives used for ink-jet printing.*

**Keywords** Polymer opals, Colloids, Effect pigments, Self-assembly, Ink-jet printing

### INTRODUCTION

Natural opals (fcc packed colloidal crystals of silica spheres) have a long history of use in jewelry, due to their brilliant and colorful appearance, resulting from Bragg diffraction at the lattice planes of the colloidal crystal (1). Artificial opals (a mimetic of their natural equivalent) can be synthesized by self-assembly of monodisperse nanoscaled colloids made of polymers (2–5) or metal oxides (6, 7) by bottom-up methods and can be fabricated at low cost and large scale. On the one hand, a strong research effort has been made to study the photonic properties of opals (8–10), on the other hand, there are a lot of fields interested in opals for their outstanding optical appearance, for example, for their use as effect pigments (11).

Effect pigments are usually prepared as flakes before being transferred onto the substrate (11–14). During the creation of a fine pattern

Received 6 July 2005; Accepted 7 November 2005.

Address correspondence to Rudolf Zentel, Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, 55099 Mainz, Germany. E-mail: zentel@uni-mainz.de

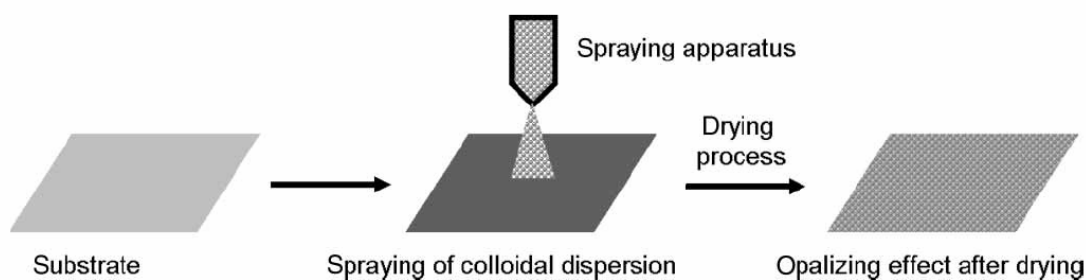


(structures) on substrates, as is done in an extreme case by ink-jet printing, the resolution is limited by the size of the sprayed liquid droplets. Consequently, flakes (edge length from 50  $\mu\text{m}$  to 1,000  $\mu\text{m}$ ) used as effect pigments may easily exceed the desired size of the aerosol droplets. This is a general problem, because the dimension of the effect pigment has to be a multiple of the wavelength of visible light and cannot be reduced. Correct flake size is necessary to achieve the necessary interference of electromagnetic radiation leading to the desired photonic effects and a flat arrangement of the flakes on the substrate. An alternative approach to get large effect pigments is to transfer the building blocks of the pigment onto the substrate and to let them self-assemble afterwards. In the case of artificial opals, this means that the single colloids ( $d \sim 200 \text{ nm}$ ) must be transferred in dispersion onto the substrate and subsequently crystallized to opalescent structures, which serve as effect pigments.

Artificial opals are conventionally crystallized from colloidal dispersions in a time period varying between several hours and days. However, a slow crystallization is not possible on porous substrates like paper (the classical substrate for printing), as the dispersion agent is soaked up by the substrate. Therefore, it has not so far been possible to self-assemble colloids on such substrates.

We succeeded recently in preparing highly monodisperse polymethyl methacrylate (PMMA) colloids that allow for high-quality crystallization (4). Even very rapidly (about 1 min) crystallized opals from these dispersions result in a bright photonic-color effect. Based on these observations, a new approach to building effect pigments directly on a porous substrate (especially paper) by self-assembly methods could be developed (see Scheme 1).

Major differences between the new approach and conventional opal fabrication methods include the substrate and the application of the opaline dispersion. According to procedures reported in previous publications (15–19), the substrates of choice are rigid nonabsorbent materials such as glass slides or silicon wafers in contact with a solution of the colloids in a larger reservoir. Here we report the successful crystallization of sprayed polymer colloidal dispersions on paper substrates. This is possible due to the use of highly monodisperse colloidal dispersions that crystallize



**SCHEME 1** Preparation of an opalescent effect pigment by spraying.



rapidly. Because paper is a liquid absorbent material, a slightly changed process of crystallization takes place, although, generally, there is no basic physical difference to the crystallization of opals done, for example, in a meniscus. In both cases, a water flow is created that drives the colloids to the crystallization front and improves crystal growth. However, in our case, the water flow is applied simultaneously over the entire substrate. Consequently, an opaline film of more than  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  can be prepared in minutes, while the crystallization of an opaline film in a meniscus is only achieved within several hours or days. This opens completely new possibilities for the use of opals.

## EXPERIMENTAL METHODS

### Chemicals

The monomers used for the synthesis of the PMMA spheres were obtained from Merck. The initiator potassium peroxodisulfate was purchased from Aldrich, and deionized water was taken from a Milli-Q-system (Millipore). The additives were provided from DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG; the dyes are commercially available from Schmincke Keilitz.

### Synthesis of Colloidal Dispersions

The colloidal particles from uncross-linked PMMA were synthesized in a flask with a nitrogen inlet and a magnetic stirrer. The flask containing 150 mL deionized water was put in an oil bath tempered to  $90^\circ\text{C}$  and flushed with nitrogen for 30 min. Methyl methacrylate (MMA) was added (from 5 mL to 25 mL, depending on the desired diameter of the spheres). To start the polymerization, a potassium peroxodisulfate solution (10 weight%, heated up to  $90^\circ\text{C}$  under nitrogen) was added rapidly. The reaction solution was rapidly stirred. To stop the polymerization, the flask was quenched with air. The colloids were purified from large agglomerations by filtration. To get rid of minor agglomerations and low molecular impurities, centrifugation followed. For the synthesis of cross-linked PMMA spheres, 5 mol% of ethylene-glycol-dimethacrylate was added as a comonomer. The additives and dyes were mixed with the colloidal dispersions (ratios given in Table 1).

### Airbrush Experiments

Airbrush experiments were performed using a commercially available apparatus from Sil.Air. The pressure used for the performed experiments was 0.75 bar and allows for 0.15 mL/s to be sprayed on a substrate.

**TABLE I** List of different colloidal dispersions used for spraying experiments. The PMMA colloids had a diameter of 270 nm (S1–S12) and 300 nm (S13–S19).

#	Polymer	Volume (%)	Additive	Volume (%)	Dye	Volume (%)	Water volume (%)
S1	PMMA	48	—	—	—	—	52
S2	PMMA	34	—	—	—	—	66
S3	PMMA	32	—	—	Vermillion	6	62
S4	PMMA	32	—	—	Neutral gray	6	62
S5	PMMA	32	—	—	Lemon yellow	6	62
S6	PMMA	32	—	—	Jet black	6	62
S7	PMMA	3.4	Glycerin	10	—	—	86.6
S8	PMMA	3.4	Ethylene glycol	10	—	—	86.6
S9	PMMA	3.4	NMP	10	—	—	86.6
S10	PMMA	3.4	Dowanol®	10	—	—	86.6
S11	PMMA	3.4	Diethylene glycol	10	—	—	86.6
S12	PMMA	3.4	Triethylene glycol	10	—	—	86.6
S13	PMMA x-linked	2.6	Glycerin	10	—	—	87.4
S14	PMMA x-linked	2.6	Ethylene glycol	10	—	—	87.4
S15	PMMA x-linked	2.6	NMP	10	—	—	87.4
S16	PMMA x-linked	2.6	Dowanol®	10	—	—	87.4
S17	PMMA x-linked	2.6	Diethylene glycol	10	—	—	87.4
S18	PMMA x-linked	2.6	Triethylene glycol	10	—	—	87.4
S19	PMMA x-linked	2.6	Ethylene glycol/ ByK 306	10	—	—	87.4

## RESULTS AND DISCUSSION

Two different kinds of successfully performed spraying experiments are reported in this paper. First, the new method was tested with highly monodisperse colloidal dispersions. Second, the used colloidal dispersions were modified with potential additives for ink-jet printing applications to test the possibility of “real printing” on paper.

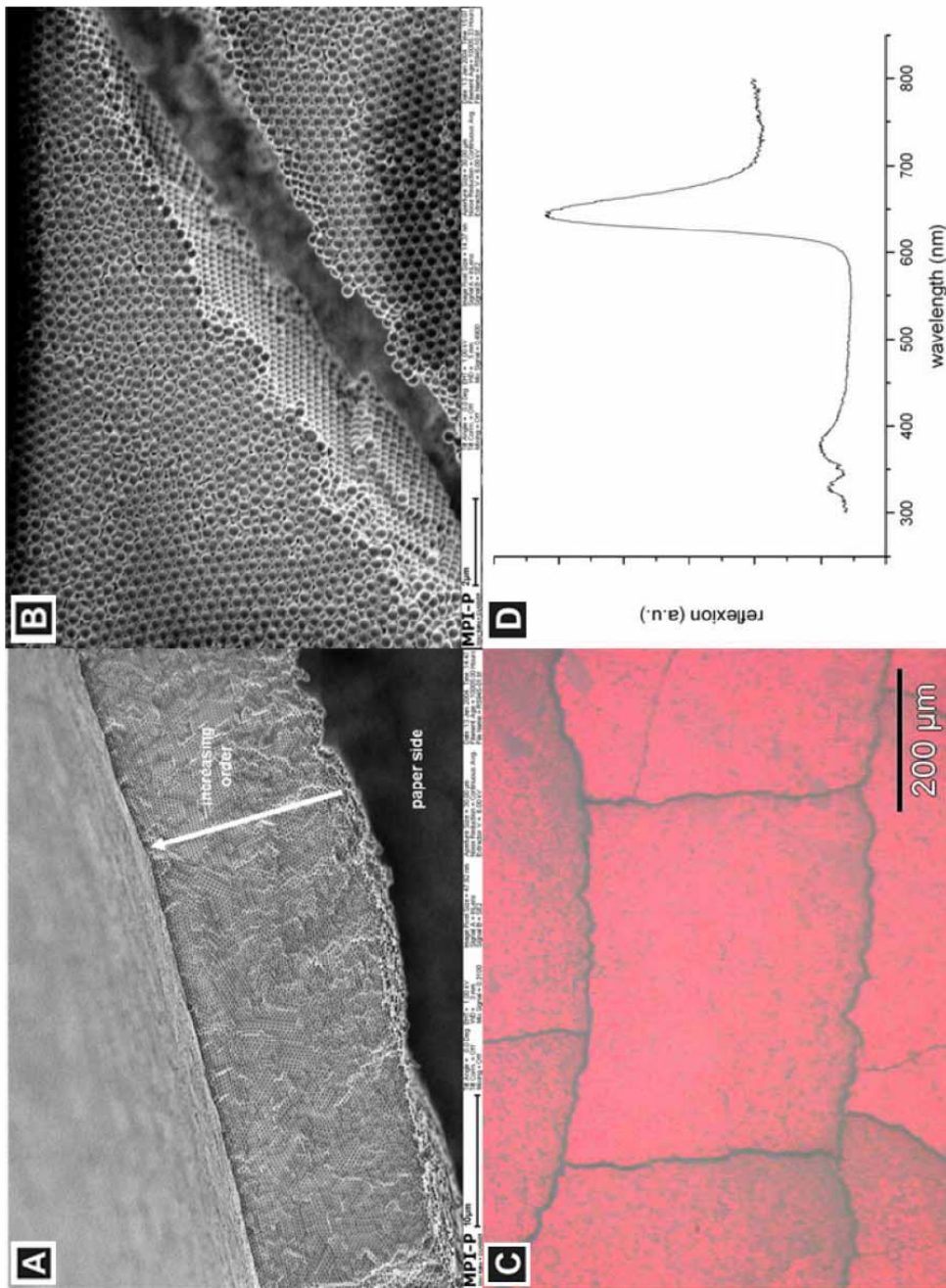
In order to prove that opaline structures can be formed into effect pigments (see Fig. 1) using the method described above, a colloidal dispersion (of polymer nanospheres) was sprayed onto a paper substrate by airbrush technique. For the spraying experiments, polymer colloids with low size polydispersity were prepared according to the process reported in Mueller et al. (3) and Egen and Zentel (4) (polydispersity between 1% and 2%). Details are presented in Table 1. At first, colloidal dispersions without additives (S1, S2) were used.

From Fig. 1A, the process of crystallization can be concluded. Due to the roughness of the paper substrate, the first layers of spheres are irregularly ordered, but after several layers, the roughness is balanced and a tendency toward a perfect fcc lattice can be observed. When the aspired fcc order is finally reached, the following layers keep the order and build a flat surface. Vertical cracks occur analogously to conventional crystallization processes (20) during drying, leading to microdomains. Compared to opals crystallized on glass substrates, the microdomain size (edge length of about 500  $\mu\text{m}$ ) is relatively large (see Fig. 1C). The observed color of the opaline flake results from the photonic stop band along the [111]-axis of the self-assembled colloidal crystal ( $l = 2 \cdot (2/3)^{1/2} \cdot d(n^2 - \sin^2(q))^{1/2}$  where  $l$  is the wavelength of the stop-band of the colloidal crystal  $d$  the diameter of the spheres  $n$  the effective refractive index and  $q$  the angle between the light beam and the [111]-axis of the colloidal crystal. See, for example 21). The color effects resulting from the photonic band structure can also be demonstrated in reflexion spectroscopy, causing a pronounced Bragg peak at 640 nm (see Fig. 1D).

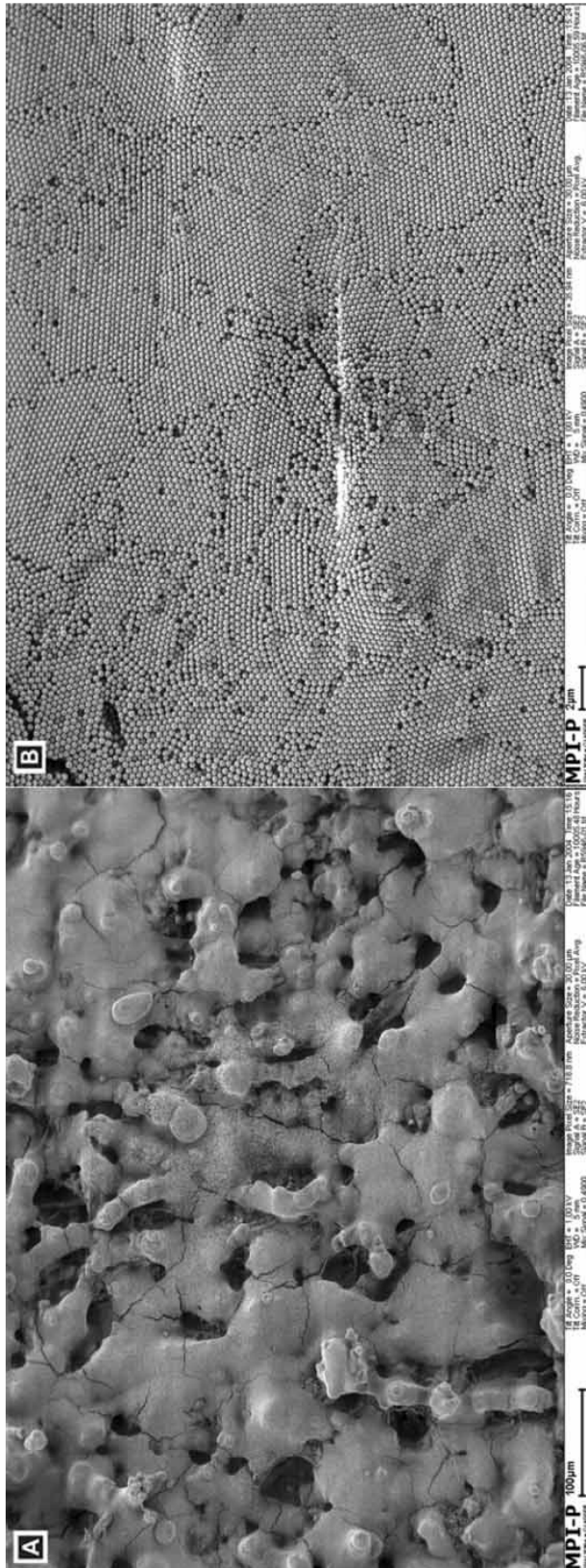
On very rough papers, the macroscopic arrangement is rather disordered, but scanning electron micrograph (SEM) images show proof that there is an ordered fcc lattice in microscopic areas (Fig. 2).

We also tested different conditions and the compatibility of different additives and dyes in the colloidal dispersions used in spraying experiments. An extract of the dispersion samples is shown in Table 1.

Table 1 shows that different parameters were varied, such as the concentration of the colloidal dispersion, the added dye, as well as the used additive. Airbrush experiments are possible using concentrations between 2 and 50 weight%. A more brilliant photonic stop band effect was achieved by increasing the concentration of the colloidal dispersion. Concentrations higher than 40 weight% led to handling problems due to high viscosity.



**FIGURE 1** (A) Side view of a colloidal crystal flake from PMMA spheres with a thickness of 14  $\mu\text{m}$  prepared by airbrush technique. (B) Top view showing the fcc arrangement of the PMMA spheres in an opal on a paper substrate. (C) Microscopic image (reflected light method) showing the red photonic reflexion color resulting from the photonic stop band of the colloidal crystal [111]-axis and a single microdomain of PMMA spheres. (D) Reflexion spectrum showing the photonic Bragg peaks (21).



**FIGURE 2** (A) SEM image of a bumpy PMMA opaline structure (macroscopic scale) on rough paper. (B) Zoomed-in view of a single bumpy domain (microscopic scale).

By adding commercially available standard dyes, the contrast of the printed effect pigment to the substrate can be improved (see Fig. 3).

As a preliminary test for ink-jet printing, the colloidal dispersion was modified with some additives that may be used in ink-jet processing. The following solvents were used as additives: diethylene glycol, Dowanol<sup>®</sup>, ethylene glycol, glycerin, NMP (N-methylpyrrolidon), and triethylene glycol (see Table 1). Using glycerin or better ethylene glycol in concentrations typical for ink-jet formulations and adding small amounts of surfactants to improve wetting abilities does not harm the lattices. A good latex orientation can still be achieved (see Fig. 4).

Only for NMP is a very poor order obtained. Because the vapor pressure of NMP is small compared to that of water, the concentration of NMP in the colloidal dispersion increases during the crystallization process. Consequently, the spheres form small agglomerations, and due to the solvent characteristics of NMP, the spheres start sticking together within these domains, prohibiting a good fcc arrangement (see Fig. 4C).

To improve wettabilities when using photo papers for ink-jet printing, small amounts of established surfactants such as ByK 306 and ByK 348 are added (S16). To guarantee a long-term stability of the “opalescent inks,” the PMMA spheres were cross-linked with ethylene-glycol-dimethacrylate.

Experiments using the colloidal dispersion S14 in a regular ink-jet printer showed that an application in commercial printing processes is basically possible (22). This opens the possibility to create finely patterned opaline structures on paper or other absorbing materials.

Finally, it is necessary to discuss the mechanical stability of the opaline structures. Colloidal crystals in diluted solution, that is, when the interaction of the colloids is small and only due to long-range electrostatic interactions, are easily destroyed by mechanical stress (even shaking). Dried colloidal films (opaline films) are, however, much more robust. In addition, they are usually broken down into individual crystallites (see Fig. 1c). During bending of flexible substrates, like paper, they can bend at these cracks, while the opaline crystal is unbendable.

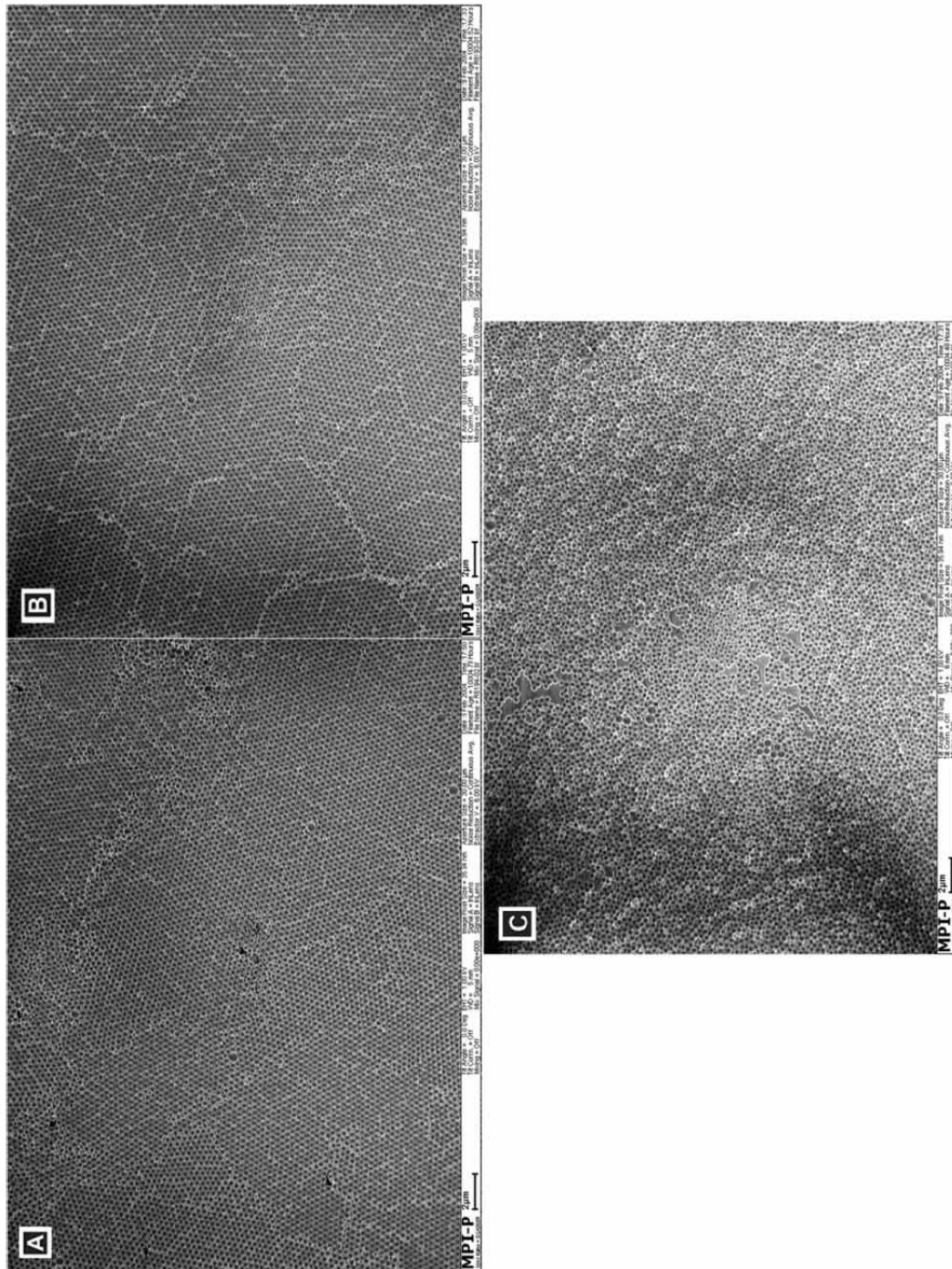
## CONCLUSION

Due to the accessibility of highly monodisperse colloids, rather quickly crystallized (about 1 min) opaline films show nicely the expected optical reflection band. The short crystallization time allows for the self-assembly of opals on porous substrates like paper. This provides new opportunities: on the one hand, large opaline films can be prepared in a quick and elegant fashion; on the other hand, printing of (opaline) effect pigments





**FIGURE 3** Images sprayed on paper substrates using different templates (photographs). (A, B) Colloidal dispersion S4 sprayed on black standard paper. The change in color results from different viewing angles, due to the photonic band structure of the opal. (C) Colloidal dispersion S3 sprayed on standard white paper. (D) Colloidal dispersion S5 sprayed on standard black paper.



**FIGURE 4** Sprayed opaline films with additives on paper substrate. (A) Colloidal dispersion S13; (B) colloidal dispersion S14; (C) colloidal dispersion S15.



by self-assembly on paper becomes possible. This is a novelty, because effect pigments in the size range of 50  $\mu\text{m}$  to 1,000  $\mu\text{m}$  cannot be applied in the form of small droplets.

## ACKNOWLEDGMENT

Thanks are due to the “Innovationsfond” of the state “Rheinland-Pfalz.”

## REFERENCES

- [1] Sanders, J.V. (1964) *Nature*, 204: 1151.
- [2] Xia, Y., Gates, B., Yin, Y., and Lu, Y. (2000) *Adv. Mater.*, 12: 693.
- [3] Mueller, M., Zentel, R., Maka, T., Romanov, S.G., and Sotomayor Torres, C.M. (2000) *Chem. Mater.*, 12: 2508.
- [4] Egen, M. and Zentel, R. (2004) *Macromol. Chem. Phys.*, 205: 1479.
- [5] Reese, C.E., Guerrero, C.D., Weissmann, J.M., Lee, K., and Asher, S.A. (2000) *J. Colloid. Int. Sc.*, 232: 76.
- [6] Wong, S., Kitaev, V., and Ozin, G.A. (2003) *J. Am. Soc.*, 125: 15589.
- [7] Vlasov, Y.A., Bo, X.Z., Sturm, J.C., and Norris, D.J. (2001) *Nature*, 414: 289.
- [8] John, S. (1987) *Phys. Rev. Lett.*, 58: 2486.
- [9] Yablonovitch, E. (1987) *Phys. Rev. Lett.*, 58: 2059.
- [10] Joannopoulos, J.D., Meade, R.D., and Winn, J.N. (1997) *Photonic Crystals, Molding the Flow of Light*; Princeton University Press: Singapore.
- [11] Egen, M., Braun, L., Zentel, R., Taennert, K., Frese, P., Reis, O., and Wulf, M. (2004) *Macro. Mat. Eng.*, 298: 158.
- [12] Albrecht, T., Anselmann, R., Rodriguez-Mozaz, S. (2001) Merck Patent GmbH, invs.: WO0188044.
- [13] Schumacher, P., Siemensmeyer, K., Keller, H., Zentel, R., Maxein, G., Mueller, M (1999) BASF AG, invs.: DE19613314.
- [14] Keller, H., Zentel, R., Maxein, G., Novak, B (1998) BASF Ag, invs.: WO9844072.
- [15] Egen, M., Voss, R., Griesebock, B., and Zentel, R. (2003) *Chem. Mater.*, 15: 3786.
- [16] Blanco, A., Chomski, E., Grabtchak, S., Ibisate, M., John, S., Leonardo, W., Lopez, C., Meseguer, F., Miguez, H., Mondia, J.P., Ozin, G.A., Toader, O., and Van Driel, H.M. (2000) *Nature*, 405: 437.
- [17] Norris, D.J., Arlinghaus, E.G., Meng, L., Heiny, R., and Scriven, L.E. (2004) *Adv. Mater.*, 16: 1393.
- [18] Colvin, V.L. (2001) *MRS Bulletin*, 26: 637.
- [19] Van Blaaderen, A. (2001) *Manipulating colloidal crystallization for photonic applications*; Abstracts of Papers, 221st ACS National Meeting, April 1-5, San Diego, CA.
- [20] Egen, M. and Zentel, R. (2002) *Chem. Mater.*, 14: 2176.
- [21] Flaugh, P.L. and O'Donnell, S.E., Asher, S.A. (1984) *Appl. Spectrosc.*, 38: 847.
- [22] Frese, P.; Tennert, K.; Wulf, M.; Bauer, R.; Zentel, R.; Egen, M. WO 2005/063902 A1, (14.07.2005).

## **5 Photonic hybrid architectures based on two- and three-dimensional silicon photonic crystals (PHAT, EU-Projekt)**

Während der letzten zehn Jahre ist der Einsatz von Glasfaserkabelnetzwerken dramatisch gestiegen, sie werden für Sprachverbindungen, Bildübertragung und generell für Datenströme eingesetzt. Bei dieser rasanten Entwicklung fallen die konventionellen elektronischen Technologien für die Basisoperationen wie Schalten und Leiten der Photonenströme zurück, da sie kostenintensiv sind. Bei den bisher eingesetzten Techniken wird das optische Signal in einen elektronischen Datenfluss konvertiert, bevor es weiter verarbeitet werden kann; man spricht von optoelektronischen Systemen.

In diesem Projekt wurde versucht, Systeme herzustellen, die aus integrierten 2D und 3D photonischen Kristallen bestehen. Photonische Kristalle bieten die Möglichkeit, die Funktionen von optoelektronischen Systemen rein optisch zu verwirklichen. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf Systemen mit einer hohen Vielseitigkeit, die optische Signale filtern, leiten oder schalten und direkt auf einem Chip hergestellt werden können. In Silizium hergestellte 2D photonische Kristalle können durch ihren hohen Brechungsindexkontrast und die Möglichkeit, Licht in eine vorgegebene Struktur einzusperren, hervorragend als Wellenleiter eingesetzt werden. Sie bewirken eine direkte Leitung der optischen Moden wie in Glasfasern, können aber auch als optische Kopplungsstelle dienen, um Licht effektiv ein- oder auszukoppeln. 2D photonische Kristalle sind des Weiteren wellenlängenselektiv. So kann der Kopplungsvorgang über die Periodizität der Kristallstruktur an verschiedenen Orten jeweils selektiv für eine Wellenlänge stattfinden. Im Rahmen des PHAT-Projektes sollen nun 2D photonische Kristalle benutzt werden, um Licht in 3D photonische Kristalle einzukoppeln, wo es dann umgelenkt wird oder spontane Emission induziert. Dazu sollen beide Systeme auf dem gleichen Chip einer Einheit hergestellt werden. Diese Hybridkristallplattform kombiniert die Stärken der Siliziumtechnologie mit der optischen Vielseitigkeit von photonischen Kristallen, die über Selbstorganisation kostengünstig hergestellt werden können. Es wird erwartet, dass diese Hybridsysteme mit vergleichbaren Funktionen wie optoelektronische Bauteile hergestellt werden können, allerdings zu einem niedrigeren Preis und wesentlich kompakter. Darüber hinaus bieten sich weitere Möglichkeiten, wie ein dynamisches, rein optisches Schalten auf dem gleichen Chip wie die Lichtquelle.

## 5.1 Towards Si-based photonic circuits: Integrating photonic crystals in silicon-on-insulator platforms

G. Kocher, W. Khunsin, S. Arpiainen, J. Romero-Vivas, S. G. Romanov, J. Ye,

B. Lange, F. Jonsson, R. Zentel, J. Ahopelto, C. M. Sotomayor Torres

*Solid-State Electronics* **2007**, 51 (2), 333 – 336.

### 5.1.1 Zusammenfassung der Publikation

Im Kontext von siliziumbasierten photonischen Materialien wird über eine Strategie berichtet, zwei optische Komponenten zusammenzuschließen. Es handelt sich um einen 3D photonischen Kristall mit Lichtemittern und einen 2D photonischen Wellenleiter in einem Silizium-auf-Isolator- (SOI-)strukturierten Substrat.

Über Simulationen von planarer Wellenausbreitung mit der Finite-Differenzen-Zeitdomänen-Methode wurden geeignete Konfigurationen für die Positionierung von Emittlern und Wellenleitern ermittelt. In diesem Artikel werden die ersten Schritte hin zur Realisierung dieser Konfiguration beschrieben.

Für die Kristallisation der 3D photonischen Kristalle werden hoch monodisperse SiO<sub>2</sub>- oder PMMA-Kolloide verwendet. Die Kristallisation findet in einer Ziehmaschine im vertikalen Meniskus statt; hierbei wurde die Kristallqualität durch die Anwendung von akustischen Signalen deutlich verbessert. Mit dieser Methode lassen sich die künstlichen Opale selektiv auf vorstrukturierten Siliziumsubstraten abscheiden. Die Substratoberfläche musste allerdings für eine hohe Selektivität vorher speziell behandelt werden. Auch beim Aufbau der Substrate mussten neben den in der Simulation berechneten Elementen (Emitter, Wellenleiter) technische Probleme bei der Realisierung berücksichtigt werden, wie z. B. Versorgungskanäle für die gezielte Kristallisation der künstlichen Opale.

## 5.1.2 Publikation

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Solid-State Electronics 51 (2007) 333–336

**SOLID-STATE  
ELECTRONICS**
[www.elsevier.com/locate/sse](http://www.elsevier.com/locate/sse)

## Towards Si-based photonic circuits: Integrating photonic crystals in silicon-on-insulator platforms

G. Kocher<sup>a,\*</sup>, W. Khunsin<sup>a</sup>, S. Arpiainen<sup>b</sup>, J. Romero-Vivas<sup>a</sup>, S.G. Romanov<sup>a</sup>, J. Ye<sup>c</sup>,  
B. Lange<sup>c</sup>, F. Jonsson<sup>a,1</sup>, R. Zentel<sup>c</sup>, J. Ahopelto<sup>b</sup>, C.M. Sotomayor Torres<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tyndall National Institute, University College Cork, Lee Malting, Cork, Ireland

<sup>b</sup> Technical Research Centre of Finland, VTT Information Technology, P.O. Box 1202, FIN-02044 VTT, Finland

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Mainz, Duesbergerweg 10-14, D-55099 Mainz, Germany

The review of this paper was arranged by Raphaël Clerc, Olivier Faynot and Nelly Kernevez

### Abstract

In the context of Si-based photonics, we report on a strategy to integrate two optical components, a 3D photonic crystal light emitter and a waveguide, in a silicon-on-insulator patterned substrate. Self-assembled colloidal photonic crystals are produced with high crystalline quality and spatial selectivity. Plane wave expansion and finite-difference time-domain have been used to find suitable configurations for positioning emitters and waveguides. The first steps toward the realisation of these configurations are presented.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

PACS: 42.70.Qs; 42.82.Fv; 83.80.Hj

Keywords: Photonic crystals; SOI; Silicon

### 1. Introduction

The advantages of photonic crystals over classical optical materials hold the promise of ultra-compact optical component to, for example, guide light and control the spontaneous emission. Nevertheless, the challenges faced range from the understanding of physical phenomena to strategies to couple components in order to integrate them on a technologically relevant platform.

While silicon-on-insulator (SOI) photonic crystal (PhC) waveguides are relatively well understood and their fabrication has been optimised [1], their integration with other optical elements on a photonic platform remains elusive due to (a) the stringent fabrication needs to obtain state

of the art (low loss) PhC waveguides and (b) the absence of realistic coupling strategies which necessarily must include matching of modes in both components. One key feature of 3D PhCs is the possibility of enhancing or inhibiting spontaneous emission depending on whether the emission frequency falls within the photonic band gap or not. It has been shown that the directional properties of the spontaneous emission from opal-based PhCs can be modified [2]. The combined advantages of both controlled spontaneous emission and directionality justify the use of 3D PhCs for this integration approach.

For the realisation of photonic building blocks and their integration, it is necessary to find a way to place the crystals on a specific position on the wafer. Spatial selectivity is realised by sedimentation of colloidal crystals on pre-patterned cavities on a patterned SOI substrate [3]. The method is used in a first instance to integrate a tapered rib waveguide and a 3D PhC light emitter. In parallel, FDTD simulations are carried out to determine the mode

\* Corresponding author. Tel.: +353 214904433; fax: +353 214904467.

E-mail address: [Gudrun.kocher@tyndall.ie](mailto:Gudrun.kocher@tyndall.ie) (G. Kocher).

<sup>1</sup> Present address: School of Physics and Astronomy, University of Southampton, SO17 1BJ, United Kingdom.

structure of the PhC emitter in order to ensure mode matching between the waveguide and the emitter.

## 2. Sedimentation of 3D photonic crystals on patterned substrates

The opal photonic crystals were self-assembled on pre-patterned SOI substrates, from a 2 mass percent dispersion of poly(methyl methacrylate) (PMMA) spheres in de-ionised water or a 2 mass percent dispersion of silica beads in de-ionised water. The PMMA spheres were fabricated with a diameter of  $a = 370$  nm using the modified surfactant free emulsion polymerisation technique [4,5]. The silica beads were purchased from Bangs Laboratories and had a mean diameter of 880 nm. The pattern on the substrate was defined by UV lithography and etched in an inductively coupled plasma (ICP) reactor using fluorine chemistry. The pattern was etched all through the SOI top layer (see Fig. 1, right). The depth of the pattern depended on the thickness of the SOI top layer, which ranged from 5 to 10  $\mu\text{m}$ . The structures on the pre-patterned substrates were completely filled, so the thickness of the films corresponds to the etching depth of the structures. Therefore, with a bead diameter of  $a = 370$  nm, the PMMA opals consist of 15 or 30 layers, respectively. In the case of 3D silica opals, the resulting PhCs consist of 6–11 layers. Typical structures are shown in Figs. 1 and 3.

The sedimentation is carried out by a variation of the vertical deposition technique [6] as illustrated in Fig. 2. The substrate is slowly drawn from the suspension of de-ionised water and PMMA beads while an acoustic field is applied in the form of white noise. The formation of the face-centred cubic (fcc) lattice of the opal takes place at the meniscus formed at the suspension-air interface.

The form and size of the meniscus is highly dependent on the hydrophilic or hydrophobic nature of the substrate surface. Only a hydrophilic surface will lead to the formation of a meniscus and subsequent crystal growth [7]. The patterned substrates used in this work offer various combinations of hydrophobic and hydrophilic surfaces for the bottom and sidewalls of the pre-defined sedimentation wells. If the parameters are chosen correctly, wherever there are grooves, the growth is initiated earlier than in flat areas, leading to site selectivity of the growth process as

shown in Fig. 3. We found that a pattern on SOI wafers with a hydrophilic bottom surface in the sedimentation trenches made up by the top of the  $\text{SiO}_2$  Box layer, and hydrophobic side wall surfaces formed by the crystalline SOI top layer (see Fig. 1, right) results in the best crystalline quality for the sedimented opals.

The magnitude of the acoustic field is chosen in a way that keeps the spheres unsettled without destroying the meniscus. The acoustic vibrations help re-organising non-systematic cracks into systematic ones. Moreover, plane-stacking faults, while being the most common defects observed opals structures [8], are practically absent from our samples. The resulting structures on unpatterned Si substrates show an impressive fcc arrangement free of distortion throughout the whole sample (see Fig. 2) [9].

The effect of acoustic vibrations on the quality improvement of the structure has been tentatively related to the stochastic resonance mechanism [10]. Theoretical investigations showed, that the free energy values for hcp and fcc lattices are very close together with the fcc lattice configuration slightly lower in energy, i.e., slightly more favourable, but both phases are highly likely to coexist [11]. The acoustic disturbance in our set-up gives the beads more time to settle, thereby enhancing the probability to reach the overall energy minimum of the system, which is represented by the fcc configuration. The quantitative details of this mechanism will be described elsewhere [12].

## 3. Simulations

For a fcc lattice configuration, a full gap can open between the 8th and the 9th bands for sufficiently high refractive indices, which is rather small and sensitive to the presence of defects [13]. In opal-based PhCs, this requires the structure to be inverted with a high index material, namely silicon. The next step towards integration and hybrid structures is defect engineering in 3D PhCs, to incorporate functional device-like structures.

In principle one can think of all kind of defects, starting from point [14] to linear [15] and 2D defect lattices [16]. However, as in classic semiconductors, defects are needed for propagation and coupling of electromagnetic waves. The preparatory work for defect incorporation has been realised [17] and is currently being optimised. We target

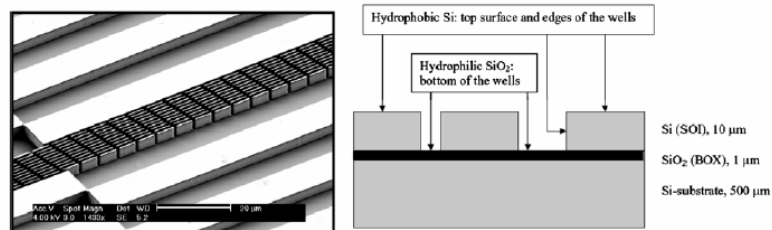


Fig. 1. Left: SEM micrograph of pre-patterned SOI substrate. Right: schematics of SOI substrate with varying hydrophilic and hydrophobic surface states.

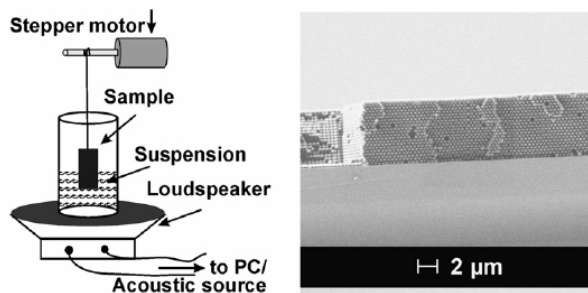


Fig. 2. Left: Schematic drawing of acoustic vibrations assisted variation of vertical growth deposition. Right: SEM micrograph of a PMMA opal with bead diameter 370 nm showing the high crystalline quality and perfect fcc configuration.

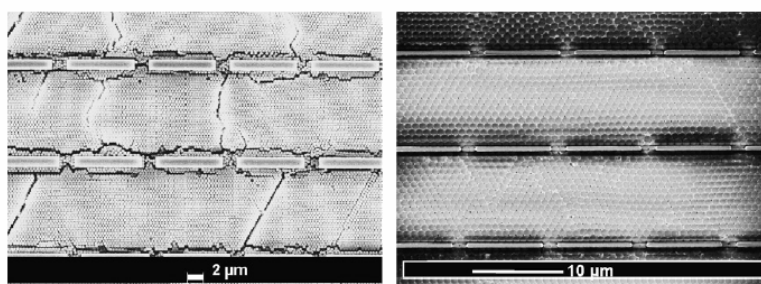


Fig. 3. SEM micrograph showing the crystalline quality and site selectivity of the grown photonic crystals. Left: PMMA opals with bead diameter 370 nm. Right: silica opals with a sphere diameter of 880 nm.

the emission at 1.5  $\mu\text{m}$ , where silicon-inverted opal PhC doped with Erbium ions represents a possible route for emission. Si-inversion, by chemical vapour deposition growth and subsequent calcinations, has been obtained and is undergoing characterisation.

We use electron-beam (e-beam) lithography to inscribe individual point defects acting as cavity and superlattices of point defects on a 3D photonic colloidal (PMMA) crystal by selective exposure of single beads and subsequent development. These defects on the 3D opal could serve as a template for the formation of both a buried defect as well as for a double inversion process, that results in a silicon inverted opal. Starting with a first sedimentation and sintering of the crystal, the uppermost layer of beads could be inscribed with the designed defects. After a second deposition and subsequent sintering, the whole structure would be developed resulting in a buried defect layer. Furthermore, the PMMA opals could serve as a template for a double inversion process [18].

The modelling work for these structures is based on the plane-wave expansion for the determination of the band structures and on 3D finite-difference time-domain (FDTD) for the study of the mode structure of the emitter in a cavity (defect) and transmission data in the 3D PhC. These defects can be used to enhance spontaneous emission and thus produce light with a modified spectrum directed to the output waveguide. Fig. 4 shows the mean value of

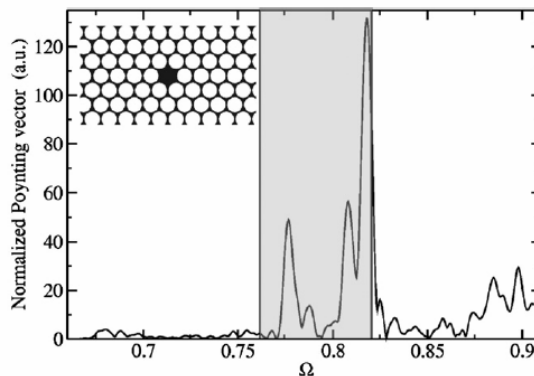


Fig. 4. Cavity made removing completely an air sphere. The figure shows the spectrum of the mean value of the Poynting vector in a point near the centre of a sphere in an inverse silicon opal. The spectrum was normalized against a reference run in vacuum. The vertical lines mark the position of the bandgap, the insert shows a schematic of the simulated structure.

the Poynting vector as a function of normalised frequency  $\Omega$  at a point near the centre of a silicon sphere in an inverse silicon opal. The structure is scaled for doping of the sphere with Erbium, leading to a lattice constant  $a$  of 1.26  $\mu\text{m}$  and the sphere diameter is 893 nm.

Patterning polymer opals with electron beam lithography differs significantly from patterning spin-coated flat



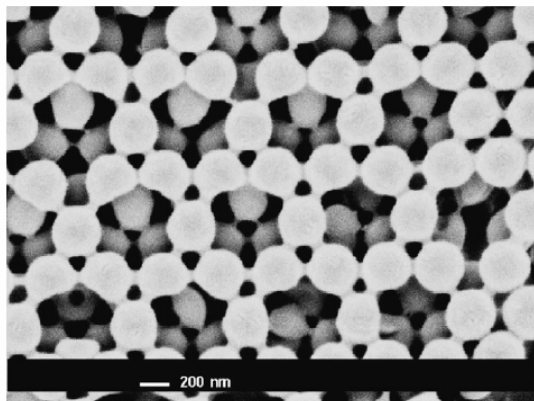


Fig. 5. SEM Micrograph of defect lattice produced by e-beam lithography on PMMA opal (bead diameter 370 nm). The opal was grown on a pre-patterned substrate.

substrates. The write field effectively gains another degree of freedom, since only with suitable electron beam parameters, the uppermost layer of the opal is selectively exposed while the layer immediately beneath remains undisturbed. Therefore, the exposure depth becomes a crucial parameter controlled by the acceleration voltage of the electron beam, which in turn controls both the penetration depth as well as the transverse extent of the cloud of scattered electrons inside the individual beads. Fig. 5 shows a hexagonal superlattice of defects inscribed on a 3D PMMA opal. For 370 nm bead diameter, the optimum acceleration voltage was found to be 4 kV with a dose of  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

#### 4. Conclusions

We report progress in the quest of integrated PhC-based optical components in SOI platforms. The initial engineering stages of physical integration of the components have been developed by fabricating opals with high crystalline quality and spatial selectivity. We have shown that applying an acoustic field during growth enhances the crystalline quality. Pre-patterned substrates with suitable surface

treatments provide templates for the spatially selective growth. The study of mode structures for a 3D PhC emitter is the next step to design and fabricate a mode-matched rib waveguide and light emitter. Plane wave expansion and FDTD have been used to determine appropriate structures and first steps towards the realisation of integrated optical components are taken. This approach, if successful, will open the door to compact silicon-based photonic circuits.

#### Acknowledgements

Project supported by the Science Foundation Ireland, the EU IST FET Project No. 510162 (PHAT), the Academy of Finland Project No. 53942, the EU NoE 511616 (PHOREMOST), the EU thematic network EUROSIOI and the German Research Society (DFG).

#### References

- [1] Vlasov YA, O'Boyle M, Hamann HF, McNab SJ. *Nature* 2005;438.
- [2] Romanov SG, Chigrin DN, Sotomayor Torres CM, Gaponik N, Eychmuller A, Rogach AL. *Phys Rev E* 2004;69:046606.
- [3] Ferrand P, Minty MJ, Romanov SG, Sotomayor Torres CM, Egen M, Zentel R, et al. *Nanotechnology* 2003;14:323.
- [4] Müller M, Zentel R, Maka T, Romanov SG, Sotomayor Torres CM. *Chem Mater* 2000;12:2508.
- [5] Egen M, Zentel R. *Chem Mater* 2000;14:2176.
- [6] Gu ZZ, Fujishima A, Sato O. *Chem Mater* 2002;14:760.
- [7] Fustin CA, Glasser G, Spiess HW, Jonas U. *Langmuir* 2004;20:9114.
- [8] Vlasov YA, Astratov VN, Baryshev AV, Kaplyanski AA, Karimov OZ, Limonov MF. *Phys Rev E* 2000;61:5784.
- [9] Von Rhein E, Bielawny A, Greulich-Weber S. *MRS Symp Proc* 2006;901.
- [10] Shinbrot T, Muzzlo FJ. *Nature* 2001;251:410.
- [11] Pronk S, Frenkel D. *J Chem Phys* 1999;110:4589.
- [12] Amann A, Khunsin W, Kocher G, O'Reilly E, Sotomayor Torres CM (to be published).
- [13] Lin ZY, Zhang ZQ. *Phys Rev B* 2000;62:1516.
- [14] Jun Y, Leatherdale CA, Norris DJ. *Adv Mater* 2005;17:1908.
- [15] Vynck K, Cassagne D, Centeno E. *Optics Express* 2006;14(15):6668.
- [16] Chutinan A, John S. *Phys Rev E* 2005;71(2):026605.
- [17] Jonsson F, Sotomayor Torres CM, Seekamp J, Schniederger M, Tiedemann A, Ye J, et al. *Microelectron Eng* 2005;78–79:429.
- [18] Gratson GM, García-Santamaría F, Lousse V, Xu M, Fan S, Lewis JA, et al. *Adv Mater* 2005;18(3):461.



## 5.2 Integration of SOI-based 2D- and Si-based 3D photonic crystals

G. Kocher, W. Khunsin, J. Romero Vivas, K. Vynck, S. Arpiainen, S. G. Romanov,  
B. Lange, M. Mulo, F. Jonsson, T. Charvolin, E. Hajdi, D. Cassagne, R. Zentel,  
J. Ahopelto, C. M. Sotomayor Torres

*Proceedings of the 211th ECS Meeting 2007*, akzeptiert.

### 5.2.1 Zusammenfassung der Publikation

In dieser Publikation werden die Fortschritte bei der Integration von 2D photonischen Elementen in 3D photonischen Kristallen beschrieben. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Kopplung von Licht aus einem Einzelmoden-Wellenleiter in dieses System.

Die künstliche Opalbasis wird über selektive Selbstorganisation von PMMA- oder SiO<sub>2</sub>-Kolloiden auf einem SOI-strukturierten Substrat kristallisiert. Bei PMMA-Opalen wird mit Elektronenstrahlolithographie in die oberste Kugellage dieser Basis eine 2D Defektschicht eingeschrieben, bei SiO<sub>2</sub>-Opalen wird der 2D Defekt in eine aufgebraute Photolackschicht geschrieben. Anschließend wird auf die Defektschicht ein zweiter künstlicher Opal kristallisiert. Diese Struktur soll im nächsten Schritt mit Silizium invertiert werden, so dass eine vollständige photonische Bandlücke möglich ist.

Für diese Struktur wurden die Einkopplungseffizienz und ein Modenabgleich simuliert. Mit den Ergebnissen der Simulation lässt sich eine Kontrolle über die Emission und die Richtungsabhängigkeit der Ausbreitung des Lichts postulieren.

## 5.2.2 Publikation

### Integration of SOI-based 2D- and Si-based 3D photonic crystals

G. Kocher<sup>a</sup>, W. Khunsin<sup>a</sup>, J. Romero Vivas<sup>a</sup>, K. Vynck<sup>b</sup>, S. Arpiainen<sup>c</sup>, S. G. Romanov<sup>a</sup>, B. Lange<sup>d</sup>, M. Mulot<sup>c</sup>, F. Jonsson<sup>a,f</sup>, T. Charvolin<sup>c</sup>, E. Hajdi<sup>c</sup>, D. Cassagne<sup>b</sup>, R. Zentel<sup>d</sup>, J. Ahopelto<sup>c</sup>, C. M. Sotomayor Torres<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tyndall National Institute, University College Cork, Lee Malting, Cork, Ireland

<sup>b</sup> GES UMR-CNRS 5650 Université Montpellier II, Place E. Bataillon, CC074, 34095 Montpellier, France

<sup>c</sup> Micro and Nanoelectronics, VTT Technical Research Centre of Finland, P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland

<sup>d</sup> Department of Chemistry, University of Mainz, Duesbergerweg 10-14, D-55099 Mainz, Germany

<sup>e</sup> DRFMC/SPMM, CEA Grenoble, SiNaPS, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>f</sup> Current address: School of Physics and Astronomy, University of Southampton, SO17 1BJ, United Kingdom

We present progress towards a generic approach to integrate 2D photonic components embedded in 3D PhCs and couple them to single-mode ridge waveguides. 3D photonic crystals are fabricated by spatially selective self-assembly of silica and PMMA beads into an fcc lattice on a SOI patterned substrate. 2D defect layers are fabricated on 3D PMMA opals by controlled removal of specific beads through electron beam lithography. Simulations of mode matching and coupling efficiencies are presented, which provide guidelines for the fabrication of experimental structures on inverted silicon opals.

The distinct characteristics of photonic crystals (PhCs) provide the possibility to fabricate ultra-compact optoelectronic components in SOI-based structures. There are, however, multiple challenges on the way to the realization of PhC based photonic components and their integration onto a chip. For the actual fabrication of integrated components and eventually an all-optical microchip, a sound knowledge of and control of several physical principles, e.g., mode matching, waveguiding and coupling processes are necessary, as well as feasible technological concepts, such as, spatial selectivity and compatible fabrication methods. Once obstacles are removed, the approach proposed by Chutinan et.al. (1) offers particular interesting possibilities to fabricate all-optical devices with 2D PhC layers based on dielectric pillars sandwiched between two 3D PhCs.

Following on this approach, we present progress towards integration of 2D photonic components embedded in 3D PhCs and couple them to single-mode ridge waveguides. The 3D PhC “base” is fabricated by spatially selective self-assembly of silica or polymer beads into a face-centred cubic (fcc) lattice on a SOI patterned substrate. The 2D defect layer is inscribed by electron beam (e-beam) lithography either onto the top layer of the polymer opal or on a layer of resist deposited on top of the silica opal to form a template for passive or active devices (2). After processing the defect layer, a second 3D PhC is assembled on top and the whole structure can be subsequently inverted with silicon to

give a full photonic bandgap. When matched to the incoming single mode ridge waveguide, these structures enable the control of emission and/or propagation directionality. We present simulations of mode matching and coupling efficiencies as well as first results on real structures. (3).

## DESIGN

Our design is based on the layout suggested by Chutinan et.al. (1) containing a 2D PhC embedded in an 3D inverted opal structure. The main functionality of this design is in the 2D PhC layer, with the 3D PhC providing the essential field confinement in the vertical direction replacing total internal reflection.

In order for this combined system to work, the eigenmodes of the 2D PhC layer have to match the ones at the interface of the 3D PhC. The interface is defined by cutting the 3D PhC at a specific height. We choose to have a 2D PhC made of an array of holes with each hole located at the vertical axis of a sphere in the cut layer, instead of pillars as in Ref. (1). FDTD simulations show, that the 3D PhC has to be cut at a distance of  $c/12$ , where  $c$  is equal to the distance between similar layers (see Fig. 1).

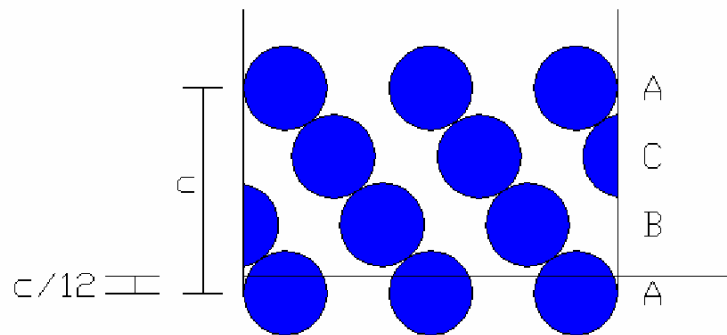


Fig. 1. The stacking layers of an fcc PhC. The distance between similar layers is given by  $c$ . A cut at a distance  $c/12$  will expose an interface consisting of an array of holes in dielectric material.

An array of holes for the 2D PhC is most useful to incorporate both passive (waveguide) and active (light emitter) devices. Such a configuration is illustrated in Fig. 2.

## EXPERIMENTAL

The opal photonic crystals were self-assembled either on pre-patterned or flat SOI substrates. Monodisperse poly(methyl methacrylate) (PMMA) and silica spheres were dispersed in de-ionised water to form a 2 mass % dispersion. The PMMA spheres were fabricated with a diameter of  $a = 370$  nm using the modified surfactant free emulsion polymerisation technique (4, 5). The silica beads were purchased from Bangs Laboratories and had a mean diameter of 810 nm. The pattern on the SOI substrate was produced by UV lithography and etched all through the SOI top layer in an inductively coupled plasma (ICP) reactor using fluorine chemistry. The structures on the pre-patterned substrates are completely filled (3), so the thickness of the PhC corresponds to the etch depth of the structures, ranging from 5 to 10  $\mu\text{m}$ .

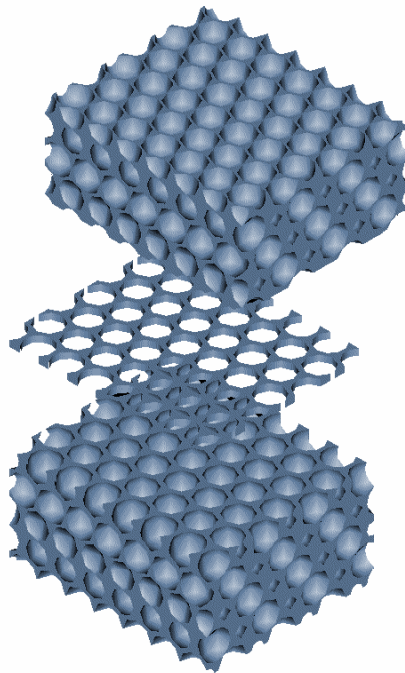


Fig. 2. Exploded view of the 3 main components of our system. The main functionality is incorporated by patterning the 2D PhC layer. The top and bottom 3D PhC provide field confinement in the vertical direction. For that to occur, mode matching between the 2D and 3D PhC components is essential.

The self-assembly technique used is a variation of the vertical deposition technique (VDT) (6) with an acoustic field applied to increase the crystalline quality. The resulting structures on flat Si substrates show an impressive fcc arrangement free of distortion throughout the whole sample in all 3 dimensions (Figure 3b) (7, 8, 9). As in VDT, the formation of the fcc lattice of the opal takes place at the meniscus formed at the suspension-air interface. The form and size of the meniscus is highly dependent on the substrate surface's topology and hydrophilicity (10).

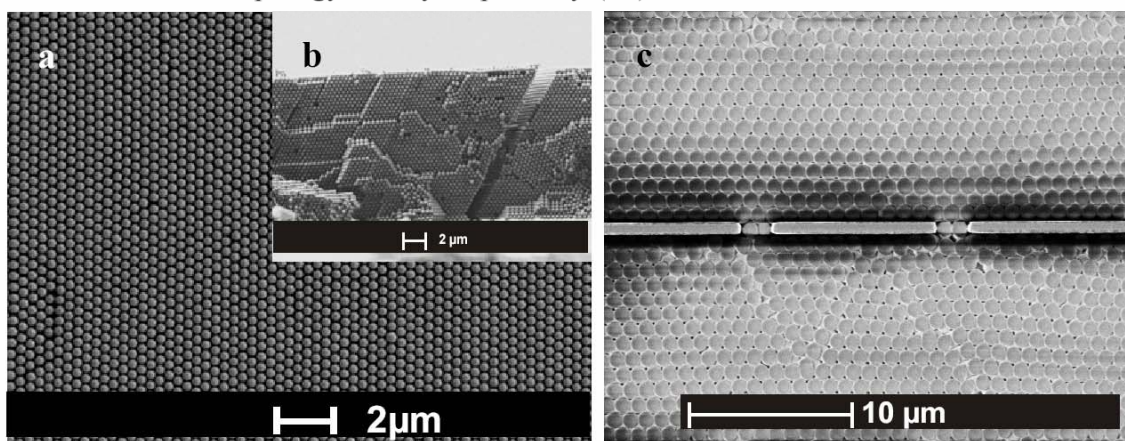


Figure 3. SEM micrographs showing the highly regular PMMA opal with 370 nm diameter beads. a) Top view and b) Side view on flat substrate. c) Silica opal with beads of 810 nm diameter on patterned substrate.

For the pre-patterned substrates on SOI wafers, the best crystalline quality was achieved on a hydrophilic surface at the bottom of the sedimentation trench, made up by the top of the SiO<sub>2</sub> box layer, and hydrophobic silicon side wall surfaces.

## 2D PHC DEFECT LAYERS

As a first approximation, e-beam lithography is used to inscribe a 2D hexagonal superlattice on a colloidal (PMMA) 3D photonic crystal. Since PMMA is an e-beam resist, the inscription is achieved by selective exposure of single beads and subsequent development. Superlattice configurations in opals have been also simulated showing that they exhibit a PBG in higher index materials (11). Although the refractive index of the PMMA crystal is too small to open the band gap, these structures can serve as templates for double inversion processes (12) to achieve the necessary contrast in refractive index. The method can also be used to fabricate buried defects (inset to Fig. 4). Starting with a first sedimentation and sintering of the crystal (light grey layer), the uppermost layer of beads is inscribed with a lattice of defects (black beads). The second layer is sedimented on top of it (dark grey), sintered and subsequently developed to obtain a buried 2D lattice of defects (2).

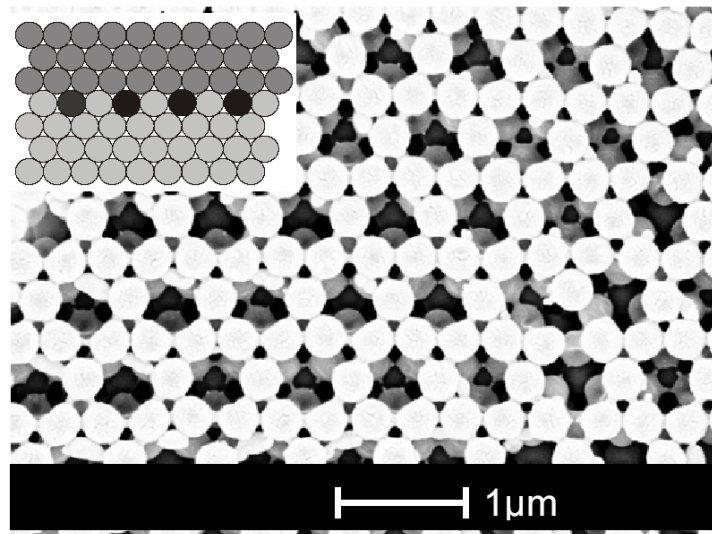


Fig. 4: A 2D defect layer inscribed into an PMMA opal with bead size 370 nm by e-beam lithography. The inset depicts the means of fabricating a buried defect layer by this method.

When patterning polymer opals with e-beam lithography, the writing field acquires a third dimension since the exposure depth becomes a crucial parameter while normally one is concerned only about the exposure of the uppermost layer of the opal. The translation and rotational symmetry of the  $\langle 111 \rangle$  surface of the film are of course equally important and are both defined by the bead diameter. A more detailed description of the lithography procedure has been given elsewhere (3). Fig. 4 shows an example of a triangular superlattice on a PMMA opal with bead diameters of 370 nm. The second layer of the fcc lattice is clearly visible at the sites of the defects.



## SILICA OPALS

To fabricate inverted silicon opals with a 2D defect layer, pre-patterned substrates for spatially selective sedimentation of template opals in wells connected to ridge waveguides were fabricated. This also enable a two-step sedimentation process (see Fig. 5). The 2D defect layer is created by e-beam lithography on a special negative resist after the first sedimentation and inversion step. After exposure and development, a second opal layer is sedimented on top and the structure is inverted again by chemical vapor deposition.

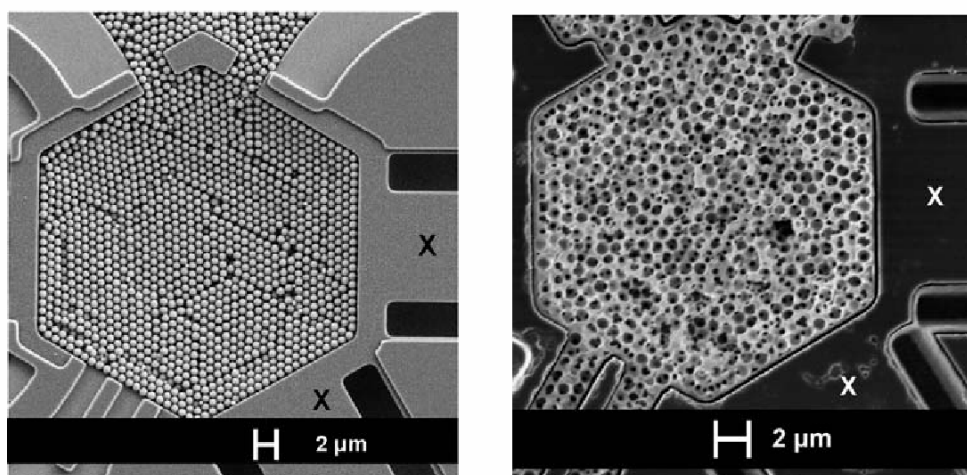


Fig. 5: Left: Selectively sedimented silica opal with bead size of 810 nm connected to ridge waveguides (denoted by “x”). Right: inverted silicon opal on similar substrate; the bead size in the template opal was 810 nm.

## CONCLUSION

Opals with a high crystalline quality have been fabricated on flat and on site-selective pre-patterned substrates. 2D defect layers have been fabricated on 3D PMMA opals by e-beam lithography. FDTD simulations are used to understand and determine mode structures for emitters imbedded in 3D PhCs and to find a design template most useful to light emitter structures and coupling light to mode-matched rib waveguides. This approach, if successful, will open the door to compact silicon-based photonic circuits.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Science Foundation Ireland (Grant No. 02/IN.1/172), the EU IST FET project No. 510162 (PHAT), the Academy of Finland project No. 53942, the EU NoE 511616 (PHOREMOST) and the German Research Society.

## REFERENCES

1. A. Chutinan and S. John, *Physical Review E* **71**(2), 026605 (2005).

2. F. Jonsson, C. M. Sotomayor Torres, J. Seekamp, M. Schniederger, A. Tiedemann, J. Ye and R. Zentel, *Microelectronic Engineering* **48**, 429 (2005).
3. G. Kocher, W. Khunsin, S. Arpiainen, J. Romero Vivas, S. G. Romanov, J. Ye, B. Lange, F. Jonsson, R. Zentel, J. Ahopelto, C. M. Sotomayor Torres, *Solid State Electronics*, doi:10.1016/j.sse.2007.01.010, (2007) in print.
4. M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres. *Chem. Mater.* **12**, 2508 (2000).
5. M. Egen, R. Zentel. *Chem. Mater.* **14**, 2176 (2000).
6. Z. Z. Gu, A. Fujishima and O. Sato. *Chem. Mater.* **14**, 760 (2002).
7. E. Von Rhein, A. Bielawny, S. Greulich-Weber, *MRS Symp. Proc.* 901 (2006)
8. T. Shinbrot, F. J. Muzzlo, *Nature* **410**, 251 (2001).
9. A. Amann, W. Khunsin, G. Kocher, E. O'Reilly, C. M. Sotomayor Torres. To be published.
10. J. Ye, R. Zentel, S. Arpiainen, J. Ahopelto, F. Jonsson, S. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, Integration of self-assembled three-dimensional photonic crystals onto structured silicon wafers, *Langmuir* **22**, 7378 (2006)
11. K. Vynck, D. Cassagne and E. Centeno, *Optics Express* **14** (15), 6668, 2006
12. G. M. Gratson, F. García-Santamaría, V. Lousse, M. Xu, S. Fan, J. A. Lewis, P. V. Braun, *Adv. Mat.* **18** (3), 461 (2005).



## 6 Functional polymer-opals from core-shell colloids

B. Lange, M. N. Tahir, N. Metz, F. Fleischhaker, P. Theato, H.-C. Schröder,  
W. E. G. Müller, W. Tremel, R. Zentel

*Macromolecular Rapid Communications* **2007**, eingereicht.

### 6.1 Zusammenfassung der Publikation

In diesem Artikel wird der Einbau von funktionalen Monomeren in monodisperse Kern-Schale-Kolloide beschrieben. Der Aufbau von Kern-Schale-Kolloiden hat hierbei zwei entscheidende Vorteile: Durch die Verwendung eines Standardmonomers wie MMA oder *t*BMA für den Aufbau des Kerns wird eine hohe Monodispersität der resultierenden Teilchen gewährleistet und durch den Einsatz von funktionalen Monomeren für die Bildung der Schale eine hohe Oberflächenkonzentration der funktionalen Gruppen. Diese Kolloide können nun dank ihrer Funktionalität chemische Reaktionen durchführen. Dies ist grundsätzlich vor und nach der Kristallisation zum Opal möglich, doch da durch die Reaktionen oft die Monodispersität der Kolloide verringert wird, ist es sinnvoll, erst hochqualitative Opale zu kristallisieren und dann die Reaktionen durchzuführen. Als funktionale Materialien für die Schale wurden Epoxide und Reaktivester eingesetzt.

Mit Epoxiden lassen sich thermisch induzierte Polymerisationen durchführen, die eine makroskopische Vernetzung der Kolloide bewirken und damit eine stark erhöhte mechanische Stabilität des Opals hervorrufen. Diese Opale wurden unter anderem zur Stabilisierung von eingebetteten Defekten und zum Aufbringen von planaren Schichtdefekten benutzt.

Reaktivester können z. B. mit Aminen zu Amidien reagieren, über diese Reaktion lässt sich eine Vielzahl an aminofunktionalisierten Molekülen an die Kolloide anbinden. In dieser Publikation wird eine mehrstufige Oberflächenmodifikation durchgeführt, über die das Protein Silikatein an die Kugeln gebunden werden kann. Silikatein ist in der Lage, über die Reduktion von Goldsäure Goldpartikel an der Kolloidoberfläche zu produzieren.

## 6.2 Publikation

### Functional polymer-opals from core-shell colloids

Birger Lange,<sup>1</sup> Nadine Metz,<sup>1</sup> Muhammad Nawaz Tahir,<sup>2</sup> Friederike Fleischhaker,<sup>1</sup>  
Patrick Theato,<sup>1</sup> Heinz-Christoph Schröder,<sup>3</sup> Werner E. G. Müller,<sup>3</sup>  
Wolfgang Tremel,<sup>2</sup> Rudolf Zentel<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Organic Chemistry, Department of Chemistry and Pharmacy, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany  
email: zentel@uni-mainz.de, fax: +4961313924778

<sup>2</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry and Pharmacy, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany

<sup>3</sup> Institute for Physiological Chemistry - Applied Molecular Biology, School of Medicine, University of Mainz, Duesbergweg g, 55128 Mainz, Germany

**Keywords:** artificial opal, biofunctionalization, bioreduction, core-shell polymers, colloidal photonic crystals, reactive esters.

#### Summary

Colloidal photonic crystals were prepared from monodisperse core-shell particles. The shell is hereby formed from a functional monomer, such as glycidylmethacrylate or different reactive ester monomers, which can perform chemical reactions and the core from a standard monomer, which yields highly monodisperse colloids. It was possible to crystallize the core-shell particles into artificial opals with excellent optical properties. Reactions on the functional surface of the colloids were carried out, which lead to a dramatic rise of mechanical stability or to a functionalization of His-tagged silicatein, which acts as nanoreactor to synthesize and immobilize gold nanoparticles from auric acid onto the core-shell colloids.

#### Introduction

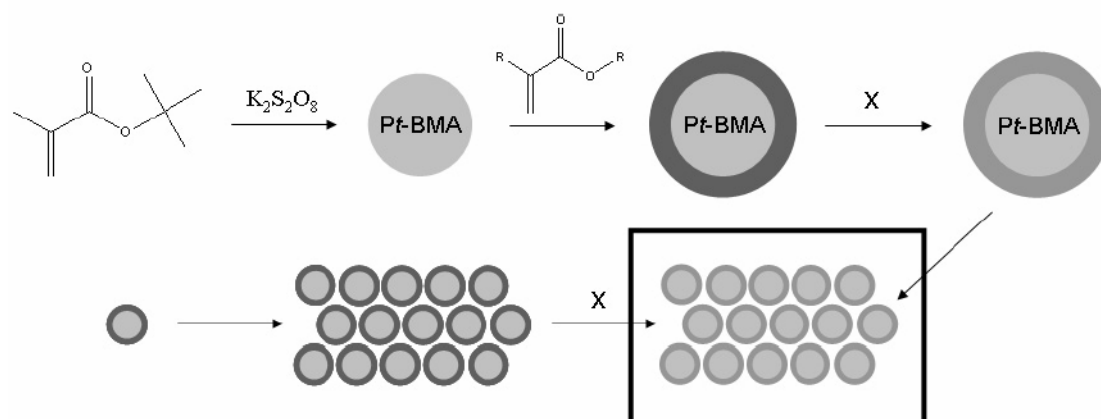
The unique ability of photonic crystals to manipulate the transmission of light may lead to potential applications ranging from simple optical switches to an optical computer.<sup>[1]</sup> Opals are naturally occurring three dimensional photonic crystals: their microstructure consists of silica spheres of about 150 nm to 300 nm in diameter, which are tightly packed into repeating

hexagonal or cubic arrangements.<sup>[2]</sup> Synthetic opals use this same pattern, although they can be made from different materials.

Since the introduction of photonic crystals and the idea of controlling light and its emission with photonic crystalline materials by Yablonovitch<sup>[3]</sup> and John<sup>[4]</sup> in 1987 great progress has been made in this research area.<sup>[5]</sup> There are different ways to fabricate photonic crystals - here we focus on the self-assembly of monodisperse nano-spheres into ordered three dimensional opal structures, because they can be fabricated at large scale with low costs. The precondition for the crystallization of high quality opal structures is the synthesis of monodisperse colloids (standard deviation of size less than 5 %).<sup>[6]</sup> The first materials used for this purpose were silica,<sup>[7]</sup> polystyrene<sup>[8]</sup> and polymethylmethacrylate (PMMA),<sup>[9]</sup> which form nice opaline structures, but have no special functionalities (only PMMA can be used as E-beam resist<sup>[10]</sup>). Slight modification of the conditions of the emulsion polymerization used for the fabrication of monodisperse polymer colloids allows for the synthesis of monodisperse polymer colloids from various acrylate monomers.<sup>[11,12]</sup> Compared to their inorganic equivalents, polymer colloids offer the advantage that they allow for facile tailoring of many material properties, such as glass transition temperature<sup>[13]</sup> or refractive index<sup>[14]</sup> by simple use of differently functionalized monomers as starting material. Inorganic colloids are generally attractive, because they offer increased thermal stability and resistance towards organic solvents. Also, they may possess higher refractive indices, as well as semiconducting or fluorescent properties. For a long time however, only monodisperse silica particles were available. Recently this has changed and fabrication techniques of monodisperse colloids from TiO<sub>2</sub>,<sup>[15]</sup> ZnS,<sup>[16]</sup> selenium or wismut<sup>[17]</sup> as well as from various metallodielectrics<sup>[18,19]</sup> have been developed.

Polymer core-shell colloids are a general topic in emulsion polymerization. With regard to functional photonic crystals, colloids with a flexible outer shell offer the possibility to prepare pore-free elastomeric opaline films. In this case the outer shells fuse into a homogenous film, while the inner hard cores maintain their periodic arrangement. The monodispersity of the core-shell structure necessary for crystallization requires, however, a lot of fine tuning of the synthesis. A major problem is the preparation of an outer shell of constant thickness, which requires a proper chemical linking of core- and shell-polymers. In addition core and shell have to show a significant difference in refractive index. If these problems are overcome and the shell exhibits a lower T<sub>g</sub>-value than the core, film formation of the outer shell gets possible, while keeping the periodic structure of the refractive index due to the cores.<sup>[20,21]</sup>

Here we want to focus on chemical reactions that take place after the formation of the opaline structure on the hard (high  $T_g$ ) but reactive outer shell. In these cases the chemistry takes place on the surface of the single colloids. Since it is difficult to obtain highly monodisperse colloids from reactive monomers, core-shell colloids were synthesized from seed colloids, in which the reactive monomer forms the outer shell. The use of reactive monomers allows for chemical modification of the spheres after crystallization, while crosslinking can be employed to increase the thermal and mechanical stability as well as resistance towards solvents (see Scheme 1).



Scheme 1: Synthesis of functional core-shell colloids and their subsequent crystallization and chemical modification.

## Experimental Part

### Monomers

Methylmethacrylate (MMA), *tert*-butylmethacrylate (*t*BMA) and glycidylmethacrylate (GMA) are commercially available. Pentafluorophenylacrylate (PFPA),<sup>[22]</sup> Pentachlorophenylacrylate (PCPA)<sup>[23]</sup> and Trichlorophenylacrylate (TCPA)<sup>[24]</sup> were synthesized according to the literature.

### Polymerization of core-shell colloids

The core-shell colloids were synthesized in a 250 mL flask with a nitrogen inlet, a condenser, and a mechanical stirrer. First, 7.55 mL of *t*BMA were dispersed in 150 mL of Millipore water for the core formation. The flask was heated to 80 °C and flushed with nitrogen for 30 min. Next, 500 mg of the initiator potassium persulfate were dissolved in 5 mL of water at 80 °C under nitrogen in a 10 mL flask. After 20 min, the potassium persulfate was added to the monomer, and polymerization started. For the preparation of the shell a second monomer was added 60 min later e.g. 0.76 mL of glycidylmethacrylate. After 60 min of polymerization,

the flask was opened to stop the polymerization and the remaining monomer evaporated. The colloids were purified from large agglomerations by filtration through a standard paper filter, followed by centrifugation.

### **Biofunctionalization and coating with gold**

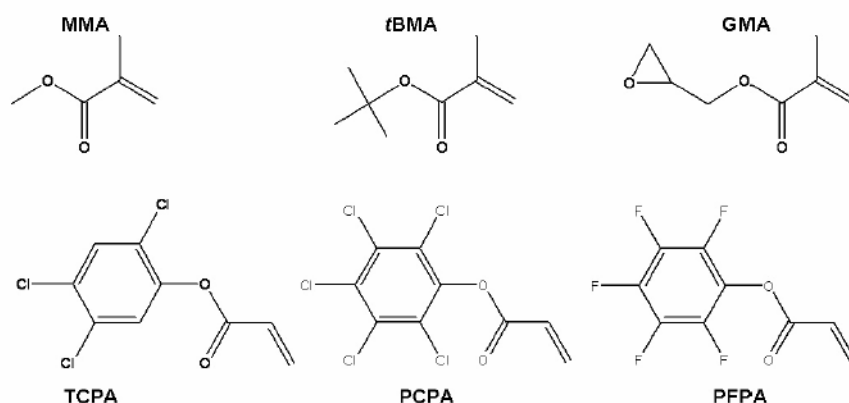
To 5 mg polymer colloids dispersed in 10 ml water 50 mg of  $N_{\alpha},N_{\alpha}$ -Bis(carboxymethyl)-L-lysine hydrate (NTA) and 0.7 ml of triethylamine (TEA) were added. The resulting solution was stirred under inert conditions at 60 °C for four hours. Then NTA functionalized polymer colloids were isolated and purified by dialysis against water. To immobilise the silicatein,  $Ni^{2+}$  was bound to the NTA groups. The NTA functionalized polymeric colloids were treated with basic solution of pH = 10 for 10 min using continuous stirring. They were then centrifuged, followed by rotating the polymer colloids in a solution of  $NiSO_4$  (40 mmol) for 1 hour. Now the colloids contain complexed  $Ni^{2+}$ , they were washed with 150 mmol of a solution from NaCl in deionized water. Then silicatein solution (30 nmol) in 3-(N-morpholino) propane sulfonic acid (MOPS) buffer was introduced to the  $Ni^{2+}$  bound colloids for 1 hour. Then silicatein immobilized polymer colloids were washed with MOPS buffer and deionized water to get rid of unbound protein. To check the specific immobilization or activity of the enzyme, silicatein immobilized polymer colloids in water were added to 1 ml of aqueous solution of  $HAuCl_4$  ( $10^{-3}$  M) in 2 ml of polyethylene vial. The suspension of silicatein coated colloids and gold acid solution was immediately placed on rotator (biocentrifuge). The protein immobilized colloids suspension was mixed on the rotator at a speed of 1000 rpm for 8 hours under normal conditions. Following this reaction period; the biomass was centrifuged at 3000 rpm for 10 min and repeatedly washed with sterile distilled water before doing all subsequent characterizations. The protein now has formed gold particles from the tetrachloro auric acid on the surface of the colloids, the mechanism of this reaction is not investigated yet.

### **Results and Discussion**

The reactive monomers used for polymerization are collected in Scheme 2. For photonic crystal applications it is crucial to synthesize highly monodisperse colloids. However homopolymerization of the reactive monomers (GMA, TCPA, PCPA, PFPA) in a surfactant free emulsion polymerization (SFEP)<sup>[11]</sup> yielded polydisperse colloids, which did not

crystallize. Only from GMA rather monodisperse colloids could be obtained. They could be crystallized into an opal structure, but even in this case the crystal quality was rather poor.

Following the mechanism of the emulsion polymerization<sup>[25]</sup> the critical phase, when the monodispersity of the particles is determined, is the nucleation of the first particles. So a controlled nucleation process is the precondition for a narrow size distribution of the final colloids. Thus the SFEP has to be modified: In a first step highly monodisperse core-particles are synthesized from a standard monomer like *t*BMA or MMA for which this process works very well.<sup>[11]</sup> Then in a second step a reactive monomer is grown as a shell (see Scheme 2 for used monomers).



Scheme 2: Different reactive monomers used for the formation of shells in functional core-shell colloids.

Optimizing the reaction conditions, monodisperse core-shell colloids with reactive shells could be synthesized and it was possible to crystallize them into highly ordered artificial opals (see Figure 1A) with excellent optical properties (see Figure 1B). The properties of the colloids and the opals formed from them are collected in Table 1.

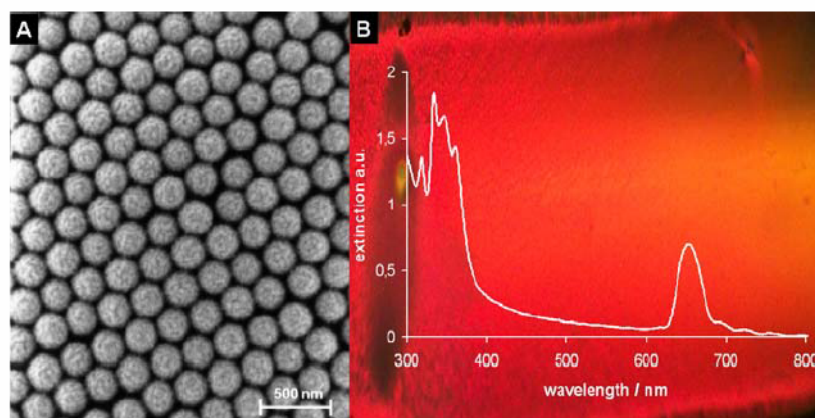


Figure 1: A) SEM image of *t*BMA-GMA core-shell colloids (10 vol % GMA) showing the fcc structure of the opal; B) UV-spectrum of an opal from MMA-PFPA core-shell colloids (50 vol % PFPA), the high crystal quality can be seen from the Bragg peak, the photograph shows the corresponding bright red reflection color.

Table 1: Compendium of synthesized functional core-shell colloids. The core-shell colloids with GMA can be mechanically stabilized by annealing due to polymerization of the epoxy-groups. During this process sometimes the melting of the outer sphere and film formation (\*) is observed.

1st monomer (vol%)	2nd monomer (vol%)	diameter [nm]	stabilization at 90°C [min]
GMA (100)	-	229	10*
GMA (50)	<i>t</i> BMA (50)	219	-
GMA (50) + <i>t</i> BMA (50)	-	229	-
<i>t</i> BMA (50)	GMA (50)	222	10*
<i>t</i> BMA (60)	GMA (40)	224	50*
<i>t</i> BMA (70)	GMA (30)	217	60
<i>t</i> BMA (80)	GMA (20)	229	80
<i>t</i> BMA (90)	GMA (10)	211	90
MMA (90)	GMA (10)	230	90
<i>t</i> BMA (95)	GMA (5)	212	-
<i>t</i> BMA (53)	PCPA (47)	320	
<i>t</i> BMA (91)	PCPA (9)	289	
<i>t</i> BMA (64)	TCPA (36)	296	
<i>t</i> BMA (91)	TCPA (9)	311	
<i>t</i> BMA (53)	PFPA (47)	365	
<i>t</i> BMA (50)	PFPA (50)	309	
<i>t</i> BMA (89)	PFPA (11)	315	

The volume ratio of core and shell can be varied. This is demonstrated by the data from Table 1 exemplarily with core-shell colloids from *t*BMA-GMA. The incorporation of GMA into the colloid can be proved with IR-measurements. They show the three characteristic epoxy-group peaks at  $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[26]</sup>

As already pointed out the interest in these core-shell particles is related to their reactivity. For core-shell colloids with GMA in the outer shell it is mostly related to mechanical stabilization. The epoxy-group allows it to perform a ring opening polymerization upon heat treatment. So after crystallization of the opal, the sample was heated to 90 °C. Since this polymerization does not only take place between epoxy-groups in the same particle, but also between groups from different colloids at the junction points of the opal structure, a macroscopic crosslinking can be performed. This crosslinking leads to a dramatic rise of the mechanic stability: Unstabilized opals are damaged by simple manual touching whereas the mechanical stabilized analogues are resistant to slight mechanical scratching. The time needed for the stabilization depends on the concentration of GMA on the surface of the colloids (see Table 1). If the GMA concentration is high ( $> 40 \text{ vol} \%$ ), the polymerization does not only take place at the junction points, but leads to film formation (the  $T_g$ -value of pure PGMA is only  $63 \text{ °C}$ <sup>[27]</sup> and thus below the annealing temperature) and thereby destruction of the opal structure. Stabilization of the opal was only found, when GMA was added in a second step. In



those cases, where GMA was added first or together with *t*BMA, GMA was incorporated, but not on the surface, so no surface reactions could take place (see Table 1). A desirable system will perform stabilization, but no film formation. This behaviour was found for GMA contents from 10 to 30 vol % (see Table 1). After heating for 90 min at 90 °C they have formed a macroscopic network and their mechanical behaviour was dramatically enhanced, which allows for many possible applications:

Opals are often used as effect pigments, they can e.g. be applied by ink jet printing.<sup>[28]</sup> Here a stabilization can either be achieved by coating with a protective layer, or by stabilization of the structure by stabilizing reactions of a functional core-shell opal. It is also possible to crystallize stable artificial opals with a volume of several cm<sup>3</sup>.

Due to their potential to influence the propagation of light, opals are also used in optical applications; here a controlled incorporation of defects is required. The embedded defects may exceed the size of a single colloid, so to prevent the top opal layer from collapsing, it has to be stabilized. This can be performed with *t*BMA-GMA core-shell colloids (see Figure 2A).<sup>[29]</sup>

Another interesting optical application is the incorporation of a planar defect layers from various functional materials that can be actively addressed by external stimuli and allow for biomonitoring in addition.<sup>[30-33]</sup> The defect layers are incorporated in a bottom-up fashion by microcontact transfer printing and require mechanically stabilized bottom-CPCs. This method has been successfully used for silica opals, which are stabilized by silica chemical vapour deposition.<sup>[34]</sup> Using polymeric core-shell *t*BMA-GMA opals the incorporation of defect layers is also possible (see Figure 2B) and they have the advantage that no additional material is added during the stabilization process; therefore e.g. a built-up of several embedded defect layers should be facilitated.

The use of *t*BMA as monomer for monodisperse colloids in combination with the incorporation of a photo acid generator allows for the patterning of the opal with UV-lithography.<sup>[35]</sup> The exposed colloids hereby perform an ester cleavage during the post exposure bake and transform to polymethacrylic acid (PMA), which can be developed with aqueous base. The incorporation of a photo acid generator into the cores of *t*BMA-GMA core-shell colloids leads to a photoprocessable core. After exposure to UV-light and post exposure bake, the cores in the exposed areas can be developed, leaving the PGMA shells behind - as can be seen in Figure 2C. The shells form ring-like structures.

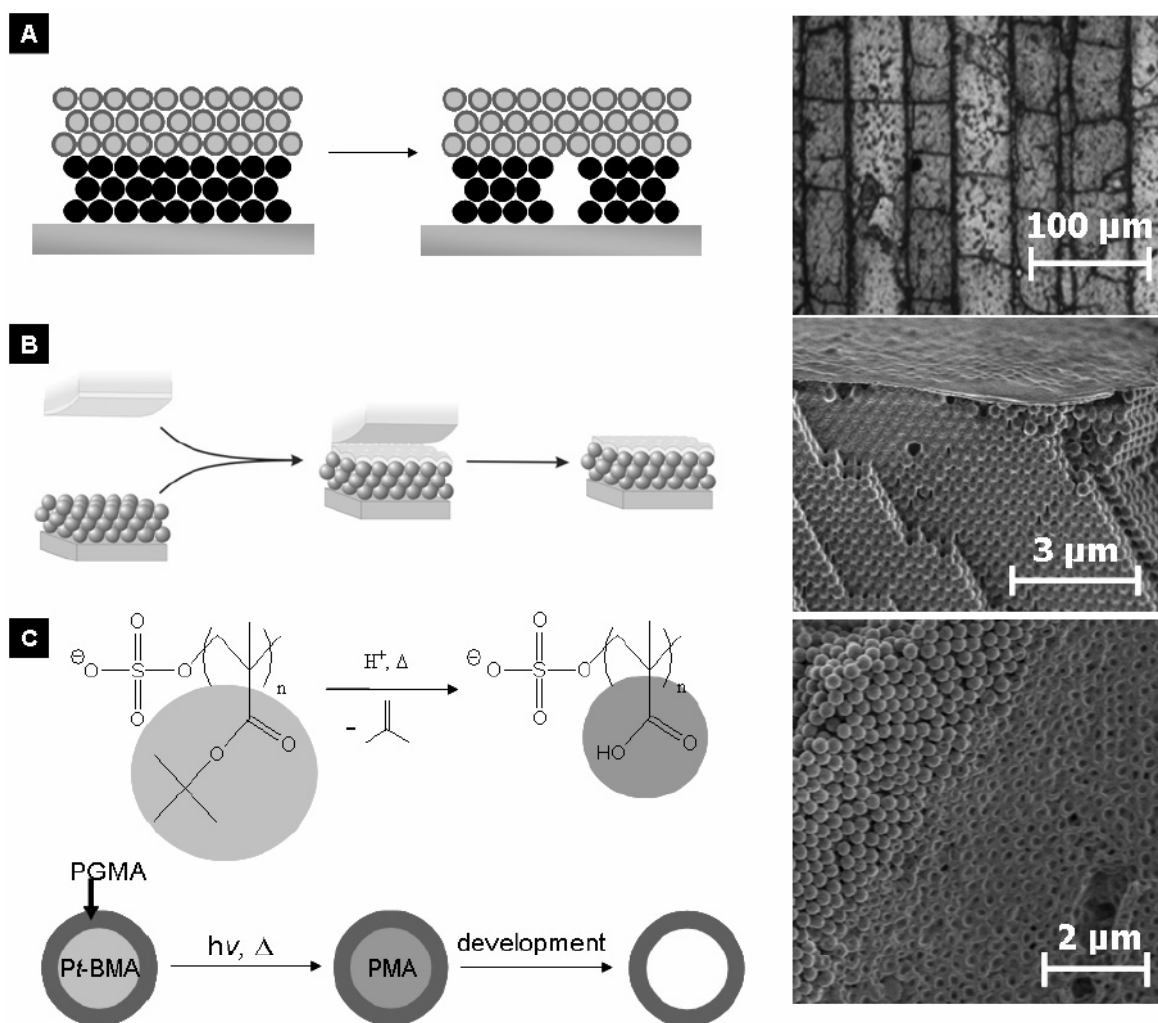


Figure 2: Applications for stable opals from PGMA shell-colloids: A) Buried defect channels (bright areas); B) Polyelectrolyte defect plane; C) If the core of GMA-*t*BMA core-shell colloids is functionalized with PAG, the obtained photoprocessable beads can be patterned by UV-lithography. Channels can be produced, where the cores can be developed and the colloids appearance changes to ring-like structures.

Besides GMA the reactive esters TCPA, PCPA and PFPA were used as shell material in core-shell colloids. In all three cases it was possible to form incorporated the second monomer, while keeping the polydispersity low. This can be seen in the IR-measurements shown in Figure 3. The region of interest is from  $1550\text{ cm}^{-1}$  to  $1850\text{ cm}^{-1}$ , because it shows the peaks of the carbonyl-bonds, which are different in all used polymers.<sup>[26]</sup> As a reference the spectrum of a P*t*BMA-homopolymer is given with a peak at  $1720\text{ cm}^{-1}$ . This peak can be found in all other spectra, because all colloids have a P*t*BMA core, but in addition we find a second peak between  $1750\text{ cm}^{-1}$  and  $1800\text{ cm}^{-1}$  for all three copolymers, which is the peak of the carbonyl bond of the different reactive esters. This can be proven by the reaction of the reactive esters with diethylamin. After the reaction the peak for the carbonyl bond of the reactive ester disappears and a peak for the amide appears at  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ .

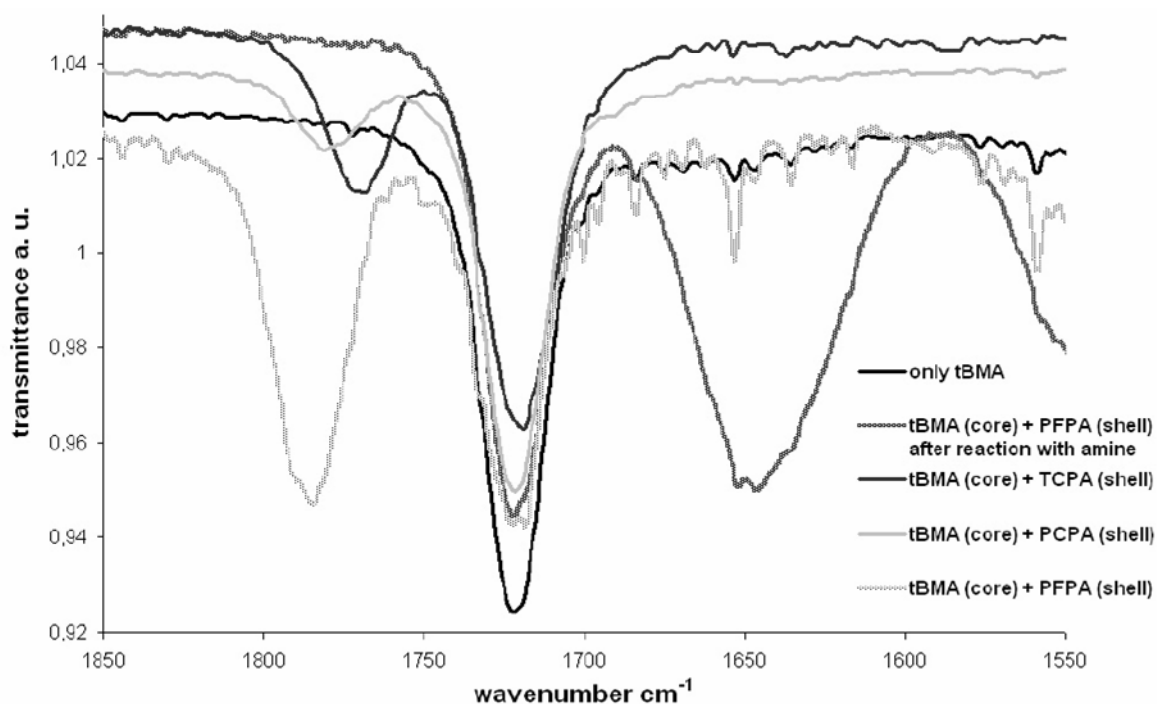


Figure 3: IR-spectrum showing the carbonyl-bonds of the different reactive ester core-shell colloids.

Here we want to concentrate on core-shell colloids with a PFPA shell, because they could be obtained with the highest monodispersity. The reactive ester can react with a variety of different amines, yielding the amide and pentafluorophenol. Depending on the concentration of the amine and the reaction time one can regulate the conversion to the amide. This allows for multistep processes, where different amines with different functionalities can be attached to the colloids. If the colloids are crystallized prior to the chemical modification, a suitable first step is the reaction with hexamethylenediamine vapor, because it stabilizes the opal structure by macroscopic network formation (similar to the polymerization of GMA). A conversion of about 10 % of the reactive ester groups already leads to a dramatic rise of stability. This stabilized structure is a perfect matrix system for further reactions, even with wet chemistry. Using this method e.g. amine-functionalized dyes (such as brilliant cresyl blue) can be bound to the surface of an opal.

The surface modification of the colloids can also be done in aqueous dispersion (see Figure 4). In a three step process the surface of the colloids can be functionalized with gold nanoparticles. In the first step amino-functionalized nitrilotriacetic acid (NTA) reacts with the reactive ester and forms the amide. After purification,  $\text{Ni}^{2+}$  is added, which can build-up

complexes with the NTA on the surface of the colloids. In the second step, His-tagged silicatein was immobilized onto the NTA ligand by complexation with the remaining free sites of the  $\text{Ni}^{2+}$  ions. Finally, tetrachloroauric acid was reduced by the surface-bound silicatein. The growing gold nanocrystals were thus bound to the protein by complexation. The addition of aqueous tetrachloroauric acid to a solution of the silicatein-functionalized core-shell colloids resulted in a change of color from pale yellow to red, which indicates the formation of gold nanoparticles by the reductive action of the protein.<sup>[36]</sup>

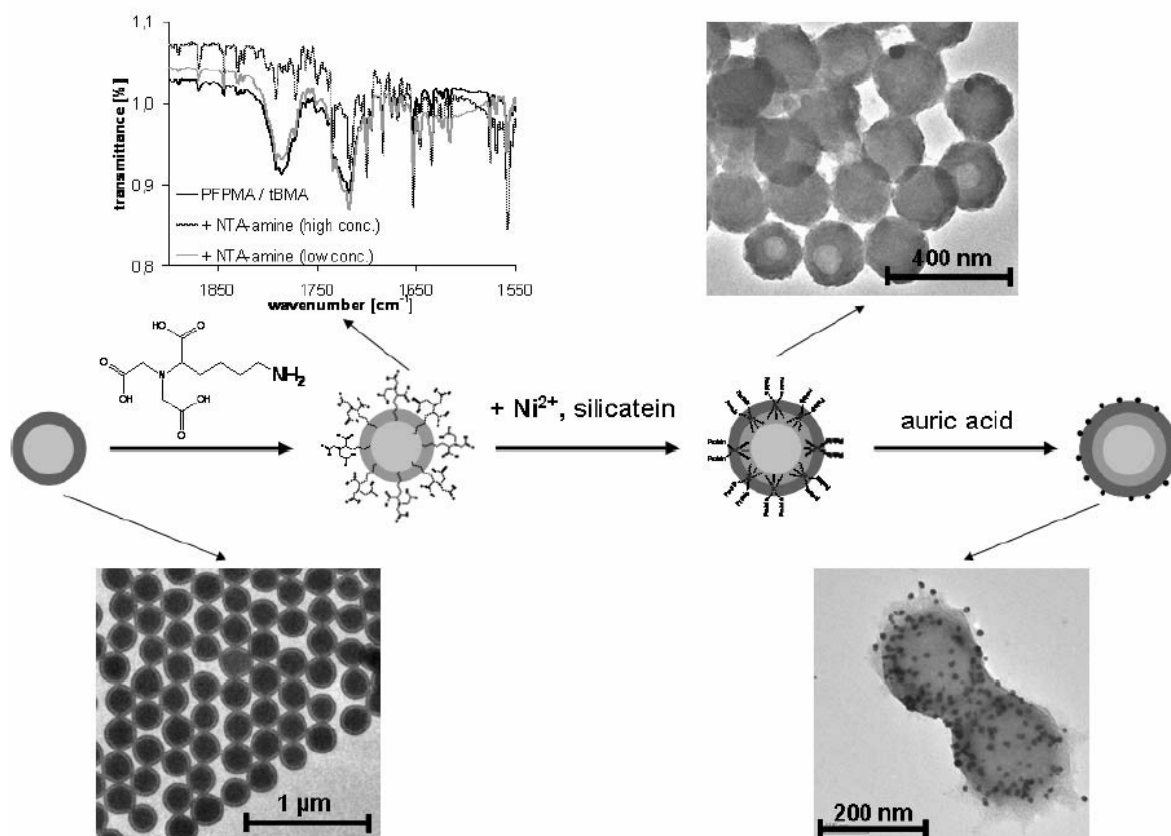


Figure 4: Application for reactive ester core-shell colloids, the surface is first functionalized with NTA and then with silicatein, which can build-up a gold layer from tetrachloroauric acid.

## Conclusion

We succeeded in the synthesis of functional core-shell colloids with different reactive shell materials. Glycidylmethacrylate as shell material allows a strong mechanical stabilization of the opal structure. These stabilized opals were used for different applications, such as stabilization of embedded defects, as matrix for defect layers transferred with microcontact printing and for the fabrication of ring-like structures with UV-lithography. As second material the reactive ester pentafluorophenylacrylate was used as a shell. Colloids from this

system can be stabilized with hexamethylenediamine and they can also be used for surface modification with biomolecules, which subsequently deoxidize tetrachloroauric acid and immobilize the nanoparticles onto the surface of the core-shell colloids.

### **Acknowledgement**

We thank S. Prehl (University of Mainz) for the synthesis of core-shell colloids and G. Glasser (MPI for polymer research, Mainz) for SEM measurements. F. Fleischhaker thanks the "Fonds der chemischen Industrie" for a graduate scholarship.

### **References**

- [1] J.D. Joannopoulos, R.D. Mead, J.N. Winn, "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light", Princeton Univ. Press 1995.
- [2] J. V. Sanders, *Nature* **1964**, 204, 1151.
- [3] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2059.
- [4] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2486.
- [5] B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, *Macromol. Rap. Comm.* **2007**, accepted.
- [6] W. Luck, M. Kliev, H. Wesslau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1962**, 67, 75.
- [7] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, J.S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornés, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 480.
- [8] S.H. Park, D. Quin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1028.
- [9] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2508.
- [10] P. Ferrand, M. Egen, R. Zentel, J. Seekamp, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 5289.
- [11] M. Egen, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1479.
- [12] M. Egen, R. Zentel, P. Ferrand, S. Eiden, G. Maret, F. Caruso, "Preparation of 3D photonic crystals from opals" in: *Photonic Crystals - Advances in Design, Fabrication and Characterization*, K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, H. Föll, Eds., Wiley-VCH, Weinheim 2004, p. 109 ff.
- [13] M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2176.
- [14] M. Egen, L. Braun, R. Zentel, K. Tännert, P. Frese, O. Reis, M. Wulf, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 158.
- [15] P. Jiang, J.F. Bertone, V.L. Colvin, *Science* **2001**, 291, 453.
- [16] K.P. Velikov, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2001**, 17, 4779.
- [17] U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1907.
- [18] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, 18, 524.
- [19] Y. Wang, M. Ibisate, Z.Y. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 471.
- [20] T. Ruhl, G.P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3502.
- [21] X. He, Y. Thomann, R.J. Leyrer, J. Rieger, *Poly. Bull.* **2006**, 57, 785.
- [22] M. Eberhardt, R. Mruk, R. Zentel, P. Theato, *Euro. Poly. J.* **2005**, 41, 1569.
- [23] A. Akelah, A. Selim, A. Rehab, *J. Polym. Mater.* **1986**, 3, 37.
- [24] H. Ringsdorf, H.G. Batz, G. Franzmann, *Angew. Chem.* **1972**, 24, 1189.
- [25] W. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1428.

- [26] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme, Stuttgart 2006, p.53-58.
- [27] P.P. Dan, D.R. Paul, *Polymer* **1994**, 35, 3513.
- [28] D. Allard, B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, M. Wulff, *Soft Mater.* **2005**, 3, 121.
- [29] B. Lange, R. Zentel, C.K. Ober, *Poly. Prepr.* **2006**, 47, 517.
- [30] F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, F. Peiris, V. Kitaev, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2387.
- [31] F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, V. Kitaev, F.C. Peiris, G. v. Freymann, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9318.
- [32] F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F.C. Peiris, G. v. Freymann, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2455.
- [33] N. Tetreault, A.C. Arsenault, A. Mihi, S. Wong, V. Kitaev, H. Miguez, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1912.
- [34] H. Miguez, N. Tetreault, B. Hatton, S.M. Yang, D. Perovic, G.A. Ozin, *Chem. Commun.* **2002**, 2736.
- [35] B. Lange, R. Zentel, C.K. Ober, S. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5286.
- [36] M.N. Tahir, M. Eberhardt, H.A. Therese, U. Kolb, P. Theato, W.E.G. Müller, H.-C. Schröder, W. Tremel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4803. B) M.N. Tahir, P. Theato, W.E.G. Müller, H.C. Schröder, A. Janshoff, J. Zhang, J. Huth, W. Tremel, *Chem. Commun.* **2004**, 24, 2848. C) M.N. Tahir, P. Theato, W.E.G. Müller, H.C. Schröder, A. Borejko, S. Faiss, Janshoff, J. Huth, W. Tremel, *Chem. Commun.* **2005**, 44, 5533.

## 7 Herstellung von Opalreplika

In Kapitel 2.2.3 wurden die Grundlagen zur Herstellung von inversen Opalen über mehrere Stufen erläutert. Wie in Abbildung 81 zu sehen ist, wird erst der künstliche Opal als Matrix hergestellt. In einem zweiten Schritt wird der Opal mit einer Vorstufe des Replikamaterials gefüllt, die sich leicht in den Zwischenräumen ablagern kann, ohne den Opal zu beschädigen. Durch Zugabe von Reaktionspartnern, Ausheizen oder Bestrahlen mit UV-Licht wird die Vorstufe in das endgültige Replikamaterial umgewandelt. Anschließend kann die Opalmatrix selektiv entfernt werden. Man erhält so am Ende einen inversen Opal aus dem neuen Material.

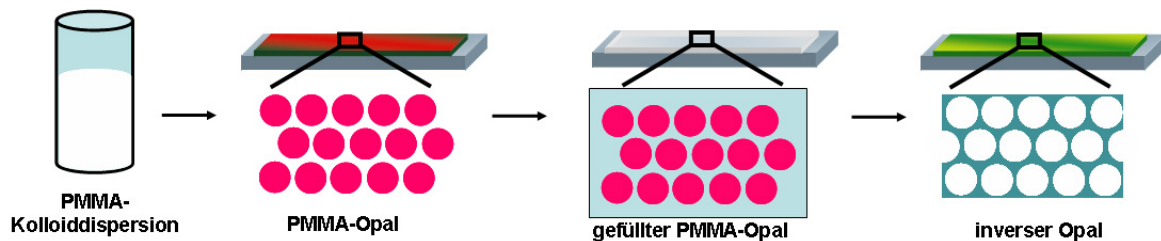


Abbildung 81: Schema für den mehrstufigen Prozess von einer Kolloiddispersion bis hin zu einem inversen Opal.

Opalreplika wurden in dieser Arbeit generell dann eingesetzt, wenn die künstlichen Polymer-Opale die Anforderungsprofile für eine spezielle Anwendung nicht erfüllen konnten. Eigenschaften, bei denen Polymer-Opale schnell an ihre Grenzen stoßen, sind der Brechungsindex sowie Temperatur- und Lösungsmittelstabilität. In dieser Arbeit wurden zwei Materialklassen für die Replizierung von Opalen verwendet, die je nach geplantem Einsatz die gewünschten Eigenschaften liefern.

### 7.1 Anorganische Replika

Das Feld der anorganischen Materialien, die für die Replizierung von Opalen in Frage kommen, ist sehr weit. In dieser Arbeit wurden anorganische inverse Opale aus  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{CeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , aber vor allem aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  hergestellt. Auf die Herstellung und Verwendung dieser beiden Typen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.



### 7.1.1 TiO<sub>2</sub>-Replika

Inverse Opale aus TiO<sub>2</sub> haben eine hohe Temperaturstabilität bis etwa 800 °C, sind resistent gegen alle organischen Lösungsmittel und haben vom reinen Material her einen hohen Brechungsindex von 2,8 (im sichtbaren Wellenlängenbereich). Ein Nachteil ist aber, dass sie sich nur makroporös mit einem niedrigen Füllfaktor von ca. 15 % herstellen lassen. Dadurch ist der effektive Brechungsindex der gesamten Struktur relativ niedrig und die gesamte Struktur relativ instabil gegen mechanische Belastung.

TiO<sub>2</sub>-Replika werden über Sol-Gel-Prozesse hergestellt (siehe Abbildung 82). Dabei wird der Opal mit der flüssigen Vorstufe TiCl<sub>4</sub> gefüllt, die anschließend in TiO<sub>2</sub> umgewandelt wird. Durch das Verdampfen des verwendeten Lösungsmittels wird die Makroporosität hervorgerufen. Die Opalmatrix lässt sich mit organischen Lösungsmitteln oder über längeres starkes Erhitzen (6 h bei 450 °C) entfernen.

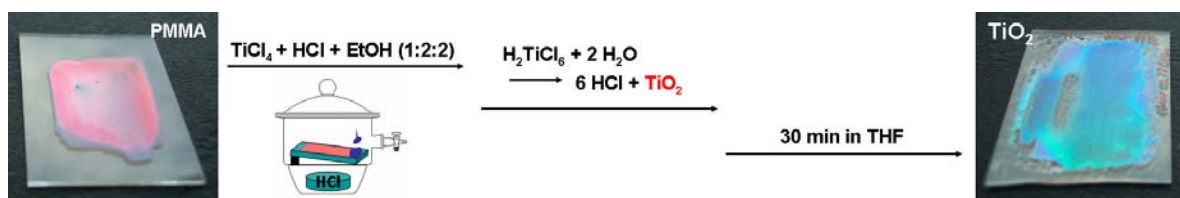


Abbildung 82: Schema für die Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Opalreplika aus PMMA-Opalfilmen mittels Sol-Gel-Verfahren.

Das TiCl<sub>4</sub>-Sol kann auf verschiedene Weisen appliziert werden. Will man Opalflakes invertieren, so können diese in das Sol eingelegt werden, bis sie komplett infiltriert sind, und anschließend abfiltriert werden. Für Opalfilme kann das Sol vorsichtig aufpipettiert werden, die homogene Verteilung auf dem Film erfolgt dann von selbst über Kapillarkräfte. Eine weitere Möglichkeit ist es, das Sol gleichmäßig mit einem Airbrush auf den Film aufzusprühen. Werden diese Vorgänge nur einmal durchgeführt, so kommt man lediglich zu Füllfaktoren von ca. 5 %, aber durch mehrmaliges Wiederholen konnte der Füllfaktor bis auf 15 % angehoben werden. Trotz des immer noch relativ niedrigen Füllfaktors konnten Filme mit hoher Brillanz hergestellt werden. Abbildung 83A zeigt eine Photographie von opaleszierenden TiO<sub>2</sub>-Flakes, in Abbildung 83B sieht man in einem SEM-Bild die sich bildende Replika der Opalstruktur. Man kann sowohl die Makroporosität als auch die sich bei mechanischer Belastung leicht bildenden Risse erkennen. Die relativ hohe optische Qualität der inversen Opale lässt sich auch mit UV-Messungen überprüfen (siehe Abbildung 84A). Man findet für die Replika immer noch einen relativ stark ausgeprägten Bragg-Peak erster Ordnung, der zu niedrigeren

Wellenlängen verschoben ist. Diese Verschiebung wird durch den niedrigeren effektiven Brechungsindex der  $\text{TiO}_2$ -Replika im Vergleich zur polymeren Opalmatrix hervorgerufen. Abbildung 84B zeigt ein simuliertes Reflektionsspektrum eines PMMA-Opals aus 12 Kugellagen und das der resultierenden  $\text{TiO}_2$ -Replika mit einem Füllfaktor von 15 %. Der Kugeldurchmesser für die Simulation wurde durch Auswerten von SEM-Bildern ermittelt. Man sieht, dass Simulation und Messung gut übereinstimmen.

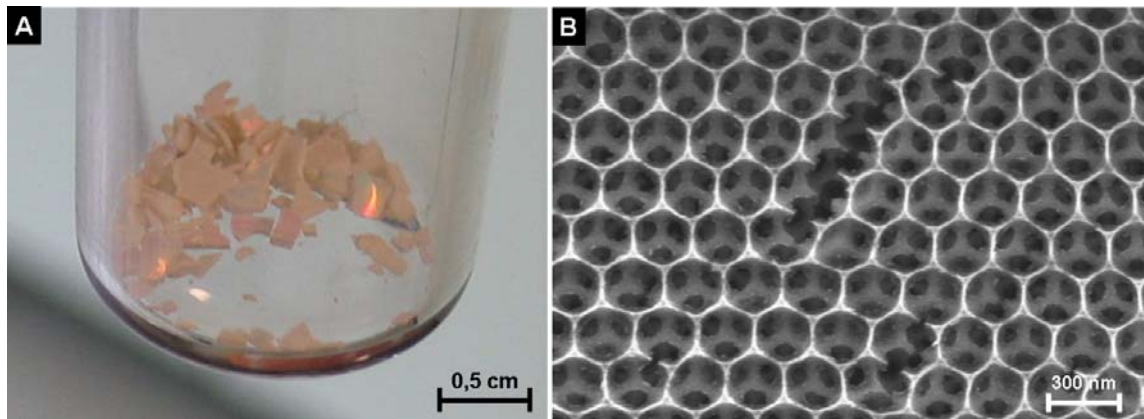


Abbildung 83: A) Mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellte  $\text{TiO}_2$ -Flakes; B) SEM-Bild der inversen Opalstruktur der  $\text{TiO}_2$ -Flakes.

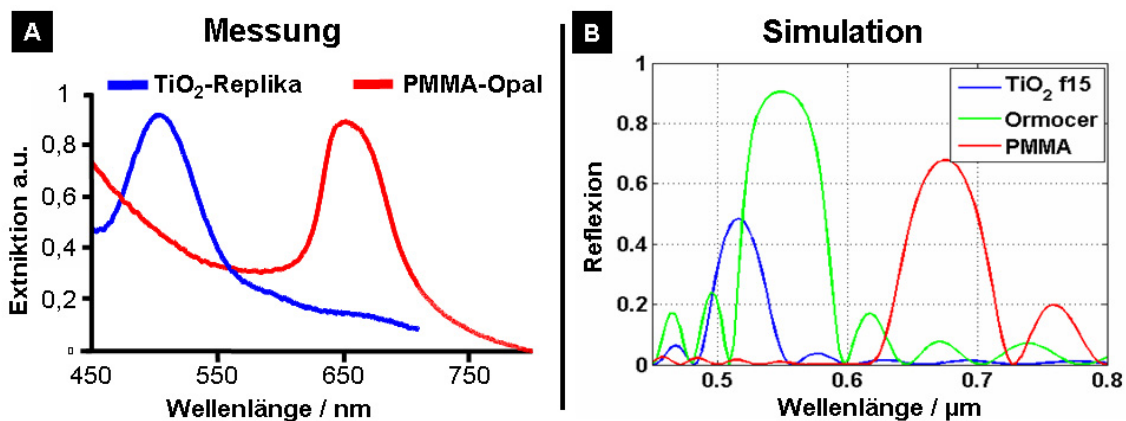


Abbildung 84: A) UV-Messung der Bragg-Peaks eines PMMA-Opals und der daraus hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Replika; B) Simulation der Spektren für einen Füllgrad der Replika von 15 % (Simulation wurde durchgeführt von Carsten Rockstuhl, Universität Jena).

Anwendungen für  $\text{TiO}_2$ -inverse-Opale sind z. B. thermisch stabile Effektpigmente oder nanostrukturierte Katalysatoren.

### 7.1.2 ZnO-Replika

Inverse Opale aus ZnO sind thermisch bis ca. 500 °C stabil, auch sind sie resistent gegen organische Lösungsmittel. Ein weiterer großer Vorteil liegt in ihrer potentiellen Leitfähigkeit der resultierenden Struktur. Erste Messungen lieferten noch relativ niedrige Werte, aber durch gezielte Dotierung, z. B. mit Aluminium, oder durch thermische Aktivierung sollte man diese Werte deutlich verbessern können. Ein Nachteil dieser Struktur ist ihre geringe mechanische Belastbarkeit.

ZnO-Replika werden über chemische Dampfabscheidung hergestellt. Dazu wird die in Abbildung 85 gezeigte Apparatur aufgebaut. Im Reaktionsgefäß in der Mitte wird die Opalmatrix vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Danach werden im Wechsel Dimethylzinkdampf (1,5 min) und Wasserdampf (4 min) im Stickstoffstrom über den Opal geleitet. Das Dimethylzink lagert sich an der Oberfläche der einzelnen Kolloide an und reagiert schließlich zu ZnO (siehe Abbildung 86). Zwischen den Schritten wird jeweils 1 min gewartet, um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten. Über die Anzahl der Zyklen und deren Länge kann man die Dicke der um die Kolloide gebildeten Schalen bestimmen. Eine Optimierung ist hierbei wichtig, da bei einer zu dünnen Schicht instabile Strukturen entstehen, die beim Entwicklungsprozess zerstört werden, andererseits bei zu starker Beschichtung eine Überfüllung in Form einer massiven ZnO-Schicht auf dem Opal auftritt, die den Entwicklungsprozess behindert. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass 4 - 6 Zyklen zu guten Ergebnissen führen.

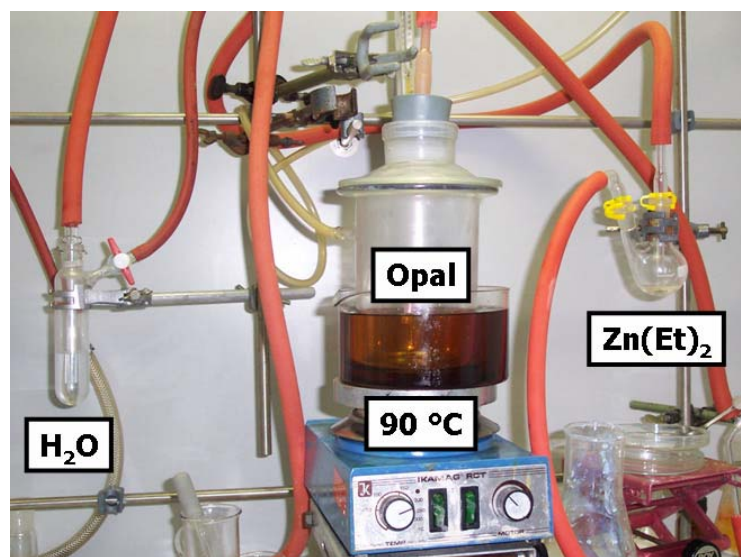


Abbildung 85: Aufbau einer chemischen Dampfabscheidung für die Herstellung von ZnO-Opalreplika.

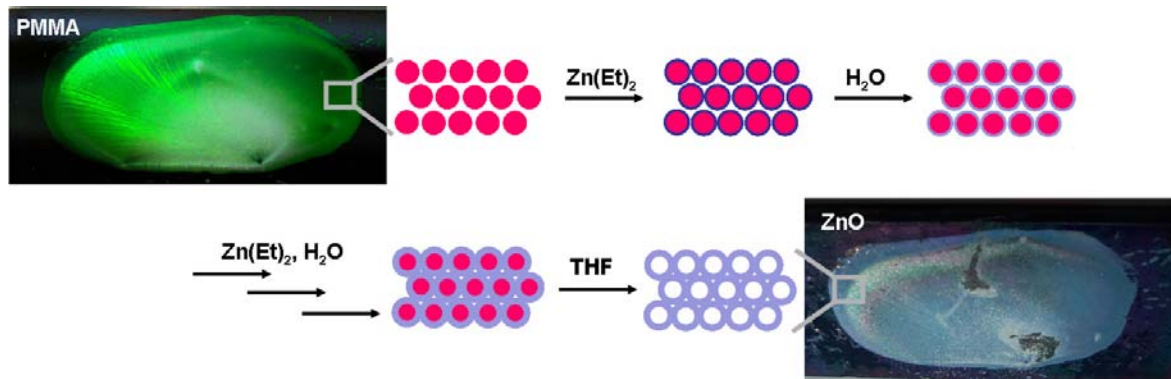


Abbildung 86: Schema für die Herstellung von ZnO-Opalreplika aus PMMA-Opalfolien mittels chemischer Dampfabscheidung.

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 87 sind von ZnO-invertierten Opalen, die in der chemischen Dampfabscheidung überfüllt wurden. Man kann eine massive ZnO-Schicht auf der Oberfläche erkennen. In der Probe findet man Bereiche, die eine perfekt invertierte Opalstruktur zeigen, in anderen Bereichen hingegen konnte das Polymer durch die Deckschicht nicht herausgelöst werden und befindet sich noch in der Struktur. Bei diesen Strukturen wurde das Polymer durch Lösen in THF entfernt. Alternativ kann es aber auch durch thermische Behandlung entfernt werden.

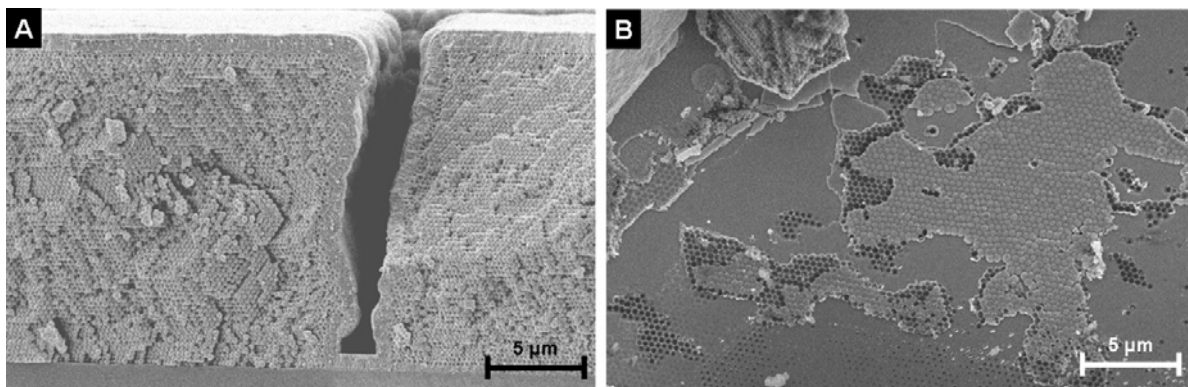


Abbildung 87: SEM-Bilder von ZnO-Replika, man sieht 3 verschiedene Bereiche: inversen ZnO-Opal, ZnO-Überfüllung, ZnO + PMMA-Kompositopal; A) Seitenansicht einer geschnittenen Probe; B) Aufsicht auf eine Probe (Die Bilder wurden von Andreas Bielawny, Universität Paderborn aufgenommen).

Anwendungen für ZnO-Opalreplika finden sich in Systemen, in denen sowohl die optischen Eigenschaften des Opals als auch Leitfähigkeit benötigt werden, wie z. B. in Solarzellen.

## 7.2 Replika aus Hybrid-Materialien

Die zweite Materialklasse, die für die Herstellung von inversen Opalen in dieser Arbeit eingesetzt wurde, besteht aus organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Diese haben durch ihren anorganischen Anteil eine erhöhte thermische Stabilität und eine hohe Resistenz gegen Lösungsmittel. Durch den organischen Anteil erhalten sie eine gute mechanische Stabilität. Sie werden in der Regel als Oligomere aufbewahrt, die eine hohe Viskosität haben, aber noch flüssig sind. Tropft man diese Oligomere auf einen Opal und erwärmt diesen vorsichtig, werden die Zwischenräume der Opalstruktur über Kapillarkräfte gefüllt. Über UV-Bestrahlung lassen sich die Oligomere weiter polymerisieren und damit aushärten. Der Vorteil bei diesem Prozess ist, dass er ohne Lösungsmittel auskommt und so ein Füllfaktor von fast 100 % erreicht wird.

Im Folgenden werden Systeme aus Ormocer (zur Verfügung gestellt von Frau Dr. Ruth Houbertz, Fraunhofer ICS, Würzburg) und aus Silsesquioxanen (zur Verfügung gestellt von Daniel Kessler, Universität Mainz) vorgestellt. Ein Nachteil bei diesen Materialien ist, dass sie meistens auch nur einen relativ geringen Brechungsindex haben (ca. 1,5). Für Ormocere gibt es allerdings aktuelle Forschungsbemühungen den Brechungsindex auf 2,0 und sogar noch höhere Werte anzuheben. Hierzu werden hochbrechende Materialien, wie etwas  $\text{TiO}_2$  in die Struktur integriert.

## 7.2.1 Fabrication of robust high quality ORMOCER inverse opals

B. Lange, J. Wagner, R. Zentel

*Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, 1746 – 1751.

### 7.2.1.1 Zusammenfassung der Publikation

Bei der Verwendung von Ormoceren für die Herstellung von inversen Opalen liegt der Schwerpunkt auf der Stabilität der Struktur. In diesem Artikel wird beschrieben, über welche Prozesse man Opale mit Ormocer invertieren kann. Je nach Methode wurden freistehende Ormocerfilme und Ormocerfilme auf einem Glassubstrat erhalten. Die Qualität der Replikastrukturen wurde mittels optischer Messungen (UV/VIS und SEM) überprüft. Zur Stabilität der nanostrukturierten Ormocerfilme wurden thermische Messreihen durchgeführt, die gezeigt haben, dass die Struktur bis 350 °C stabil ist. Auch die Resistenz gegen Lösungsmittel wurde getestet, es wurde aber kein organisches Lösungsmittel gefunden, das die Replikastruktur angreift.

Ein möglicher Einsatz dieser hochqualitativen Replika ist z. B. als Matrix für 3D Strukturierungsversuche (siehe Kapitel 8.4).



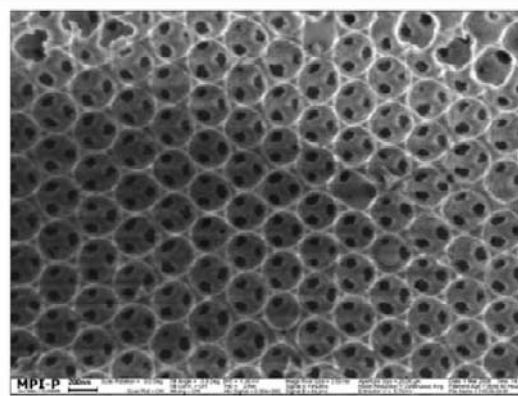
## 7.2.1.2 Publikation

Macromolecular  
Rapid Communications

DOI: 10.1002/marc.200600429

Communication

**Summary:** The nanostructuring of ORMOCER<sup>®</sup> to form inverse opals is described. For this purpose a polymer opal is used as a template and infiltrated with liquid ORMOCER<sup>®</sup>. After photopolymerization of the resin the host opal is dissolved in tetrahydrofuran and an ORMOCER<sup>®</sup> inverse opal is obtained. It shows excellent periodicity (by SEM) and optical properties to reveal a high degree of face centered cubic order. This replication process leads to a nanostructured photonic crystal with the outstanding mechanical properties of ORMOCER<sup>®</sup> and high temperature stability up to 350 °C.

ORMOCER<sup>®</sup> inverse opal annealed at 200 °C for 10 h.

## Fabrication of Robust High-Quality ORMOCER<sup>®</sup> Inverse Opals

Birger Lange,<sup>1</sup> Jürgen Wagner,<sup>2</sup> Rudolf Zentel\*<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute of Organic Chemistry, Department of Chemistry and Pharmacy, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany

Fax: +4961313924778; E-mail: zentel@uni-mainz.de

<sup>2</sup>UP Transfer GmbH at the University of Potsdam, Am Neuen Palais 10, 14469 Potsdam, Germany

Received: June 21, 2006; Accepted: August 21, 2006; DOI: 10.1002/marc.200600429

**Keywords:** colloids; inverse opals; ORMOCER<sup>®</sup>; photonic crystal; self-assembly

### Introduction

Photonic crystals are attracting a lot of attention<sup>[1]</sup> as materials for optical switches,<sup>[2]</sup> chemical sensing,<sup>[3]</sup> lasers with low threshold,<sup>[4]</sup> or - more simply - as coloring agents.<sup>[5,6]</sup> Although major progress has been made in the fabrication of two-dimensional (2D) photonic crystals, the preparation of three-dimensional (3D) microstructures both rapidly and economically over a large area with negligible defects still remains a challenge. Multi-beam interference lithography was recently reviewed as a promising method to fabricate 3D polymeric photonic structures using, in general, materials on a photoresist platform, such as the negative tone epoxy SU8.<sup>[7]</sup> However, this method requires special optical and laser equipment. 3D photonic crystals for the visible range are mostly prepared by the self-assembly of preformed objects

because of simplicity and low cost. Thereby the constituent beads are SiO<sub>2</sub> or polymer colloids of some hundred nanometers in diameter, which are crystallized into a face centered cubic (fcc) lattice and dried (empty interstices). The resulting crystal lattice of beads causes opalescent colors, which are a result of the Bragg reflection of visible light. These dried colloidal crystals are called artificial opals or, if made from polymers, polymer opals.<sup>[8-15]</sup> Polymer opals have the advantage that they can be patterned after processing by electron-beam<sup>[16,17]</sup> or UV lithography.<sup>[18]</sup>

It is possible to replicate these opals and obtain an inverse opal. Compared to the primary opals, opal-replicas are filled in the interstices (26% volume fraction) and empty in the holes (74% volume fraction). They can be made from inorganic materials,<sup>[11,15]</sup> which offer a higher temperature and mechanical stability and a potentially higher refractive index.



Inorganic replicas from opals generally suffer, however, from a rather incomplete filling of the voids of the opaline structure. This is a result of the filling process. If, for example, a sol–gel process is used, as in the case of a TiO<sub>2</sub> replica, solvent is present during filling. This solvent, as well as the reactive groups that are split-off during the reaction, occupy space. As a result, the dried replica is highly microporous and only looks smooth if viewed at low magnification. The refractive index of the replica material is well below that of bulk TiO<sub>2</sub> and the replica is very brittle. As a result of the microporosity (inhomogeneity) and the brittleness (sensitivity for cracks), the large-scale quality of the replica is usually poor. Inorganic replicas can also be made by infiltration of opals with nanoparticles or by filling through the gas phase. However, problems remain, i.e., incomplete filling because of blocking of voids (gas phase filling) or volume loss as the solvent evaporates (nanoparticles). As an example, the effective refractive index of a SnS<sub>2</sub> replica obtained through a gas phase infilling<sup>[19]</sup> could never be increased above a value of 1.44 for very thin films although the refractive index of the bulk material is 3.2 at 700 nm, which leads to a theoretical effective refractive index of 1.57.

The only filling process that circumvents this problem is that of filling with a neat liquid monomer (applied without solvent), which can be transformed into a solid material by a polymerization process. Such a process has been successfully applied to obtain opal replicas from polymers, e.g., poly(methyl methacrylate) (PMMA). These replicas, however, do not fulfill high demands with respect to mechanical and thermal stability.

Silicate-based inorganic-organic hybrid polymers (ORMOCER<sup>®</sup>s)<sup>a</sup> are very promising materials for photonic applications such as waveguides because of their outstanding properties that result from their inorganic and organic units and their widely tunable material properties.<sup>[20]</sup> This allows one to either apply them, for example, in optical interconnects or waveguides, in microoptics, or in electro-optical applications. For this study a hybrid polymer (OC1) with a resin's refractive index of 1.5355 (at 587 nm) has been used. Originally, this material has been used as the core for waveguide applications, where another hybrid polymer with a lower refractive index acts as the cladding material.<sup>[21]</sup> The material has negative resist behavior, which allows one to pattern it by UV irradiation and by two-photon polymerization using femtosecond lasers, where the latter method is applied to generate 3D microstructures including 3D photonic crystals.<sup>[22]</sup> The thermal stability of these inorganic-organic hybrid polymers can be as high as 415 °C, and they are chemically and mechanically highly stable.

With this material, the successful fabrication of replica opals that show high optical quality in combination with mechanical stability and thermal stability up to 350 °C, has been achieved. In particular, the preparation of large scale replica films (2 cm<sup>2</sup> in size), which can be handled as free films with a pair of tweezers without problems, is reported.

## Experimental Part

### *Synthesis of PMMA - Opal and Replication Process with OC1*

The colloid particles from PMMA were synthesized by the method of surfactant-free emulsion polymerization according to ref.<sup>[24]</sup> They had a very narrow size distribution, with a polydispersity lower than 2%, which is an important prerequisite to obtain superior quality photonic crystals. For crystallization of the opal template a homemade dipping apparatus was used (see ref.<sup>[23]</sup>). The substrate was lifted vertically out of an aqueous suspension of monodisperse PMMA spheres at a controlled slow speed. Thereby, large well-oriented opaline films were obtained. The opaline film thickness was controlled by adjusting the suspension concentration, drawing speed, and particle diameter. Glass slides were used as substrates and cleaned by etching for half an hour with 7 M sodium hydroxide solution.

For replica formation, the interstitial spaces of the opals were infiltrated with the solvent free OC1 oligomer by adding it drop by drop with a pipette at 80 °C. Thereby, the viscous liquid oligomer filled the voids between the spheres by capillary forces. Thereafter, the samples were degassed for about 10 min in a vacuum oven, heated for 2 min to 80 °C on a flat metal plate, and cooled. For the photopolymerization the samples were exposed for 30 s to a strong UV lamp (Oriel Instruments 68910 Arc Lamp Power supply, 500 W Hg). A band pass filter (280–400 nm) was used and the films were placed directly behind the filter. For the final polymerization, the samples were heated at 150 °C in a furnace for 3 h. The opaline template (the host PMMA spheres) was removed by immersing the sample into THF for 30 min. During this step, the PMMA spheres were dissolved and completely removed. The resulting OC1 film, which floated off the glass slide in some cases, depending on the amount of OC1 used, showed a strongly iridescent color.

### *Measurements*

Scanning electron microscope (SEM) images were taken with a ZEISS Gemini 1530 at acceleration voltages of 0.5–1 kV.

Transmission and reflectance spectra were recorded with a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrophotometer using accessories for specular reflectance (6) and for variable angle reflectance (15–75°). A Resultec SEE 2200 microscope spectrometer was used to record the transmission of a single crystal domain.

### *Bragg - fcc Calculation*

Transmission and reflectance measurements (Figure 1) give important information about the Bragg peaks of the PMMA

<sup>a</sup> Registered by the Fraunhofer-Gesellschaft für Angewandte Forschung e.V., Germany.

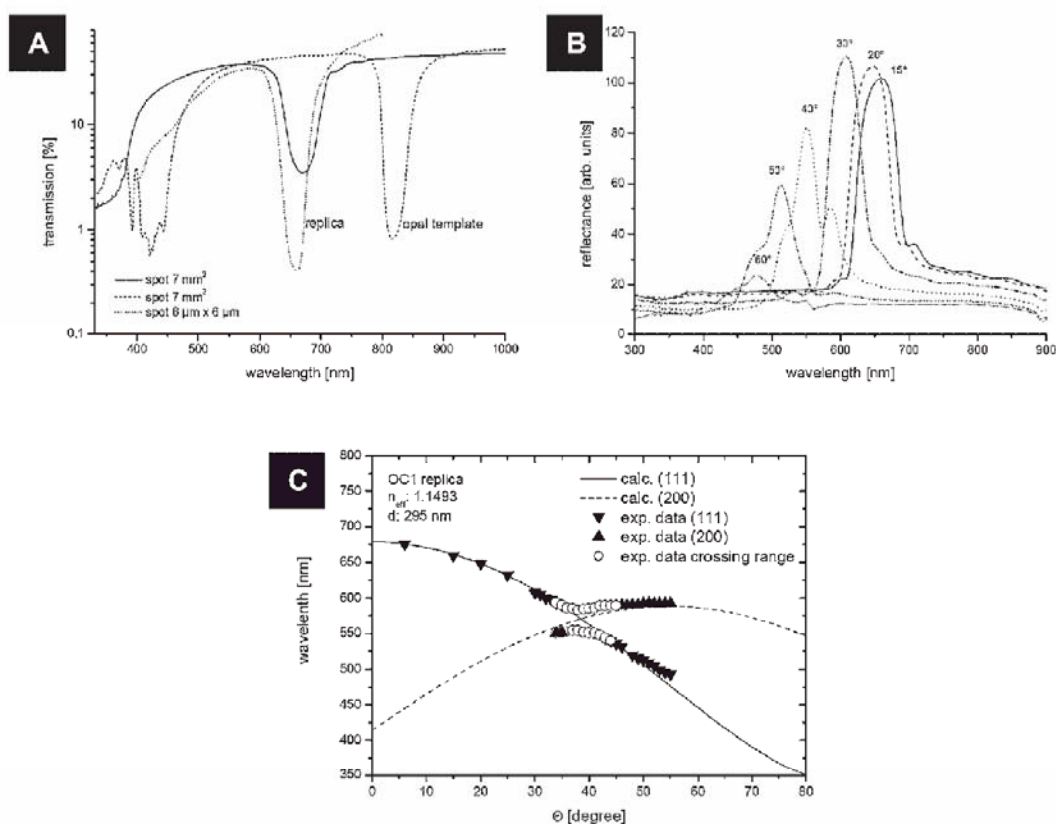


Figure 1. Spectroscopic studies of samples prepared from 367 nm PMMA spheres. A) Transmission spectra of the opal template and the corresponding OC1 replica. The (111) peak of the replica is shifted to lower wavelengths because of the lower effective refractive index. B) Angle-dependent reflectance spectra of the OC1 inverse opal. Spot size 7 mm<sup>2</sup>. C) Angle dependence of Bragg reflections corresponding to (111) and (200) sets of planes and comparison to Bragg-fcc model calculations for OC1 replica. Double peaks appear in the vicinity of the crossing between the (111) and (200) Bragg conditions (the sample for spectroscopic studies was fabricated by J. Ye<sup>[26]</sup>).

opal and the OC1 replica. The spectroscopic properties are described by the Bragg condition according to Equation (1).

$$z \cdot \lambda = 2d_{h,k,l} \cdot \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2(\alpha - \Theta)} \quad (1)$$

with  $z = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\lambda$  is the wavelength of the Bragg peak,  $d$  is interplanar spacing where  $d_{1,1,1} = \sqrt{\frac{2}{3}}D$  and  $D$  is the sphere diameter or pore spacing (inverse opal),  $h$ ,  $k$ , and  $l$  are Miller indices,  $\Theta$  is the angle between the incident beam and the substrate normal,  $n_{\text{eff}}$  is the effective refractive index  $n_{\text{eff}} = 0.74n_{\text{beads}} + 0.26n_{\text{voids}}$  or  $n_{\text{eff}} = 0.74n_{\text{voids}} + 0.26n_{\text{walls}}$  (inverse opal), and  $\alpha$  is the angle between a  $(hkl)$  plane and the (111) plane. For fcc lattices the interplanar spacing ( $d_{h,k,l}$ ) is related to  $D$  and the unit cell parameter ( $a$ ) according to Equation (2).

$$d_{h,k,l}^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad \text{with } a = D\sqrt{2} \quad (2)$$

Based on Equation (1) and (2) the spectroscopic positions of Bragg bands for various  $(hkl)$  planes and their peak angle dependence can be calculated (Figure 1C).

#### Filling Factor

It was also possible to calculate the filling factor of the replica with this data and a modified Bragg equation<sup>[25]</sup> in two ways. One possibility was to fit Equation (1) to angular dependent measurements. Thus, the effective refractive index and the lattice periodicity are obtained simultaneously. From the effective refractive index the filling factor can be calculated.

In a second approach, the effective refractive index of the replica can be calculated from a single measurement of the (111) Bragg band ( $\alpha = 0$ ) at one angle. For  $\Theta = 0^\circ$  and  $z = 1$  Equation (1) simplifies to Equation (3), if it is assumed that the lattice periodicity of the replica is unchanged compared to the polymer opal, i.e., sphere diameter = pore spacing, an assumption that was verified in all cases by SEM inspection.

Again the filling factor can be calculated from the effective refractive index.

$$n_{\text{eff}} = \frac{\lambda \cdot \sqrt{3}}{D \cdot \sqrt{8}} \quad (3)$$

## Results and Discussion

It is possible to fabricate large-scale photonic replica films out of OC1 from a polymer colloidal crystal template. There are two ways to perform the replication process, which differ only in the amount of OC1 that is deposited on the host PMMA opal. A larger amount (some drops of about 60 mg) of OC1 leads to a complete overfilling of the opal template, which normally peels off the substrate during development and the PMMA beads can be dissolved from the bottom layer. In this way a free standing OC1 replica is obtained (Figure 2A,B), with centimeter square dimensions or above.<sup>[26]</sup> This thin, several micrometers-thick, free-standing OC1 photonic film is mechanically stable and can be handled easily with a pair of tweezers. Because of the inverse opal structure, these replicas show Bragg reflections and, depending on the initial bead size and layer distance, different colors. In addition, the color also depends on the viewing angle. Because of their free-standing nature they can be nicely used for optical characterization.

If only a small amount of OC1 is deposited on the PMMA host opal (one drop of about 15 mg), nearly all of the OC1 permeates into the opal by capillary forces. Thus, the resulting inverse opal is only overfilled in the middle, while the rest of the film is filled up to the same height as the template. In this case the film stays on the substrate and the overfilled part is not developed because the solvent has no access to the PMMA beads. This results in an OC1 replica that sticks well to the substrate. It contains a small trans-

parent area in the middle because of the refractive index matching of PMMA and OC1 (Figure 2C).

The quality of the inverse opal can be studied with SEM or with optical spectrometry. Figure 3A shows the SEM image of an opal template formed from 367 nm PMMA spheres (bead diameter calculated from Bragg peak, see *Experimental Part*). It proves their monodispersity. The spheres are packed in an fcc lattice with the (111) plane parallel to the substrate. Figure 3B shows an SEM image of the inverse opal at low magnification. During the PMMA host opal crystallization, cracks are formed in the drying process.<sup>[27]</sup> These cracks are filled during the replication process, which leads to a higher stability of the whole structure. Figure 3C shows the SEM image of the surface, i.e., the (111) facet, of an inverted OC1 opal. The air holes at the location of the original PMMA spheres form the expected hexagonal arrangement that corresponds to the (111) crystal plane. Three regular connections to the air hole below can be seen in each of them. The highly ordered structure confirms that these inverted opals perfectly retain the 3D structure of the original opal template. Figure 3D shows the SEM image of the cross-section of the inverse opals. It reveals that the opal is filled completely (not just at the surface) and that the order of the replica extends well into the bulk. From the SEM images the diameter of the beads in the opal and the respective diameter of the air holes in the inverse opal can be estimated. They are both of the same magnitude (approx. 380 nm) and are close to the calculated value from the spectroscopic position of the (111) Bragg peak.

Another method to obtain information about the quality of an opal or an inverse opal is to probe the periodicity in depth and in lateral extension by measuring the Bragg peaks with optical spectroscopy. The results are displayed in Figure 1A,B. The spectra are taken with a standard spectrometer with a macroscopic beam size (ca. 7 mm<sup>2</sup>) and the spectroscopic properties are integrated over a large area and many crystallites (see Figure 3B). Figure 1A



Figure 2. OC1 inverse opal: A) free standing film, top view, B) free standing film, tilted viewing angle, and C) OC1 replica on a glass substrate (2 cm × 2 cm) (the sample for A and B was fabricated by J. Ye<sup>[26]</sup>).



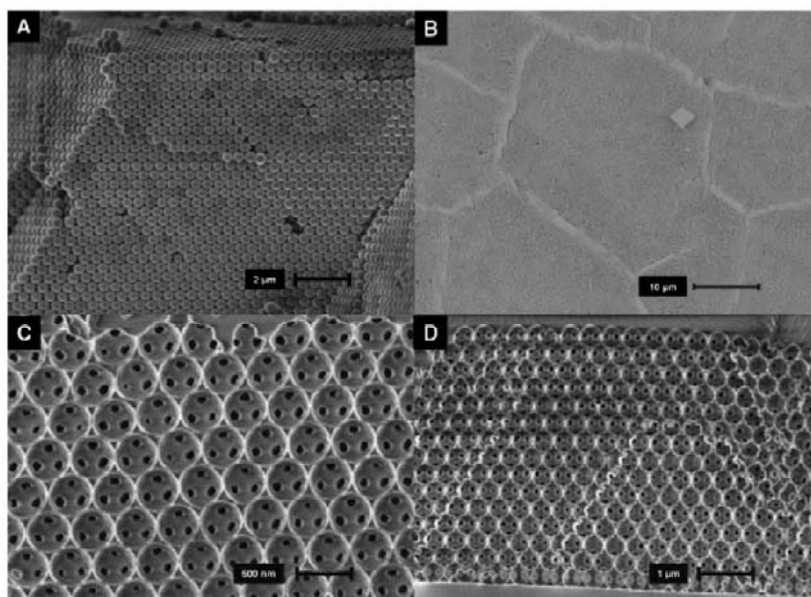


Figure 3. A) SEM image of the colloidal crystal template formed by using 367 nm PMMA spheres. B) SEM image of an inverse opal at low magnification showing that the cracks of the opal are filled with OC1 in the respective inverse opal. C) SEM image of the (111) facet of the inverse OC1 opal. D) SEM image of the cross-section of the inverse OC1 opal (the sample for C and D was fabricated by J. Ye<sup>[26]</sup>).

shows the transmission spectra of an opal and the corresponding OC1 replica. It is worth noting that the absorbance becomes less intense at shorter wavelengths, and higher order reflections as well as contributions of different sets of (*hkl*) planes are seen, especially for the opal template (because of the higher effective refractive index). This is proof of the quality and the absence of random disorder over a large area (see beam size). The spectroscopic properties of a single crystal domain ( $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ ) recorded with a microscope spectrometer (Figure 1A) shows a better peak attenuation and a more intense band-gap. The main (111) Bragg peak also gives important information about the structure of the analyzed material, such as the bead

diameter in the opal or the filling factor for the inverse opal (see *Experimental Part*). Evaluating the shift of the Bragg peak a filling factor of 95.4% is calculated for the OC1 replica. Compared to the inorganic replica where the filling factor usually is in the range of 10 to 50% the OC1 replication offers a big advantage.

Results of angular-dependent reflectance measurements on an OC1 inverse opal are presented in Figure 1B and 1C. An effective refractive index  $n_{\text{eff}} = 1.149$  and a lattice periodicity  $d = 295 \text{ nm}$  are obtained from the non-linear fit of the (111) reflections to the Bragg equation. These data are used to calculate the angle dependence of (111) and (200) reflections (Figure 1C) based on a Bragg-fcc model

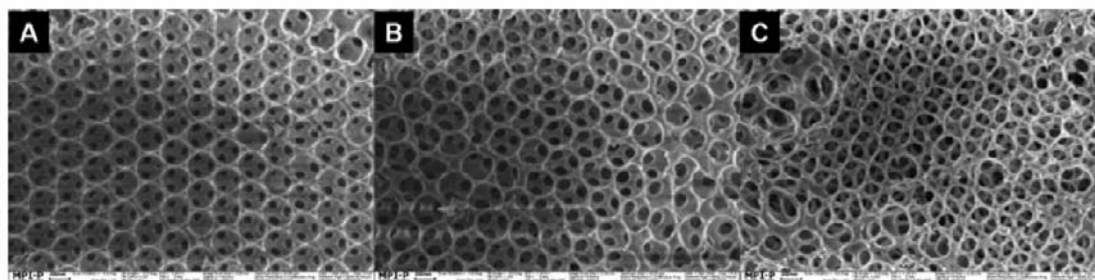


Figure 4. OC1 replica after 10 h annealing: A) at 200 °C, B) at 300 °C, and C) at 400 °C.

( $\alpha = 54.74^\circ$ ). A crossing of the curves is predicted at  $\Theta = 38^\circ$ . This fits well to the experimental result that shows double peaks in the vicinity of the crossing between the (111) and (200) Bragg conditions and reveals the high degree of fcc order in the inverse opal structure. This again proves the high quality of the OC1 replica, which is a result of the quality of the PMMA host opal and the replication process.

As a result, large-scale (centimeters squared) opal replicas with perfect order can be made from polymer opals with OC1. This is possible because OC1 is a hybrid material that combines the hardness of silica with the toughness of a polymer. This allows it to tolerate the stress during dissolution of the primary opal (primary swelling of the polymer spheres) and the capillary forces during drying without disintegration.

Finally, the thermal stability of the OC1 replica has been determined (see Figure 4). The replicas are annealed for 10 h at different temperatures (200–600 °C). SEM inspection shows that the samples are stable up to at 300 °C for 10 h. At 400 °C the samples have short-term stability, but after several hours the structure starts to disintegrate.

## Conclusion

It is shown that silicate-based ORMOCER<sup>®</sup> replicas of PMMA opals can be fabricated with very high quality and in large sizes (centimeters squared). These inverse opals can be obtained as free-standing films or as thin films on a glass substrate. The lattice periodicity is easily controlled by the bead diameter of the opal template. Because of their mechanical robustness and their thermal stability they can be used as highly ordered 3D macroporous films for a wide range of photonic applications or even as an effect pigment, since they show iridescent colors if the beads of the opal template are of the right size.

*Acknowledgements:* Financial support by the DFG (Priority program: Photonic crystals) and the European Union, PHAT is gratefully acknowledged. We thank J. Ye for starting the project of ORMOCER<sup>®</sup> replica and for the preparation of several samples, which were used for the optical measurements. We regret here the refusal of being a co-author. We also thank Dr. R. Houbertz from the Fraunhofer ISC, Würzburg, for providing the ORMOCER<sup>®</sup> OC1 as well as Dr. Ulrich Jonas and G. Glaser from the MPI for Polymer Research, Mainz, for SEM measurements.

- [1] "Photonic Crystals—Advances in Design, Fabrication, and Characterization", K. Busch, S. Lölkes, R. Wehrspohn, H. Föll, Eds., Wiley-VCH, Weinheim 2004.

- [2] G. Pan, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3860.
- [3] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature* **1997**, *389*, 829.
- [4] S. John, T. Quang, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3419.
- [5] T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502.
- [6] M. Egen, L. Braun, R. Zentel, K. Tännert, P. Frese, O. Reis, M. Wulf, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 158.
- [7] J. H. Moon, J. Ford, S. Yang, *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 83.
- [8] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, *Nature* **2000**, *404*, 53.
- [9] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, O. Z. Kaplianski, A. A. Karimov, V. N. Bogomolov, A. V. Prokofiev, *Phys. Rev.* **1997**, *B55*, R13357.
- [10] A. von Blaadren, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321.
- [11] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature* **2000**, *405*, 437.
- [12] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayer-Torres, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2508.
- [13] Special Issue on Photonic Crystals, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 369.
- [14] Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 409.
- [15] M. Egen, R. Zentel, P. Ferrand, S. Eiden, G. Maret, F. Caruso, "Photonic Crystals—Advances in Design, Fabrication, and Characterization", K. Busch, S. Lölkes, R. Wehrspohn, H. Föll, Eds., Wiley-VCH, Weinheim 2004, p. 109.
- [16] P. Ferrand, M. Egen, R. Zentel, J. Seekamp, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5289.
- [17] F. Jonsson, C. Sotomayor Torres, J. Seekamp, M. Schnieidergers, A. Tiedemann, J. Ye, R. Zentel, *Microelectron. Eng.* **2005**, *78*, 429.
- [18] B. Lange, R. Zentel, C. K. Ober, S. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5286.
- [19] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1499.
- [20] M. Popall, A. Dabek, M. E. Robertsson, S. Valizadeh, O. J. Hagel, R. Büstlich, R. Nagel, L. Cergel, D. Lambert, M. Schaub, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **2000**, *354*, 123.
- [21] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J.-U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, A. Bräuer, *Thin Solid Films* **2003**, *442*, 194.
- [22] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, *Optics Lett.* **2003**, *28*, 301.
- [23] M. Egen, R. Voss, B. Griesbeck, R. Zentel, S. Romanov, C. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3786.
- [24] M. Egen, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1479.
- [25] C. Gerthsen, H. O. Kneser, "Physik", Springer, Berlin 1971.
- [26] J. Ye, *Artificial Opals from Colloidal Crystals*, Ph.D. Thesis, University of Mainz 2006.
- [27] B. Griesbeck, M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4023.

### 7.2.2 Funktionale Replika

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusammen mit Robert Weißgräber von der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz funktionale Replika hergestellt. Als Matrix wird ein Polymer-Opal verwendet, der mit einem funktionalisierten organisch-anorganischen Hybridmaterial repliziert wird. Nach Entfernen der Opalmatrix können an der Oberfläche der Replika in den entstandenen Hohlräumen Reaktionen an den funktionalen Gruppen durchgeführt werden (siehe Abbildung 88).

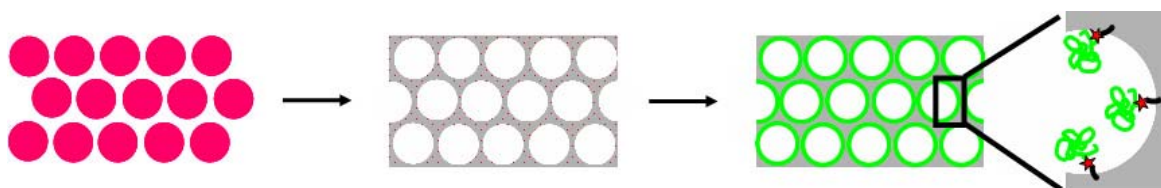


Abbildung 88: Schema für die Herstellung von funktionalen Hybrid-Replika und anschließender Polymerisation an den funktionalen Stellen.

Die Hybrid-Replika wird aus dem Monomer Methyltrimethoxysilan (MTMS) gebildet, das in einer hydrolytischen Kondensation zu Polymethylsilsesquioxan (PMSSQ) reagiert. Für die Funktionalisierung wird das RAFT-Agens Dithiobenzoessäure-benzyl-(4-ethyltrimethoxysilyl)-ester über seine Silangruppe in die Polymerstruktur integriert (siehe Abbildung 89).

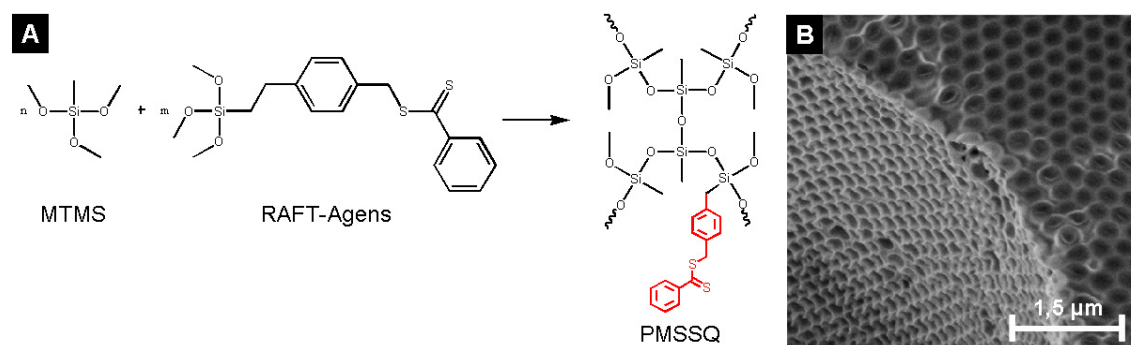


Abbildung 89: A) Reaktionsschema für die hydrolytische Kondensation von MTMS und RAFT-Agens zu funktionalisiertem PMSSQ; SEM-Bild einer PMSSQ-Opalreplika.

Der Einsatz dieser Replika ermöglicht es, an der Oberfläche der Replika eine kontrollierte radikalische Reaktion (RAFT) von z. B. Styrol stattfinden zu lassen. Denkbar ist auch der Einsatz eines Reaktivesters wie PCPA, so würde man die Replikaoberfläche weiter funktionalisieren und den Weg zu neuen Reaktionen öffnen.

## 8 Strukturierung von Opalen mit Licht

Die Erzeugung von künstlichen Defekten in der Opalstruktur ist eine notwendige Voraussetzung, um diese 3D photonischen Kristalle für fortgeschrittene optische Anwendungen, wie die Kontrolle der Ausbreitung von Licht, zu verwenden. Der Opal hat im Vergleich zu anderen 3D photonischen Kristallen den Vorteil, dass er in großem Maßstab bei niedrigen Produktionskosten hergestellt werden kann. Die Erzeugung von gezielten Defekten ist dabei aufgrund des Selbstorganisationsprozesses nur in beschränktem Maße während der Kristallisation möglich. Man ist vielmehr auf Methoden angewiesen, mit denen man nachträglich Abweichungen in der periodischen Struktur erzeugen kann.

Die Standardmethode zur Herstellung von Strukturen bei elektronischen Bauteilen ist die Lithographie. Da sich Opale aus Materialien herstellen lassen, die auch traditionell als lithographische Photolacke eingesetzt werden, ist prinzipiell auch eine Strukturierung von Opalen mit Licht möglich. Allerdings muss wie bei einem Photolack das System auf die Methode optimiert werden, d. h. Abstimmung von Polymer, lichtempfindlichem System und Prozessbedingungen. Erschwerend kommt hinzu, dass der Opal auch nach den Prozessschritten, die für die Strukturierung notwendig sind, eine hohe Qualität vorweisen muss, um für optische Anwendungen interessant zu sein.

In dieser Arbeit wurde intensiv an einer Verknüpfung der Forschungsgebiete „künstliche Opale“ und „lithographische Prozesse“ gearbeitet. Es gelang, lichtempfindliche Opale herzustellen und 2D Defekte mit UV-Lithographie in die Struktur einzuschreiben (siehe Kapitel 8.1). Um Defekte in der Tiefe des Opals zu erzeugen, wurden Multischichtopale kristallisiert (siehe Kapitel 8.2 und 8.3). Für die Herstellung von gezielten 3D Defekten wurde eine Ormocer-Opalreplika als Matrix verwendet und die Defekte über Zwei-Photonen-Lithographie erzeugt (siehe Kapitel 8.4). Der Versuch, gezielt 3D Defekte direkt mit Zwei-Photonen-Lithographie in einen lichtempfindlichen Opal zu integrieren, erfordert hochempfindliche Systeme. Vorarbeiten für diese Methode werden in Kapitel 8.5 beschrieben.



## 8.1 Photoprocessable Polymer-Opals

B. Lange, R. Zentel, C. K. Ober, S. R. Marder

*Chemistry of Materials* **2004**, 16 (25), 5286 – 5292.

### 8.1.1 Zusammenfassung der Publikation

In diesem Artikel wird die Herstellung von lichtempfindlichen Opalen und deren Strukturierung mit UV-Lithographie beschrieben. Die chemische Reaktion, die eine Strukturierung ermöglicht, ist die Esterspaltung von PtBMA, das zur Polymethacrylsäure (PMA) umgewandelt wird. PMA ist im Gegensatz zu PtBMA in wässriger Base löslich, weshalb es selektiv entfernt werden kann. Die Bereiche der Strukturierung werden also durch die Esterspaltung vorgegeben. Hierfür wird der Effekt ausgenutzt, dass die Esterspaltung säurekatalysiert schon bei ca. 100 °C stattfindet, während sie unter neutralen Konditionen über 200 °C benötigt. In dieser Publikation wird die Selektivität mit der Produktion von Säure durch Photosäuregeneratoren in den bestrahlten Bereichen herbeigeführt.

Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Einführung des lichtempfindlichen Systems, das aus Photosäuregenerator und sensibilisierendem Farbstoff besteht. Nur bestimmte Stoffe lassen sich in die Kolloidstruktur integrieren, ohne dass die Monodispersität der Kugeln zu stark in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Einbringung erfolgt über Diffusion in gequollene Kolloide. Dazu werden die Kolloide in eine Aceton-Wasser-Mischung gegeben. Damit sie aufquellen, sich aber nicht lösen, ist eine Vernetzung der Kolloide notwendig. Hierfür wurde ein Vernetzer synthetisiert, der sich durch die Bestrahlung im nächsten Schritt wieder spalten lässt. Durch seine Verwendung wird eine bessere Auflösung als mit kommerziell erhältlichen Vernetzern ermöglicht, da beim Entwickeln die Kolloide in den bestrahlten Bereichen gelöst werden sollen.

Der Einbau des Photosäuregenerators und die Esterspaltung können mit IR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Schrumpfung der Kugeln durch die Abspaltung von Isobuten während der Esterspaltung und die erzeugten Strukturen nach dem Entwicklungsschritt können anhand von SEM-Bildern sichtbar gemacht werden.

## 8.1.2 Publikation

5286

Chem. Mater. 2004, 16, 5286–5292

## Photoprocessable Polymer Opals

Birger Lange,<sup>†</sup> Rudolf Zentel,<sup>\*,†</sup> Christopher Ober,<sup>‡</sup> and Seth Marder<sup>§</sup>

*Institute of Organic Chemistry, Department of Chemistry and Pharmacy, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany, Department of Materials Science & Engineering, Cornell University, Ithaca, New York 14853, and School of Chemistry and Biochemistry and Center for Organic Photonics and Electronics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-0400*

Received July 18, 2004. Revised Manuscript Received September 28, 2004

Monodisperse colloids have been synthesized from the acid labile polymer poly *tert*-butyl-methacrylate. They can be loaded with photoacid generator and crystallized into polymer opal photonic crystals. Irradiation with UV-light followed by baking and development with aqueous base allows subsequent patterning of the opaline films. This chemical approach makes it possible to use the self-assembly of this colloids (opal formation) to form a large-scale periodic structure and to introduce optical defects with UV-lithography.

## Introduction

Progress in electronics and photonics can be seen in the development of new materials, which broadens our ability to manipulate electron and photon transport, respectively. Photonic crystals (PhCs) are a new class of materials first discussed in 1987. Eli Yablonovitch<sup>1</sup> and Sajeev John<sup>2</sup> introduced the idea of controlling light and its emission with photonic crystalline materials. Promising methods for the fabrication of three-dimensional (3D) PhCs<sup>3</sup> include self-assembly of nanospheres into opals,<sup>4</sup> the use of holography,<sup>5</sup> and two-photon lithography.<sup>6,7</sup> An important property of PhCs is that they have a spatially periodic varying refractive index. This leads to the formation of a photonic band structure, which can possess a complete photonic band gap for certain frequency ranges. The motivation for research in this field is to build a generation of optic devices of reduced size, combining high integration and high-speed processing.<sup>8</sup>

The self-assembly of monodisperse spheres into ordered 3D opal structures has recently attracted great attention, because it is possible to control the film thickness<sup>9</sup> and fabricate large area photonic films.<sup>10</sup> They can be made in their bare<sup>11</sup> or in an inverted form

following a template approach,<sup>12</sup> at low cost and large scale required by mass production. The choice of material composition (SiO<sub>2</sub> or polymer), lattice periodicity, and symmetry as well as the possibility to create heterostructures with different lattice parameters gives control over the properties of this novel class of materials.<sup>13–15</sup> Progress in photonics is closely linked to the development of optical materials with tailor-made properties.

Advanced photonic circuits will need complex architectures and a sufficient number of spheres to ensure a photonic band gap effect in all directions. There are different ways to fabricate PhCs by colloidal assembly, including controlling the stages of sedimentation, using patterned substrates<sup>12</sup> (also grooves<sup>16,17</sup> and pyramid shaped pits<sup>18,19</sup>), or using electrically driven deposition.<sup>20</sup> These steps direct the crystallization to a special place, but the incorporation of defined defects (planes, lines, points) inside the opal is still hardly possible. Only the fabrication of defect-planes is already realized.<sup>15,21</sup> For polymer opals from methacrylates, there is in addition

\* Corresponding author. Phone: +49-6131-39-20361. Fax: +49-6131-39-24778. E-mail: zentel@uni-mainz.de.

<sup>†</sup> University of Mainz.

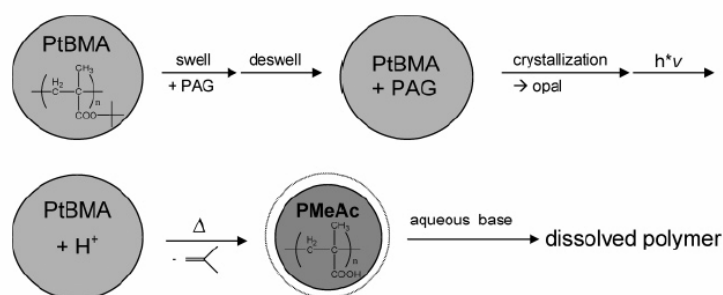
<sup>‡</sup> Cornell University.

<sup>§</sup> Georgia Institute of Technology.

(1) Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.  
 (2) John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486.  
 (3) Busch, K.; Lölkes, S.; Wehrspohn, R. B.; Föll, H. *Photonic Crystals*; Wiley-VCH: New York, 2004.  
 (4) Park, S.-H.; Gates, B.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 462.  
 (5) Campbell, M.; Sharp, D. N.; Harrison, M. T.; Denning, R. G.; Turberfield, A. J. *Nature* **2000**, *404*, 53.  
 (6) Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I.-Y. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Röckel, H.; Rumi, M.; Wu, X.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Nature* **1999**, *398*, 51.  
 (7) Sun, H.-B.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 786.  
 (8) Joannopoulos, J. D.; Villeneuve, P. R.; Fan, S. *Nature* **1997**, *386*, 143.

(9) Gu, Z.; Fujishima, A.; Sato, O. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 760.  
 (10) Griesebeck, B.; Egen, M.; Zentel, R. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4023.  
 (11) Astratov, V. N.; Bogomolov, V. M.; Kaplyanskii, A. A.; Prokofiev, A. V.; Samoilovich, L. A.; Samoilovich, S. M.; Vlasov, Y. A. *Nuovo Cimento D* **1995**, *17*, 1349.  
 (12) Vlasov, Y. A.; Bo, X. Z.; Sturm, J. C.; Norris, D. J. *Nature* **2001**, *414*, 289.  
 (13) Müller, M.; Zentel, R.; Maka, T.; Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2508.  
 (14) Jiang, P.; Ostojic, G. N.; Narat, R.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389.  
 (15) Egen, M.; Voss, R.; Griesebeck, B.; Zentel, R.; Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3786.  
 (16) Ferrand, P.; Egen, M.; Griesbeck, B.; Ahopelto, J.; Müller, M.; Zentel, R.; Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2689.  
 (17) Ye, Y. H.; Badilescu, S.; Truong, V. V.; Rochon, P.; Natasohn, A. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 872.  
 (18) Yang, S. M.; Ozin, G. A. *Chem. Commun.* **2000**, 2507. Ozin, G. A.; Yang, S. M. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *14*, 605. Yang, S. M.; Miguez, H.; Ozin, G. A. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 425. Miguez, H.; Yang, S. M.; Ozin, G. A. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2493.  
 (19) Yin, Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 605.  
 (20) Kumacheva, E.; Golding, R. K.; Allard, M.; Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 221.

Scheme 1



the possibility of E-beam processing;<sup>4,22</sup> this is not possible for polystyrene or SiO<sub>2</sub> opals. With an E-beam, line and point defects can be realized, but there are two major problems of E-beam processing. The defects have to be written point by point, which costs a lot of time, and there is no possibility for a structuring in three dimensions.

An alternative method is the photoprocessing of polymer opals in analogy to photoresists with photolithography.<sup>23,24</sup> This method makes a patterning of the whole opal at once possible. In combination with two-photon lithography, there is also the potential to pattern the opal in three dimensions. The needs for this system would be a special polymer for the monodisperse constituent colloids and a photosensitive system.

Systems for photolithography consist today mostly of an acid-sensitive polymer and a photoacid generator (PAG). Under illumination with UV-light, the PAG transfers chemically and creates protons. These protons catalyze reactions in the polymer, which transfers from a hydrophobic apolar polymer into a hydrophilic polymer, which is soluble in aqueous base.<sup>25</sup>

For the preparation of photosensitive polymer opals, a suitable monomer is poly *tert*-butyl-methacrylate (PtBMA),<sup>26</sup> if photoacid generators (PAGs) can be incorporated into the monodisperse colloids. As the PAGs disturb the radical polymerization, they have to be infiltrated into the preformed colloids. This requires the preparation of cross-linked colloids<sup>12</sup> and a swelling and deswelling of the colloids (Scheme 1).

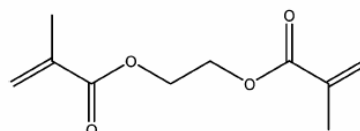
Here, we describe the preparation of cross-linked monodisperse colloids from PtBMA, their filling with a suitable PAG, their crystallization into polymer opals, the chemical proof of the photoprocessing, and the patterning of polymer opals with this method.

## Results and Discussion

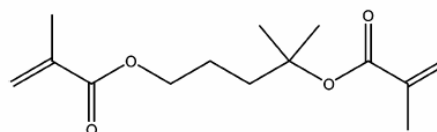
**Synthesis of Photoprocessable Opals.** For the following experiments, a suitable monomer is *tert*-butyl-

methacrylate (*t*BMA), because the *tert*-butyl ester group can be readily cleaved under acidic conditions, yielding the acid and isobutene as a volatile side product. Because the polymer should be swellable in organic solvent, to incorporate the PAG, it must be cross-linked. In accord with earlier experiments,<sup>26</sup> ethylene glycol dimethacrylate **EGDMA** was used. To enhance photoprocessability, a second cross-linking agent, 4-methyl-4-methacryloxy-pentyl methacrylate **MMPM**, was synthesized. This cross-linking agent can be cleaved under acidic conditions, yielding a carboxylic acid and 4-methyl-pent-4-enyl methacrylate. A cross-linking ratio of 5 mol % was adjusted. "Surfactant-free emulsion polymerization" (SFEP) was the chosen method because it leads to a monodisperse emulsion of PtBMA beads in water (10 vol %). By changing the monomer-water ratio, the size of the beads can be varied; it is possible to predict the resulting beads size within a range of 20 nm.<sup>27</sup> The bead diameter was calculated for crystallized films (opals) with a modified Bragg equation from absorption measurements in the UV-vis range.

Formula 1:

**EGDMA**

Formula 2:

**MMPM**

Because the material should combine the properties of forming a photonic crystal and photosensitivity, a photoacid generator (PAG) and a sensitizer **Dye 1** have to be incorporated into the polymer bead structure. This is possible by diffusing the PAG and the sensitizer into polymer beads swollen in an acetone-water (2:1) mixture. First experiments with ionic PAG were not successful as the swollen colloids coagulated and precipitated after addition of the positively charged PAGs. A

(21) Tétreault, N.; Agustín, M.; Míguez, H.; Rodríguez, I.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 346.

(22) Ferrand, P.; Egen, M.; Zentel, R.; et al. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5289.

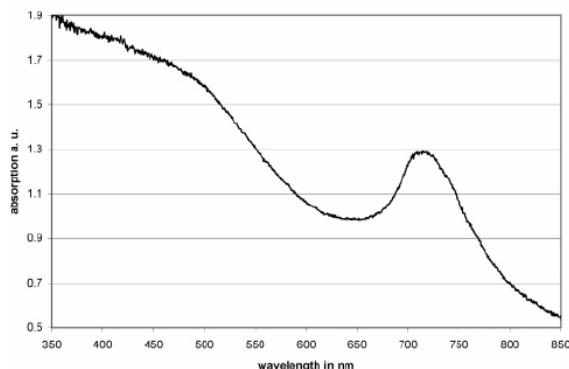
(23) Soane, D. S.; Martynenko, Z. *Polymers in Microelectronics – Fundamentals and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 1989.

(24) Thompson, L. F.; Willson, C. G.; Bowden, M. J. *Introduction to Microlithography*, 2nd ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994.

(25) Dhal, P. K.; Horner, M. G.; Ingwall, R. T.; Kolb, E. S.; Mehta, P. K.; Minns, R. A.; Schild, H. G.; Waldmann, D. A. U.S. Patent 5, 1998; Vol. 759, p 721.

(26) Egen, M.; Zentel, R. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2176.

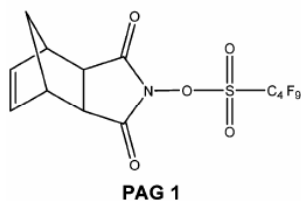
(27) Egen, M.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1479.



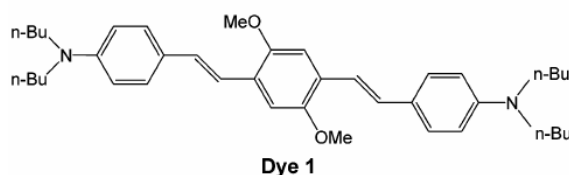
**Figure 1.** UV-vis spectrum of an opal (BL 6); the reflection maximum is at the wavelength 747 nm.

problem is that the polymer beads are negatively charged on the surface and are stabilized by electrostatic repulsion. Therefore, the positively charged PAGs neutralize the negative charges and the beads coagulate. Alternatively, a nonionic **PAG 1** was adopted, and after diffusion no coagulation occurred. After deswelling, it was possible to cast opaline films from the colloids with the incorporated **PAG 1** and **Dye 1** (Scheme 1).

Formula 3:



Formula 4:



Thin films can be casted on different substrates (glass, silicon, polymers), which have been cleaned and made hydrophilic. Usually the colloids crystallize best on glass (presumably because of the most hydrophilic surface). However, the adhesion of the opaline films to glass is poor. Therefore, the unexposed opaline film floats off, sometimes, during development with aqueous base. Opaline films on substrates such as PMMA or polycarbonate have a better adhesion and withstand a longer treatment with aqueous base. For a typical opaline film, two small droplets from a 10 vol % *Pt*BMA solution in water were deposited as a thin film on the substrate. For slow drying, the films were covered in a Petri dish. The beads form a uniform opal structure during drying and therefore have photonic crystal properties. The optical properties of resulting opaline films are presented in Figure 1. In addition, the beads are photosensitive, so that they can be further patterned with light (Scheme 1).

**Table 1.** Collection of the Synthesized Opals from PAG-Containing Colloids<sup>a</sup>

sample	cross-link agent	$\lambda_{\max}$ (nm)	$d$ (nm)	color
BL 1	EGDMA	510	233	blue
BL 2	EGDMA	560	256	green
BL 3	EGDMA	587	268	yellow
BL 4	EGDMA	606	276	red
BL 5	MMPM	670	306	red-violet
BL 6	EGDMA	717	328	violet
BL 7	EGDMA	747	340	violet

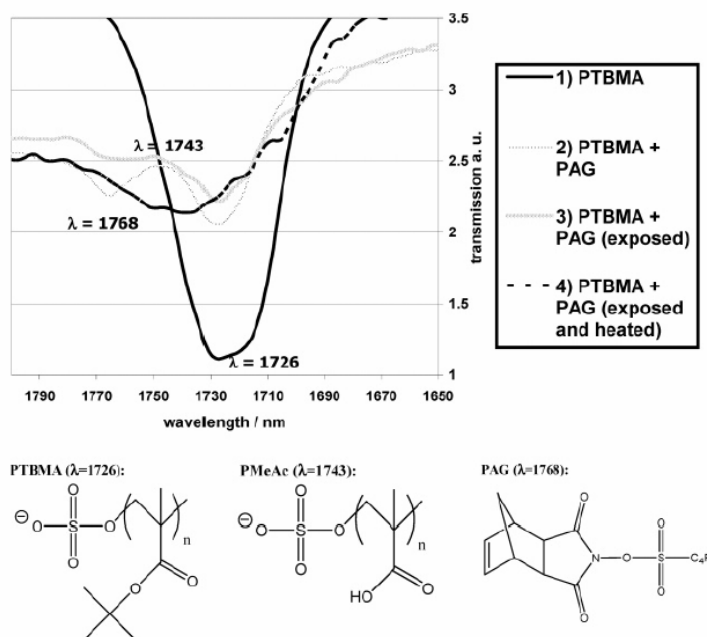
<sup>a</sup> The diameter of the colloids was determined from the wavelength of reflection. The colloids were cross-linked with ethylene glycol dimethacrylate **EGDMA** and 4-methyl-4-methacryloxy-pentyl methacrylate **MMPM**.

The different samples resulting from the crystallization of beads of a different diameter are collected in Table 1.

**Patterning of Polymer Opals.** The patterning of the polymer opals can be accomplished by irradiation with UV-light in the region around the absorption maximum of the PAG (210 nm) or at the wavelength of the sensitizing dye (400–450 nm). The films were exposed through a quartz glass mask. During exposure, the PAG forms acid (protons) in the irradiated area. When the polymer is annealed, the acid catalyzes an ester cleavage and the monomer units of the polymer are changed from *t*BMA to methacrylic acid and isobutene is released (Scheme 1). The chemical reaction resulting from the irradiation of the PAG can be proven by IR-measurement. The interesting part of the spectrum is the region around 1750 nm, because the carbonyl bond is in this region and there is a recognizable change in the wavelength for the different types of carbonyl bonds involved in this reaction (Figure 2). The beads that contain MA are slightly smaller (20–40 nm in diameter, volume loss of isobutene), as shown by UV-vis measurement.<sup>26</sup> EM measurements (see Figure 3b,c) show the decrease of diameter directly. In addition, they show that cracks in the opaline films get much wider, because of the volume shrinkage. This can be seen especially clear on a sample with a very high number of cracks (Figure 3a). While this widening of the cracks would be disastrous for photonic applications, it is not important for the patterning, because the modified beads and the cracks within their area are dissolved during patterning, leaving a blank surface.

The behavior of *Pt*BMA and poly(methacrylic acid) differs strongly during exposure to aqueous base. *Pt*BMA is rather hydrophobic, and hardly wets, whereas poly(methacrylic acid) gets converted to the acid salt and dissolves in water. So with an aqueous base it is possible to selectively wash off the exposed area, which consists of the poly(methacrylic acid). The process for the spheres cross-linked with **EGDMA** is probably some kind of swelling and dissolving, because the polymer colloids are still cross-linked and thus not completely soluble. The new cross-linking agent **MMPM** advances the dissolution process, because the cross-linking agent is cleaved during exposure and heating. The unexposed area is not soluble and remains unchanged during development. So with a mask it is possible to form a two-dimensional pattern (Figure 4) in the photonic crystal.

With this method, it is possible to create defects inside a photonic crystal structure. With light, a chemical



**Figure 2.** Line 1 shows the carbonyl bond of the untreated colloids. After swelling, a second peak for the carbonyl bond of the photoacid generator appears (line 2). This demonstrates that the infiltration was successful. After exposure, the carbonyl bond of the PAG almost disappears, presumably because the PAG decomposes and thereby generates protons. The polymer peak still remains unchanged. When the exposed polymer is heated, an acid-catalyzed ester cleavage on the polymer takes place and the carbonyl peak changes due to transformation from ester to acid in the polymer backbone (line 4); the peak of the PAG also disappears completely due to thermal destruction of the PAG.

reaction can be induced, and this reaction leads to a change in the polymer backbone. The modified backbone is polar and soluble in an aqueous base. With a mask defined, defects can be produced (Figure 5). The resolution of the defect structures is presently under investigation. It should be comparable to the resolution possible in UV-lithography.

Opals from photoprocessable colloids offer the possibility to use self-assembly for the creation of a large-scale periodic structure and UV-light for the creation of single defects. It may be advantageous in comparison to holography, with which single defects in a periodic structure are difficult to obtain, and to two-photon lithography, which requires the writing of each individual line; however, in the fabrication of 3D photonic crystals, two-photon lithography offers an attractive method to introduce defects with 3D control.

### Experimental Section

**Polymerization of *t*BMA.** The colloid particles from cross-linked *Pt*BMA were synthesized in a 250 mL flask with a nitrogen inlet, a condenser, and a mechanical stirrer according to ref 27. First, 7.55 mL of *t*BMA and 0.55 mL (5 mol %) of EGBMA in 150 mL of Millipore water were heated to 90 °C and flushed with nitrogen for 30 min. Next, 500 mg of potassium persulfate was dissolved in 5 mL of water at 90 °C under nitrogen in a 10 mL flask. After 20 min, the potassium persulfate was added to the monomers, and polymerization started. After 60 min of polymerization, the flask was opened (oxygen) to stop the polymerization and the remaining monomer evaporated. The colloids were purified from large agglomerations by filtration through a standard paper filter, followed by centrifugation.

**Synthesis of MMPM.** First, 0.1 mol of methylmagnesium bromide in 100 mL of dry diethyl ether was stirred in a 250

mL flask. Over 2 h, 0.033 mol of butyrolactone in 33 mL of diethyl ether was added dropwise at room temperature. The mixture was heated for 2 h under reflux. Ice and a saturated ammonium chloride solution were added until two clear phases were obtained. The ethereal phase was separated. The water phase was perforated for 48 h. The ethereal phases were combined and dried over sodium sulfate. The solvent was removed in a vacuum. A fractionated distillation of the residue gave 2.771 g (70.4% yield) of a colorless viscous liquid of 2-methyl-2,5-pentandiol (boiling point 75 °C at  $6 \times 10^{-3}$  mbar). Next, 22.9 mmol of diol, 73.3 mmol of pyridine, and 40 mL of dichloromethane were stirred under nitrogen in a 100 mL flask at 0 °C. Methacryloyl chloride (68.7 mmol) was then added, and the mixture was stirred at 0 °C for 2 h. The mixture was stirred overnight at room temperature. The mixture was shaken three times with 30 mL of water. The organic phase was dried with sodium sulfate. The solvent was removed, and the product was cleaned with a column (PE:EE:triethylamine, 100:19:1).

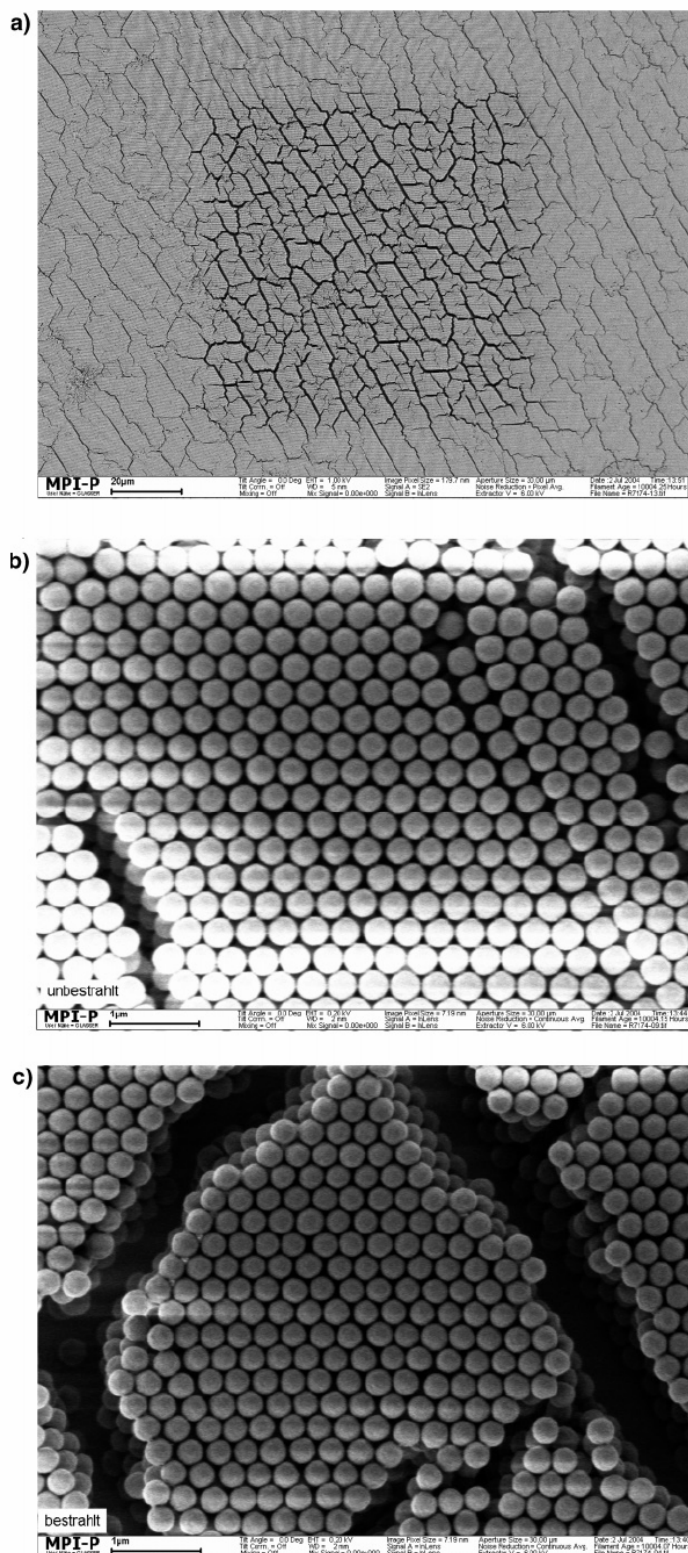
**Diffusion of PAGs/Dyes in *Pt*BMA Colloids.** In a vial were dissolved 25 mg of PAG 1 and 1 mg of Dye 1 in 1 mL of acetone, and they were mixed with 0.5 mL of *Pt*BMA emulsion in water (10 vol %). For diffusion, the mixture was stirred overnight. For fast shrinking, the mixture was poured into 10 mL of ice water and was filtered afterward. After centrifugation, a concentrated dispersion of PAG and sensitizer containing beads in water was obtained.

**Preparation of Substrates and Crystallization.** Glass and silicon were cleaned by etching for half an hour with 7 M sodium hydroxide solution. PMMA and polycarbonate substrates were cleaned in an oxygen plasma for 2 min at 50 W. From a 10 vol % *Pt*BMA solution in water, two small droplets were deposited as a thin film on the substrate. For slow drying, the films were put under a Petri dish. The drying took about 12 h.

**Exposure Method.** The films were exposed with a strong UV-lamp (Oriel Instruments 68910 Arc Lamp Powersupply

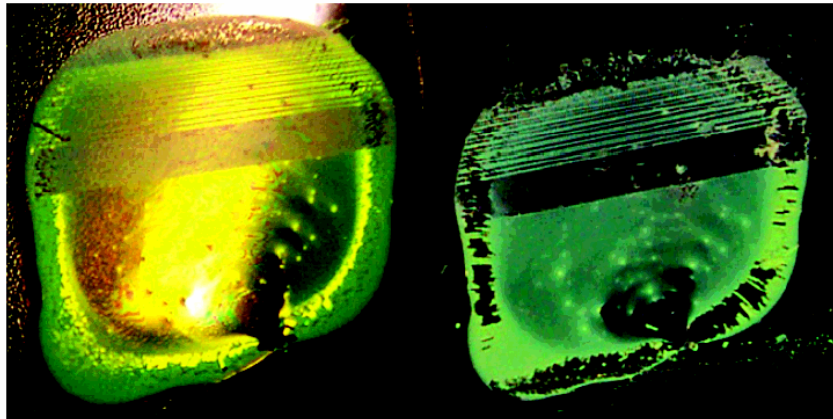
5290 Chem. Mater., Vol. 16, No. 25, 2004

Lange et al.

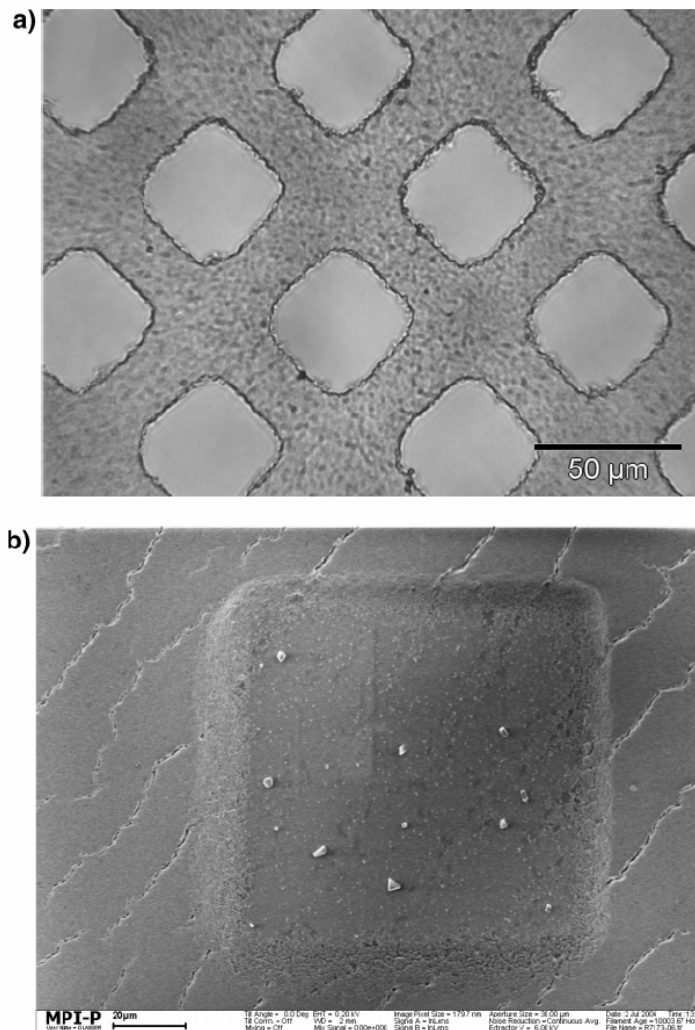


**Figure 3.** These SEM pictures show an opaline film of BL 6. (a) An overview of an exposed square surrounded by unexposed region is shown. It can be observed that the cracks in the exposed area are a lot wider, because of the volume shrinkage. (b) A magnification of the unexposed area; the bead diameter is 330 nm. (c) Here, the exposed region is aggrandized; the bead diameter is 290 nm.





**Figure 4.** A picture of an opaline film from BL 2. On the left side, an exposed film is shown. The bright colored area is unexposed; the exposed area is not so bright for the current incidence of light, because of the smaller bead size. On the right side, the same film is shown after developing. The exposed area is dissolved in the developer; the unexposed area remained on the substrate.



**Figure 5.** (a) Optical microscopy of patterned photonic crystal films. The dark areas represent the unchanged photonic crystal film; the bright areas represent the clean substrate. (b) SEM picture of a single square. In the center of the picture, there is the developed region, and one can see the clear substrate. The outer region is the unchanged polymer opal.



5292 *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 25, 2004

*Lange et al.*

500 W Hg) using a filter (280–400 nm). Time (0.5–10 min) and distances (5–20 cm) were varied.

**Development Method.** After exposure, the films were heated at 120 °C for 10 min. The films were then developed in an aqueous sodium carbonate solution (10 wt %) for 30 s, cleaned with distilled water, and dried.

**Used Chemicals.** The lattices and the cross-link agent were synthesized using commercially available chemicals without further purification: Ethylenglycolbismethacrylate (EGBMA) [Acros], *tert*-butyl-methacrylate (*t*BMA) [Acros], potassium persulfate [Fluka], methacryloyl chloride [Acros], methylmagnesium bromide [Aldrich], butyrolactone [Fluka], and PAG (CAS 307531-76-6) [Aldrich].

The dye was made at Arizona University in the group of S. Marder; the synthesis is to be published.

**Acknowledgment.** Financial support by the DFG (Priority program: Photonic crystals) is gratefully acknowledged. Additional support from the National Science Foundation NIRT and STC program is also acknowledged. We thank G. Glaser from the MPI for Polymer Research in Mainz for SEM measurements.

CM048834U

## 8.2 Methods for the preparation of defined embedded defects in polymer opals

B. Lange, R. Zentel, C. K. Ober

*Polymer Preprints* **2006**, 47(1), 517 – 518.

### 8.2.1 Zusammenfassung der Publikation

Dieser Artikel berichtet über die Arbeiten, die notwendig sind, um die Strukturierung, wie sie in Kapitel 8.1 beschrieben wurde, auf drei Dimensionen auszudehnen. Der Prozess zur Erzeugung der gezielten Defekte bleibt unverändert. Eine bestrahlungsinduzierte säurekatalysierte Esterspaltung erlaubt das selektive Entfernen der bestrahlten Bereiche in einem anschließenden Entwicklungsschritt.

Der Prozess wurde allerdings um einige Schritte ergänzt, um eine zweite Opalschicht auf den strukturierten ersten Opal zu kristallisieren und somit Defekte in der Tiefe zu erhalten. Die zweite Opalschicht wurde hierbei nach der Bestrahlung und Erhitzung der lichtempfindlichen ersten Opalschicht aufgebracht, jedoch vor der Entwicklung des Defektes. Damit in der anschließenden Entwicklung der Defekt auch stabil ist und die obere Opalschicht nicht einbricht, mussten spezielle Kolloide verwendet werden. Es handelt sich um Kern-Schale-Kolloide mit einem PtBMA-Kern und einer PGMA-Schale. Durch Epoxidgruppen, die bei diesen Kolloiden an der Oberfläche vorhanden sind, kann die Opalstruktur makroskopisch vernetzt werden, so dass die Struktur grundsätzlich erhalten bleibt, aber nicht mehr aus einzelnen Kugeln besteht, sondern aus einem Kugelnetzwerk. Durch diese Vernetzung wird die mechanische Stabilität der Opalschicht stark erhöht, und der in der Tiefe erzeugte Defekt lässt sich durch die Entwicklung darstellen.

## 8.2.2 Publikation

### METHODS FOR THE PREPARATION OF DEFINED EMBEDDED DEFECTS IN POLYMER OPALS

Birger Lange<sup>1</sup>, Rudolf Zentel<sup>1</sup> and Christopher K. Ober<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut fuer organische Chemie  
Johannes-Gutenberg-Universitaet Mainz  
Duesbergweg 10-14 Mainz 55099, Germany  
<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering  
Cornell University 214 Bard Hall, Ithaca, NY 14853-1501

#### Introduction

The possibility to create defined structures inside a synthetic opal is a key step towards applications in optics, where a control of the propagation of light inside a photonic crystal is necessary.<sup>1,2</sup> Here we report about methods to realize defined embedded defects in polymer opals. Monodisperse colloids are synthesized by surfactant free emulsion polymerization<sup>3</sup> of the acid labile monomer *t*-butyl-methacrylate (*t*BMA).<sup>4</sup> These colloids can be filled with sensitizer and photo acid generator and it is possible to crystallize them into photosensitive polymer opals. One method for the introduction of defects is a multilayer built up of photo-labile (filled with photo acid generator) and photo-stable (not filled with photo acid generator) polymer beads. Irradiation through a mask with UV-light followed by baking and development with aqueous base allows subsequent patterning of the opaline film. Alternatively defects can be directly produced in the depth of a photo-labile opal by two photon lithography.

#### Experimental

**Materials.** All reagents were used without further purification. The monomers used for the synthesis of the *t*BMA spheres were donated by Merck. The initiator potassium persulfate and the photo acid generator (CAS 307531-76-6) were purchased from Aldrich and deionized water was taken from a Milli-Q-system (Millipore). The crosslink agent 2,5-Dimethyl-2,5-hexanediol dimethacrylate (DHDMA) was synthesized according to ref.<sup>5</sup> and the dye was supplied from H. Detert from the University of Mainz.

**Instrumentation.** For one photon excitation the films were exposed with a strong UV-lamp (Oriol Instruments 68910 Arc Lamp Powersupply 500 W Hg) using a filter (280-400 nm). Time (0.5-10 min) and distances (5-20 cm) were varied.

**Synthesis of *t*BMA spheres.** The colloid particles from crosslinked *t*BMA were synthesized in a 250 mL flask with a nitrogen inlet, a condenser, and a mechanical stirrer. First, 7.55 mL of *t*BMA and 0.79 mL (5 mol %) of DHDMA in 150 mL of Millipore water were heated to 90 °C and flushed with nitrogen for 30 min. Next, 500 mg of potassium persulfate was dissolved in 5 mL of water at 90 °C under nitrogen in a 10 mL flask. After 20 min, the potassium persulfate was added to the monomers, and polymerization started. For the preparation of core-shell-colloids an additional step follows, the addition of a second monomer to build up the shell: so 30 min later 0.76 mL of Glycidylmethacrylate (GMA) were added. After 60 min of polymerization, the flask was opened (oxygen) to stop the polymerization and the remaining monomer evaporated. The colloids were purified from large agglomerations by filtration through a standard paper filter, followed by centrifugation.

**Diffusion of PAG and dye into *t*BMA colloids.** In a vial 25 mg of PAG and 1 mg of the dye were dissolved in 1 mL of acetone. They were mixed with 0.5 mL of *t*BMA emulsion in water (10 vol %). For diffusion, the mixture was stirred overnight. For fast shrinking, the mixture was poured into 10 mL of ice water and was filtered afterwards. After centrifugation, a concentrated dispersion of PAG and sensitizer containing beads in water was obtained.

**Crystallization.** Glass slides were cleaned in an oxygen plasma for 2 min at 50 W. From a 5 vol % *t*BMA solution in water, two small droplets were deposited as a thin film on the substrate. For slow drying, the films were put under a Petri dish. The drying took about 12 h.

**Development Method.** After exposure, the films were heated at 120 °C for 10 min. The films were then developed in an aqueous sodium carbonate solution (5 wt %) for 30 s, cleaned with distilled water, and dried.

#### Results and Discussion

There are different ways to realize the fabrication of complex three dimensional architectures in polymer opals. The method we recently focused on is the photo-processing of polymer opals in analogy to photo resists with photolithography.<sup>6</sup> This method makes a patterning of the whole opal at once possible. Systems for photolithography consist today mostly of an acid sensitive polymer and a photo acid generator (PAG). Under illumination with UV-light the PAG transfers chemically and creates protons. These protons catalyze reactions in the polymer, which transfers from a hydrophobic apolar polymer into a hydrophilic polar polymer, which is soluble in aqueous base. A suitable monomer for this purpose is *t*-butylmethacrylate (*t*BMA), because the *t*-butyl-ester-group can be cleaved under acidic conditions. It is polymerized into monodisperse spheres by a surfactant free emulsion polymerization. The light sensitive system, consisting of a PAG and a sensitizing dye (Figure 1), is infiltrated into the preformed colloids. This can be done by diffusion into the swollen colloids.

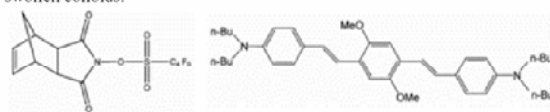


Figure 1. The light sensitive system consisting of a PAG (left side) and a dye (right side).

After the incorporation of the light sensitive system into the colloids the crystallization from an aqueous dispersion by slow drying follows. The high quality of the opals can be observed by absorption measurement or scanning electron microscopy (Figure 2).

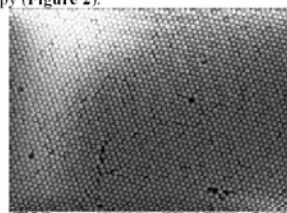


Figure 2. SEM picture of a polymer opal showing the high quality and the monodispersity of the material.

With UV-lithography, followed by baking and development two dimensional defects can be created in this specific polymer. But it is also possible to realize three dimensional defects, if a multilayer built up of photo-labile (filled with light sensitive system) and photo-stable (not filled with light sensitive system) polymer beads is used (Figure 3). The process of irradiation through a mask with UV-light followed by baking and development with aqueous base stays unchanged.

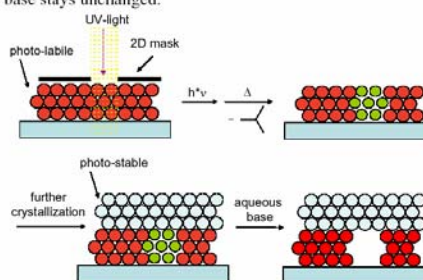
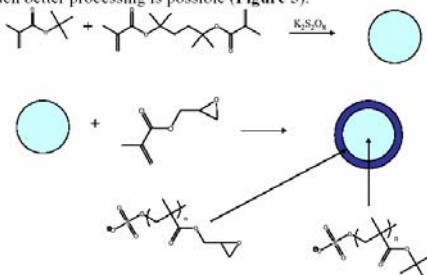


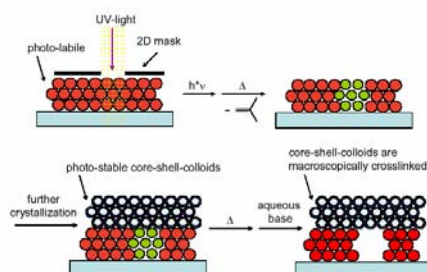
Figure 3. Scheme for the construction of a 3d-defect via multilayer built-up of photo-labile and photo-stable *t*BMA colloids.

Experiments showed that this approach is in general working, but since there are a lot of process steps involved, in most cases the upper (photo-stable) layer collapsed or floated off during the development step, even for very short development times. For this purpose core-shell-colloids with epoxies in the

shell were synthesized (Figure 4). These beads were used for the photo-stable layer and were annealed prior to the development step. During annealing the epoxy-groups polymerize and also groups from different spheres react with each other, so that a macroscopic crosslinking of the beads among each other is achieved. This macroscopic crosslinking stabilizes the system enormously and a much better processing is possible (Figure 5).

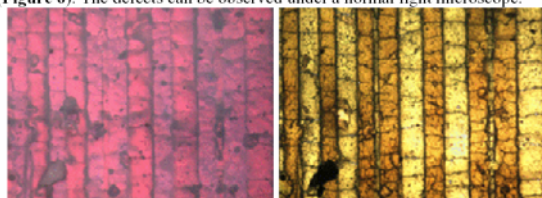


**Figure 4.** Synthesis of core-shell-colloids with epoxies in the core, which are able to perform a macroscopic crosslinking upon heat treatment.



**Figure 5.** Scheme for the construction of a 3d-defect via multilayer built-up of photo-labile PrBMA colloids and core-shell-colloids, which can be thermally crosslinked.

With the process shown in Figure 5 it is possible to create large area three dimensional defects with the well known techniques of UV-lithography (Figure 6). The defects can be observed under a normal light microscope.

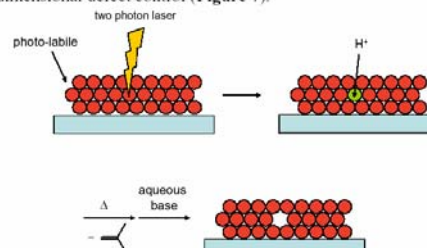


**Figure 6.** Optical microscope image showing the surface structure (left side, reflected-light method) and the bulk structure (right side, transmitted-light method) of an opaline film after 3d-defect engineering.

In Figure 6 we see on the right side the uniform surface structure of a multi-layer opaline film after development. On the left side we see the bulk structure of the same film, here we can observe the 3d-defect structure made with a 2d mask. In the bright areas there is, due to irradiation only the top layer left, in the dark areas both the top and the photo-labile bottom layer remained, since this area was not exposed to the UV-light. The mask and therefore the images have a line width of about 50  $\mu\text{m}$ .

Going from UV-lithography to two-photon-lithography would simplify this process a lot, because without the need of a multilayer built-up three dimensional defects can be produced directly in the depth of the opal. The requirement is that the light sensitive system can be excited by a two photon process and can not be excited by a one photon process at the respective wavelength. So that acid is produced only in the focal point of the two photon laser. There the ester-cleavage of the PrBMA can take place upon heating and

we come to a positive tone imaging after development with aqueous base and a three dimensional defect control (Figure 7).



**Figure 7.** Scheme for the construction of a 3d-defect via two photon lithography.

The PAG has its absorption maximum at a wavelength of 210 nm and cannot be excited by two photon lithography. This is why we choose the dye shown in Figure 1 as a sensitizer. It is designed for two-photon processes and has a high two photon cross-section.<sup>7</sup> First experiments regarding two photon lithography are already carried out. We could prove an energy transfer from the sensitizing dye to the PAG by irradiation at 400 nm (here the PAG shows no absorption) and measuring the change of the pH-value. The two photon lithography setup is normally used for two photon polymerization so the settings have to be adopted for this special case, were a direct control of the writing is not possible. This work is currently under investigation, but some preliminary tests showed promising results.

### Conclusions

The use of photosensitive polymer opal photonic crystals opens new possibilities to create three dimensional defects inside an opal. Here the advantages of self-assembly, forming large area photonic crystals with a low coat material on a short time scale and the possibility of a second step patterning is combined. The patterning can be carried out either by UV-lithography, with the advantage to create large area defects on a short time scale, but the disadvantage of a second crystallization process, necessary for an embedded defect, or by two photon lithography, where the defect can be produced directly in the depth of the opal, but has to be written pointwise.

**Acknowledgements.** The authors of this paper would like to thank the DFG (Priority program: Photonic crystals) and the EU (PHAT) for financial support. We also thank G. Glaser from the MPI for Polymer Research in Mainz for SEM measurements.

### References

- (1) Yan, Q.; Zhou, Z.; Zhao, X.S.; Chua, S.J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1917.
- (2) Jun, Y.; Leatherdale, C.A.; Norris, D.J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1908.
- (3) Egen, M.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1479.
- (4) Egen, M.; Zentel, R. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2176.
- (5) Ogino, K.; Chen, J.; Ober, C.K. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3833.
- (6) Lange, B.; Zentel, R.; Ober, C.K.; Marder, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5286.
- (7) Rumi, M.; Ehrlich, J.E.; Heikal, A.A.; Perry, J.W.; Barlow, S.; Hu, Z.; McCord-Maughon, D.; Parker, T.C.; Roedel, H.; Thayumanavan, S.; Marder, S.R.; Beljonne, D.; Bredas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500.

### 8.3 3D defect engineering in polymer opals

B. Lange, R. Zentel, S. J. Jhaveri, C. K. Ober

*Proceedings of SPIE* **2006**, 61821W/1-61821W/11.

#### 8.3.1 Zusammenfassung der Publikation

In diesem Artikel werden zwei Methoden vorgestellt, um 3D Defekte in einer Opalstruktur zu erhalten. Der Opal ist bei diesen Methoden die Matrix, und der Defekt wird nachträglich über lithographische Prozesse eingeführt.

Ein 3D Defekt kann über einen Mehrschichtaufbau von lichtempfindlichen und lichtunempfindlichen Opalschichten erreicht werden. Durch Bestrahlung wird nur in der lichtempfindlichen Schicht ein Defekt erzeugt. Die lichtunempfindliche Schicht besteht hierbei aus Kern-Schale-Kolloiden, die sich makroskopisch vernetzen lassen und so für die Stabilität des verborgenen Defektes sorgen.

Alternativ kann man einen inversen Opal aus Ormocer als Matrix zur Defekterzeugung verwenden. Diese Systeme sind mechanisch stabil und auch resistent gegen Lösungsmittel. Werden sie mit Monomer und einem entsprechenden lichtempfindlichen System gefüllt, kann man mit Zwei-Photonen-Lithographie gezielt Strukturen in der Tiefe der Matrix durch Polymerisation erzeugen. Anschließend wird das nicht umgesetzte Monomer mit einem Lösungsmittel selektiv entfernt. Dieser Prozess erlaubt eine direkte Einbringung von eingebetteten Defekten.

### 8.3.2 Publikation

## 3D Defect Engineering in Polymer Opals

Birger Lange<sup>a</sup>, Rudolf Zentel<sup>\*a</sup>, Shalin J. Jhaveri<sup>b</sup>, Christopher K. Ober<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, Mainz 55099, Germany

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Cornell University, 214 Bard Hall, Ithaca, NY, USA 14853-1501

### ABSTRACT

The possibility to create defined structures inside a synthetic opal is a key step towards applications in optics, where control of the propagation of light inside a photonic crystal is necessary. Here we report different methods for realizing defined embedded defects in opaline structures. Monodisperse colloids are synthesized by surfactant free emulsion polymerization of the acid labile monomer *t*-butyl-methacrylate (*t*BMA). The *t*BMA colloids can be filled with sensitizer and photo acid generator and it is possible to crystallize them into photosensitive polymer opals. One method for the introduction of defects is a multilayer build-up of photo-labile (filled with photo acid generator) and photo-stable (not filled with photo acid generator) polymer beads. Irradiation through a mask with UV-light followed by baking and development with aqueous base allows subsequent patterning of the opaline film. Alternatively defects can be directly produced in the depth of an opal by two photon lithography. For this method a photo stable opal is infiltrated with ORMOCER, which is then polymerized. After removing the *t*BMA opal an inverse opal structure is obtained. The holes are then filled with a resin and polymerization takes places at defined places via two photon lithography.

**Keywords:** photonic crystals, polymer opal, UV-lithography, photo acid generator, two photon lithography, inverse opal, replica formation, photo resist, core-shell colloids

### 1. INTRODUCTION

Progress in electronics and photonics can be seen in the development of new materials, which broadens our ability to manipulate electron and photon transport respectively. Photonic crystals are a class of materials first discussed in 1987. Yablonovitch<sup>1</sup> and John<sup>2</sup> introduced the idea of controlling light and its emission with photonic crystalline materials. There are different ways to fabricate photonic crystals - here we focus on the self-assembly of monodisperse nanospheres into ordered three dimensional opal structures. To control the propagation of light inside a photonic crystal it is necessary to introduce well directed defects, thus advanced photonic circuits will need complex architectures.

There are already different ways to realize simple patterns in opals. There are several approaches for 2D structures, one is a guided crystallization by controlling the stages of sedimentation<sup>3</sup>, another one works with E-beam lithography<sup>4,5</sup>. Simple 3D structures are the fabrication of defect planes, this can be done by a multilayer build-up<sup>6,7</sup> and the fabrication of point defects by using a small amount of spheres with a different diameter<sup>8</sup>. The fabrication of complex three dimensional architectures is recently in the focus of several scientists. Norris reports tailoring air defects into opals by multiphoton polymerization with a laser-scanning confocal microscope<sup>9</sup> and Zhao describes line defects embedded in opals, fabricated with an advanced photolithography engineering process.<sup>10</sup>

An alternative method is the direct photo-processing of polymer opals in analogy with photoresists made using photolithography.<sup>11</sup> This method makes possible patterning at once of the whole opal. In combination with a multilayer build-up or with two photon lithography there is the potential to pattern the opal in three dimensions. It is also possible to photopolymerize a resin inside an inverse opal structure with two photon lithography and to write embedded 3D patterns.

---

\*zentel@uni-mainz.de; phone +49 6131 39-20361; fax +49 6131 39-24778, www.zentel.de



Our general idea is to use the advantage of self assembly of small spheres to produce a large scale periodic structure in a first step and introduce defects in a second step. We developed two methods to produce complex 3D architectures. One is a combination of UV-lithography and a multilayer build-up and the other one is two photon lithography<sup>12,13</sup>. Systems for UV-lithography consist today mostly of an acid sensitive polymer and a photo acid generator (PAG).<sup>14,15</sup> Under illumination with UV-light the PAG is photochemically transformed and creates protons. These protons catalyze reactions in the polymer, which changes from a hydrophobic non-polar polymer into a hydrophilic polar polymer, which is soluble in aqueous base. For two photon lithography a suitable platform is an inverse opal. This structure can be filled with a resin followed by a two photon photopolymerization to produce the defined defects.

## 2. METHODOLOGY

### 2.1 3D defect structures via a multilayer build-up and UV-lithography

For the introduction of defects via UV-lithography photoprocessable beads were synthesized. A suitable monomer for this purpose is *t*-butylmethacrylate (*t*BMA), because the *t*-butyl-ester-group can be cleaved under acidic conditions.<sup>16</sup> It is polymerized into monodisperse spheres by a surfactant free emulsion polymerization (Fig. 1).

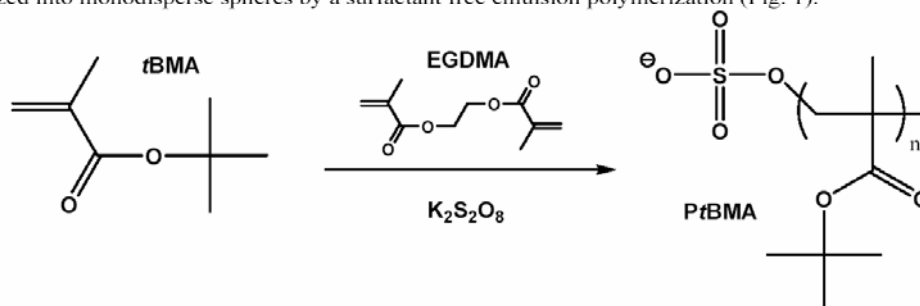


Figure 1: Reaction scheme for the polymerization of *t*-butylmethacrylate (*t*BMA) to poly-*t*-butylmethacrylate (PtBMA). The initiator is potassium peroxodisulfate, the crosslink agent ethylene-glycol-dimethacrylate. The reaction is done by surfactant free emulsion polymerization, which leads to monodisperse spheres.

There are two possibilities to incorporate the light sensitive system consisting of a PAG and a sensitizing dye (Fig. 2). One way is to add the light sensitive system during the polymerization, so that it is incorporated during the formation of the spheres. As some PAGs and dyes disturb the radical polymerization they have to be infiltrated into the preformed colloids. This can be done by diffusion into the swollen colloids.

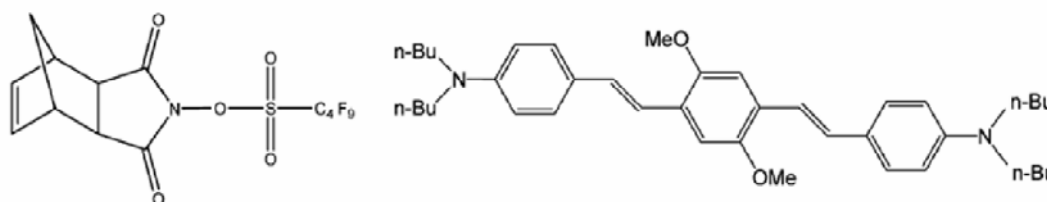


Figure 2: The light sensitive system consisting of a PAG (left side) and a dye (right side).

After crystallization polymer opals are obtained. The choice of our system, gives us the possibility to photoprocess the films with UV-lithography. The patterning of the polymer opals can be accomplished by irradiation with UV-light in the region around the absorption maximum of the PAG (210 nm) or at the wavelength of the sensitizing dye (400 - 450 nm). The films were exposed through a quartz glass mask. During exposure the PAG forms acid (protons) in the irradiated area (Fig. 3.1). When the polymer is annealed the acid catalyzes an ester cleavage and the monomer units of the polymer



are changed from *t*BMA to methacrylic acid (MA) and isobutene is released (Fig. 3.2). The behaviour of *Pt*BMA and polymethacrylic acid differs strongly during exposure to aqueous base. *Pt*BMA is rather hydrophobic, and hardly wets, whereas polymethacrylic acid gets converted to the acid salt and dissolves in water. So with an aqueous base it is possible to selectively wash off the exposed area, which consists of the polymethacrylic acid. The unexposed area is not soluble and remains unchanged during development. So with a mask it is possible to form a two-dimensional pattern in the photonic crystal (Fig. 3.3).

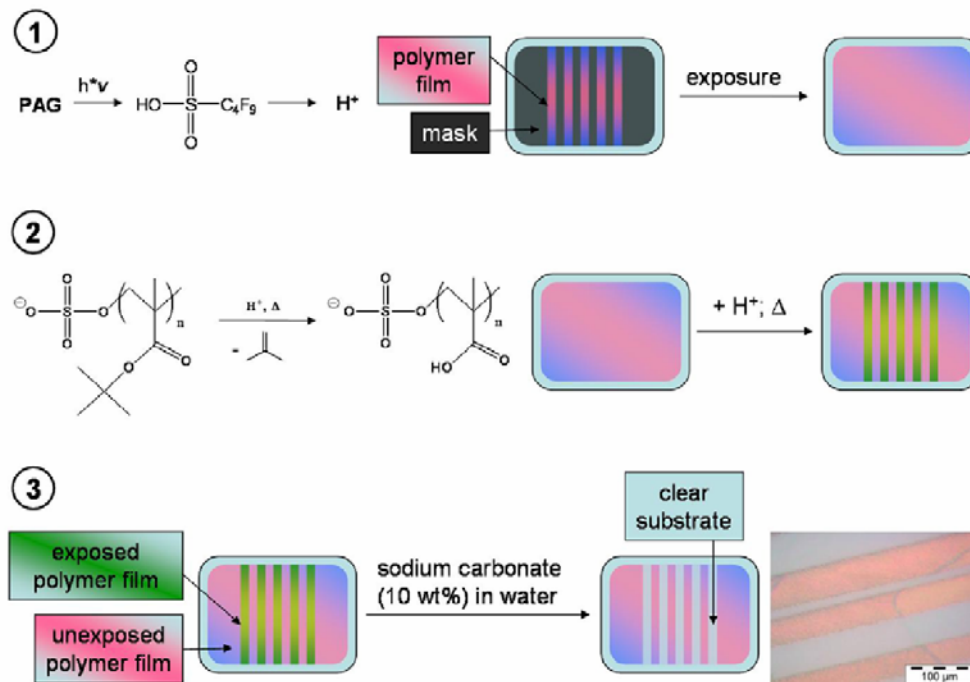


Figure 3: Scheme showing the irradiation and development process. 1) PAGs form acid when irradiated with UV-light. 2) The cleavage of the *t*-butyl-ester group of the polymer is acid catalyzed, so after irradiation the cleavage takes already place at temperatures between 90 and 120 °C (without acid ~ 210 °C). 3) The sample can be developed with aqueous base and a two dimensional pattern can be fabricated with a resolution in the low  $\mu\text{m}$ -area.

Enhancing this approach by a multilayer build-up of photo-labile (filled with the light sensitive system) and photo-stable (not filled with the light sensitive system) polymer beads gives as a certain control of the third dimension. We start our process with the crystallization of a photosensitive bottom layer. This layer is processed the same way as in the two dimensional case, but prior to development a second photo stable layer is crystallized on top of the first layer. Now the excited areas of the photo labile layer can be developed and a structure can be obtained in the depth of the opal.

Experiments showed that this approach is working in general, but the developing process can hardly be optimized. For long development times the excited area is removed completely, but this has a serious influence on the top layer in this regions. Either it floats off, or it breaks down. For short development times we have places where the excited area is not completely removed and there are only small areas where the processing was successful.

In order to survive the development step of the process the opal has to be stabilized. The synthesized spheres have a negative charge on the surface and therefore an electrostatic repulsion is present between the single beads. This is important during crystallization of the opal, since the repulsion prohibits a coagulation of the beads and a nicely ordered structure can form. To stabilize the opal it is necessary to enhance the attractive forces between the single spheres after crystallization. For this purpose core-shell colloids with epoxies in the shell were synthesized. They are made the same way as the *Pt*BMA colloids, but in spite of terminating the reaction after the addition of the first monomer (*t*BMA, core), a second monomer (glycidylmethacrylate GMA) is added, that forms a shell layer (Fig. 4). Different thicknesses

of the shell were realized and experiments showed, that a ratio of 10 mol % of GMA leads to good properties for our purpose.

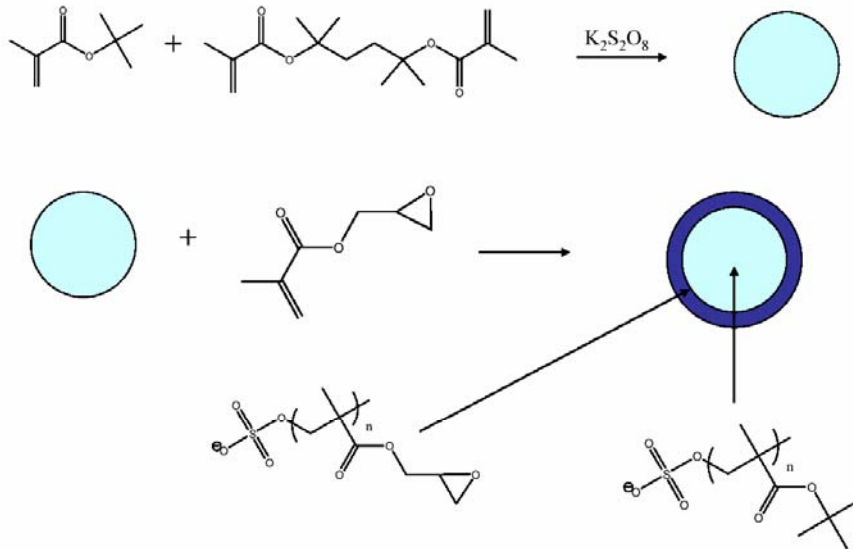


Figure 4: Synthesis of core-shell-colloids with epoxies in the shell, which are able to perform a macroscopic crosslinking upon heat treatment.

These beads were used for the photo-stable layer and were annealed prior to the development step. During annealing the epoxy-groups polymerize and also groups from different spheres react with each other, so that a macroscopic crosslinking of the beads to each other is achieved. This macroscopic crosslinking stabilizes the system enormously and much better processing is possible. Multilayers were crystallized similar to before, but now with the core-shell colloids as the top layer (Fig. 5).

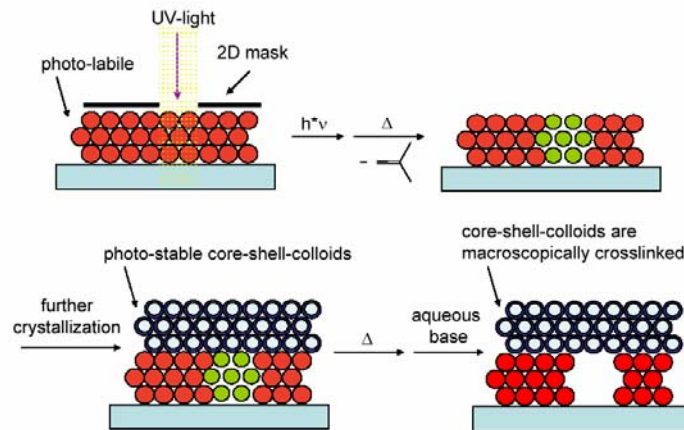


Figure 5: Scheme for the construction of a 3D defect via multilayer build-up of photo-labile P/BMA colloids and core-shell colloids, which can be thermally crosslinked.

With such spheres as the second opaline layer the creation of embedded defects was tried again. This time with satisfactory results as can be seen from Fig. 9.

## 2.2 3D defect structures via filling of inverse opals and two photon lithography

Another possibility to incorporate 3D defects inside an opaline structure is the use of two photon lithography. Here structures can be fabricated directly with control of all three dimensions using a photopolymerizable resin. With this method we managed a controlled incorporation of emitters and defects in an inverted polymer opal (Fig. 6).

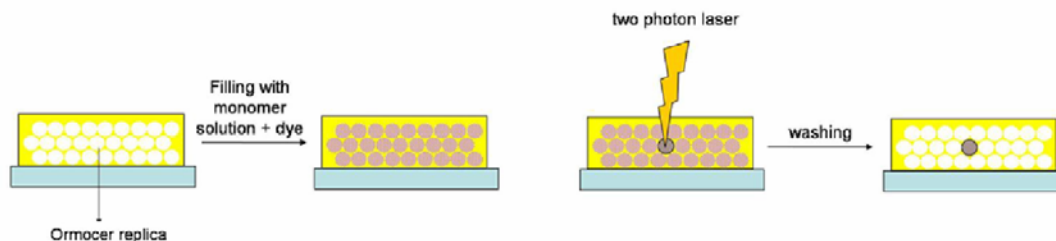


Figure 6: Fabrication of replica structures with fluorescent dyes at defined positions.

A polymer host opal was crystallized the usual way. Since we wanted to have a stable system, mechanically and chemically (solvents), we replicated the opal and dissolved the polymer beads. As material for the replica, we chose ORMOCER, an organic modified ceramic, which consists mostly out of acrylate modified sesquioxanes. It fits our profile very well, since it is very robust and compared to pure inorganic replica materials, it has a low refractive index. This is important, because this way matching the refractive index of the resin is possible. This is necessary to focus the two photon laser inside the replica for excitation. If this is not done problems occur, because of strong scattering. Our goal was to produce defects in this replica structure. The defects consist of a polymer with embedded fluorescent dye molecules, so this procedure leads to two kinds of defects. One in the refractive index, since the air holes of the inverse opals are filled with the polymer, which has almost the same refractive index as ORMOCER and second there is fluorescence were we produced the defect due to the fluorescent dye. The replica structure was filled with a resin, which consists of a monomer (penta-erythritol-triacrylate, PETA), a fluorescent dye (fluorescein isothiocyanate isomer I, FITC1) and a photo-initiator (Fig. 7).

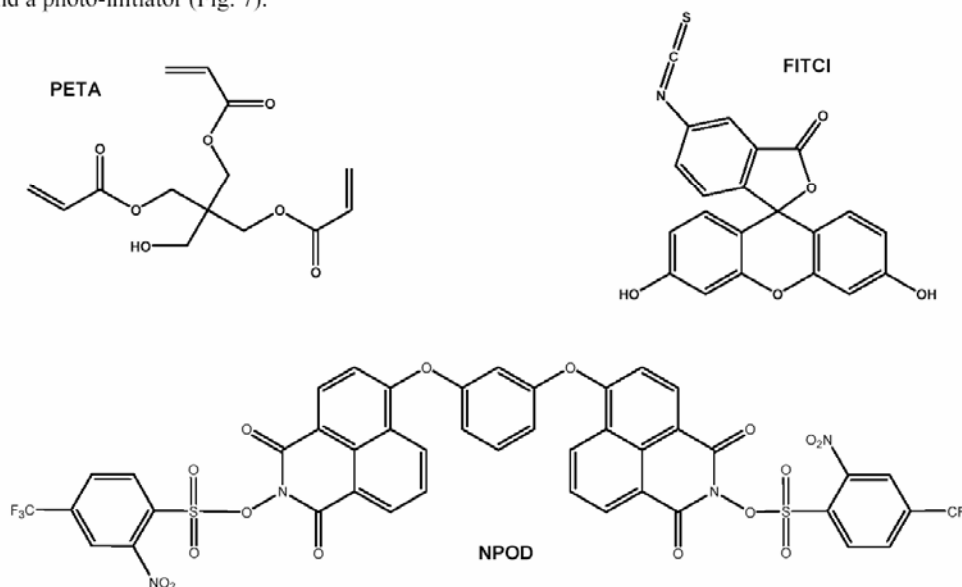


Figure 7: Monomer PETA, fluorescent dye FITCI and photo-initiator NPOD (synthesized at Cornell University).

Two photon initiated polymerization allows it to polymerize defined structures (points, lines etc) with a high resolution within the replica. The unpolymerized monomer can afterwards be washed away with ethyl acetate. The development time is only 30 seconds and afterwards the unchanged replica structure with the produced embedded fluorescent structures is obtained.

### 3. EXPERIMENTAL DATA

#### 3.1 Materials

All reagents were used without further purification. The monomers used for the synthesis of the PrBMA spheres were purchased from Merck. The initiator potassium peroxydisulfate and the photo acid generator (CAS 307531-76-6) were purchased from Aldrich and deionized water was taken from a Milli-Q-system (Millipore). The crosslink agent 2,5-Dimethyl-2,5-hexanediol dimethacrylate (DHDMA) was synthesized according to<sup>17</sup> and the dye was supplied from H. Detert from the University of Mainz. The ORMOCER for the replication was provided from the Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC in Würzburg. Monomer (PETA) and dye (FITC1) of the resin were obtained from Sigma-Aldrich(USA), and the initiator was synthesized by L. Steidl at Cornell University.

#### 3.2 Synthesis of PrBMA spheres

The colloid particles from crosslinked PrBMA colloids were synthesized in a 250 mL flask with a nitrogen inlet, a condenser, and a mechanical stirrer. First, 7.55 mL of PrBMA and 0.79 mL (5 mol %) of DHDMA in 150 mL of Millipore water were heated to 90 °C and flushed with nitrogen for 30 min. Next, 500 mg of potassium persulfate was dissolved in 5 mL of water at 90 °C under nitrogen in a 10 mL flask. After 20 min, the potassium persulfate was added to the monomers, and polymerization started. For the preparation of core-shell-colloids an additional step follows, the addition of a second monomer to build up the shell: so 30 min later 0.76 mL of glycidylmethacrylate (GMA) were added. After 60 min of polymerization, the flask was opened (oxygen) to stop the polymerization and the remaining monomer evaporated. The colloids were purified from large agglomerations by filtration through a standard paper filter, followed by centrifugation.

#### 3.3 Diffusion of PAG and dye into PrBMA colloids

In a vial 25 mg of PAG and 1 mg of the dye were dissolved in 1 mL of acetone. They were mixed with 0.5 mL of PrBMA emulsion in water (10 vol %). For diffusion, the mixture was stirred overnight. For fast shrinking, the mixture was poured into 10 mL of ice water and was filtered afterward. After centrifugation, a concentrated dispersion of PAG and sensitizer containing beads in water was obtained.

#### 3.4 Crystallization

Glass slides were cleaned in an oxygen plasma for 2 min at 50 W. From a 5 vol % PrBMA solution in water, two small droplets were deposited as a thin film on the substrate. For slow drying, the films were put under a Petri dish. The drying took about 12 h.

#### 3.5 Replica formation

For replica formation the interstitial spaces of opals were infiltrated with the solvent free ORMOCER oligomer drop by drop at 80°C. The viscose liquid oligomer fills the voids between the spheres by capillary forces. Thereafter the samples were degassed for about 10 min in a vacuum oven, heated for 2 min to 80°C on a flat metal plate and cooled down. For the photo-polymerization the samples were exposed for 30 s with a strong UV-lamp (Oriel Instruments 68910 Arc Lamp Powersupply 500 Watts Hg). A band pass filter (280 – 400 nm) is used and the films are placed directly behind the filter. For final polymerization of the samples heating at 150°C in a furnace for 3 h follows. The opaline template (the host polymer opal) is removed by immersing the sample into THF for 30 min. During this step, the polymer spheres get dissolved and are completely removed.

#### 3.6 Instrumentation

For one photon excitation the films were exposed with a strong UV-lamp (Oriel Instruments 68910 Arc Lamp Powersupply 500 W Hg) using a filter (280-400 nm). Time (0.5-10 min) and distances (5-20 cm) were varied.

For two photon excitation the films were exposed using a Ti:Sapphire femtosecond laser (Spectra-Physics Tsunami) as a light source, which delivers 685-1050 nm laser pulses (~80 Mhz, ~ 100 fs pulse width). The samples were mounted on a computer-controlled 3D translation stage. The incident beam (780 nm) was focused through an oil-immersion objective with a numerical aperture of 1.30. By scanning the focal point of the laser beam through the film 3D patterns were defined. The total exposure dose was determined by the laser power and linear scan speed of the stage.

### 3.7 Development method

For one photon exposure the samples were heated at 120 °C for 10 min after exposure. The films were then developed in an aqueous sodium carbonate solution (5 wt %) for 30 s, cleaned with distilled water, and dried.

For two photon exposure the samples were developed in ethyl acetate for 30 sec after exposure.

## 4. RESULTS

### 4.1 3D defect structures via a multilayer build-up and UV-lithography

Multilayers were prepared as described in 2.1. The beads synthesized by surfactant free emulsion polymerization are highly monodisperse and therefore form high quality opaline structures. The high quality of the opals can be observed by absorption measurement or scanning electron microscopy (Fig. 8). It is also possible to calculate the bead diameter from the Bragg-peak, or to measure it from a SEM image. For this experiments we used two different batches of spheres, the photosensitive beads have a diameter of 305 nm and the core-shell colloids have a diameter of 280 nm.

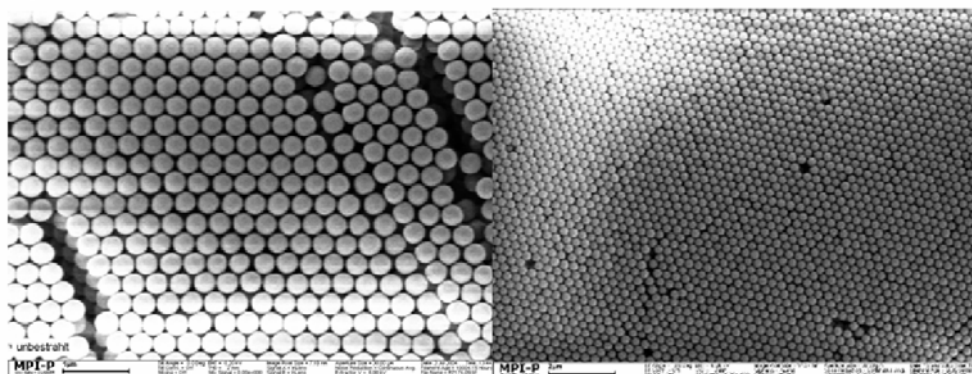


Figure 8: SEM pictures of polymer opals from 305 nm photosensitive P<sub>tr</sub>BMA beads (left side) and 280 nm core-shell colloids (right side), showing the high quality and the monodispersity of the material.

With the process described in 2.1 it is possible to create large area three dimensional defects with the well known techniques of UV-lithography. Since the defects are buried they can not be observed by standard methods, which only show the surface structure of a sample, such as SEM, AFM or reflected-light microscopy. The defects can be observed if a method is used that shows the bulk structure of the sample, such as transmitted-light microscopy. In Fig. 9 on the left side we see a reflected-light microscopy image of a processed multilayer. Since we just see the surface structure, we see the upper core-shell spheres layer. Due to their diameter of 280 nm, they have a Bragg reflection at around 620 nm and therefore we can see a red to purple reflection color. The color is uniform, because we look at the flat surface. On the right side we see the same area in transmitted-light. In transmitted-light opal structures act as filters, since the light that is reflected due to the Bragg conditions is filtered out. This is why we see the complementary color (yellow), which is different for the two different layers, because we have two different bead diameters and the Bragg reflection for the photosensitive beads is around 680 nm. In the bulk structure image we can observe the 3D defect structure made with a 2D mask. In the bright areas there is -due to irradiation- only the top layer left, in the dark areas both the top and the photo-labile bottom layer remained, since this area was not exposed to the UV-light. The mask and therefore the images have a line width of about 50  $\mu\text{m}$ .



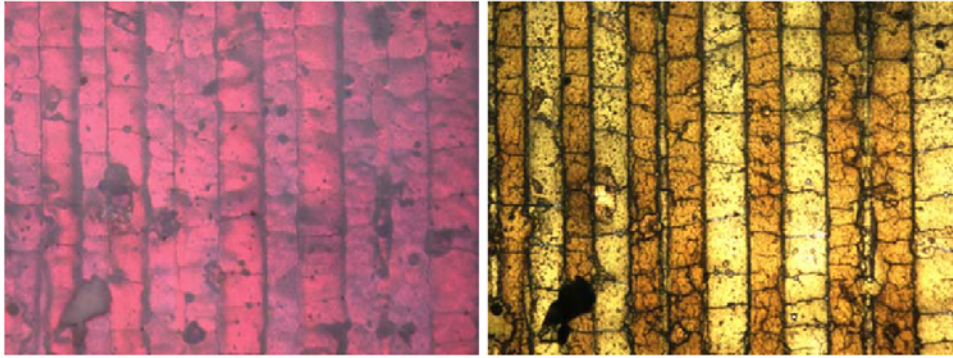


Figure 9: Optical microscope image showing the surface structure (left side, reflected-light method) and the bulk structure (right side, transmitted-light method) of an opaline film after 3D defect engineering.

As shown above the combination of photosensitive colloids and a simple multilayer build-up leads to large scale periodic structures with embedded defects, the only restriction is the plane in which defects can be produced. For the production of a 3D defect totally surrounded by opaline material, either an advanced multilayer build-up with three different layers has to be used or two photon lithography (4.2).

#### 4.2 3D defect structures via filling of inverse opals and two photon lithography

A polymer opal structure was infiltrated with ORMOCER. In Fig. 10 we can see the resulting replica structure, which is obtained after dissolution of the polymer matrix. The SEM picture of the cut sample (figure 10 right side) shows especially that the replica is well and perfectly filled in the depths.

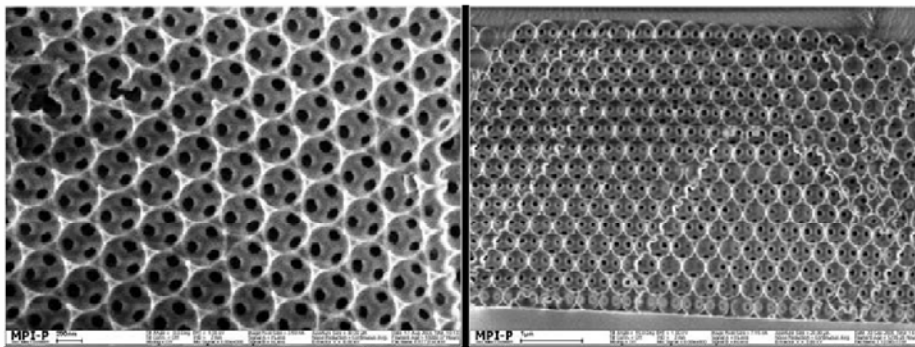


Figure 10: SEM picture of a replica made of ORMOCER top view (left side), side view of a cut sample (right side).

Fig. 11 shows the corresponding optical spectra. The red curve shows the Bragg peak of the host polymer opal, the green curve the Bragg peak of the resulting ORMOCER replica. The diameter of the used P<sub>t</sub>BMA beads is around 300 nm, as can be seen from the hole size of the replica (Fig. 10) and fits well to the Bragg peak at 660 nm. The Bragg peak of the inverse opal is shifted to 540 nm, the reason for this phenomenon is the different volume fraction in an opal (74 %) and its replica (26 %). The refractive indices of P<sub>t</sub>BMA and ORMOCER are nearly identical (around 1.5), but the effective refractive index of the hole structure is for these materials much lower in the inverse opal. From the Bragg peak of the replica the filling factor can be calculated, it is especially noteworthy that it is nearly 100%, what corresponds to the good filling in the depths of figure 10. This happens because the fluid monomer gets filled into the opal, where it is polymerized.

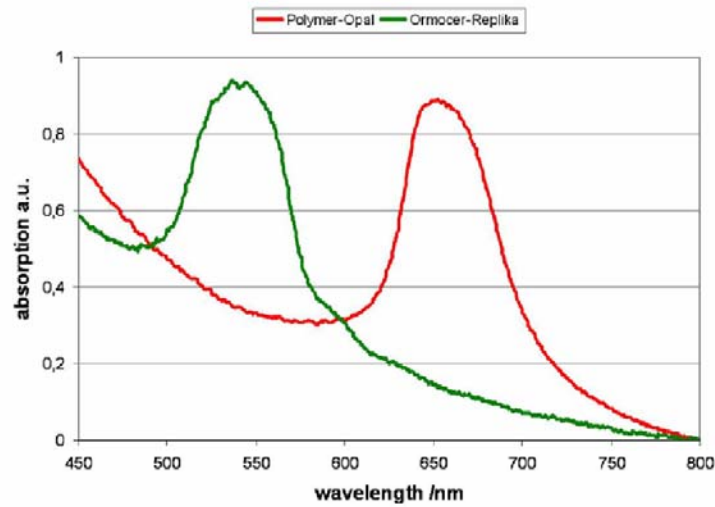


Figure 11: Absorption measurement showing the band gaps of a polymer opal and the respective ORMOCER replica

Structures with two photon lithography were fabricated according to Fig. 6. A crucial point in two photon lithography is to detect the fabricated structures, especially when they are embedded in a matrix as in our case. So as a proof of principal we started with structures in the top layer and on top of the replica. That way the fluorescence of the defect structures can be observed very easily under a fluorescence microscope (Fig. 12 left side) and they can also be seen with a SEM (Fig. 12 right side). The structures that can be observed in figure 12 consists of 6 squares, a single square covers an area of  $2\ \mu\text{m} * 2\ \mu\text{m}$ .

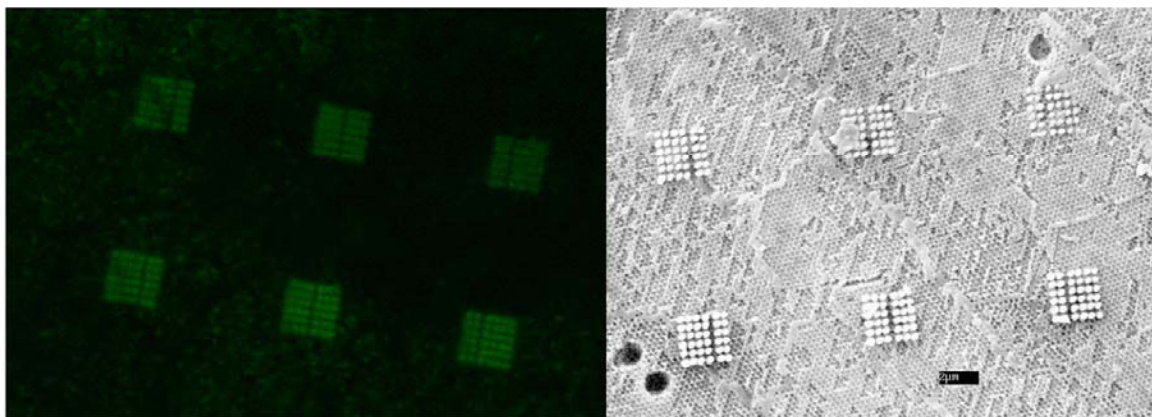


Figure 12: Fluorescent defect structures in a replica structure, under a fluorescence microscope (left side) and with a SEM (right side).

They consist of even smaller pillars. These small pillars are created during the exposure process by the focal point of the laser. The pillars have a diameter comparable to the lattice period of the replica (300 nm). To have a better impression of the surface morphology we looked at a single pillar in top view (Fig. 13 left side) and under a tilt angle of  $60^\circ$  (Fig. 13 right side). It can be seen that the structures have a height of about  $1\ \mu\text{m}$ .



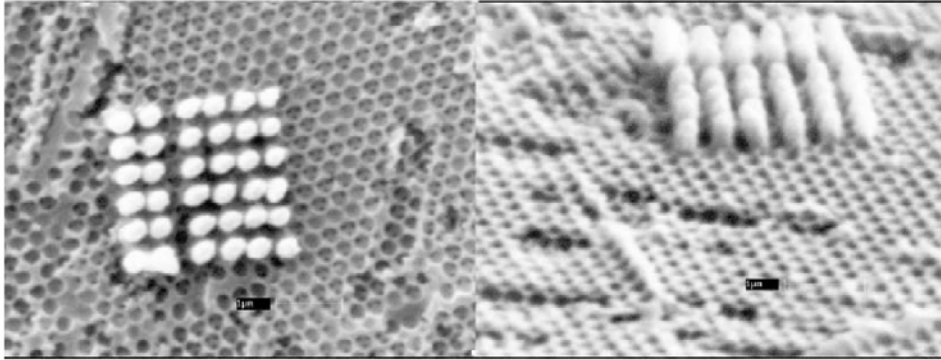


Figure 13: Fluorescent defect structures in a replica structure under a SEM, top view (left side) and side view with a tilt angle of  $60^\circ$  (right side).

In a second step structures were made at defined places inside the replica. The produced defect structures are a series of thin lines. This time the defects can be observed with an optical microscope. Using the transmitting light method the defects can be seen as dark lines, since we get an image of the whole sample (Fig. 14 right side). When the reflecting light method is used, we only see the surface of the sample and it is not possible to see the defects, because they are embedded in the replica (Fig. 14 left side).

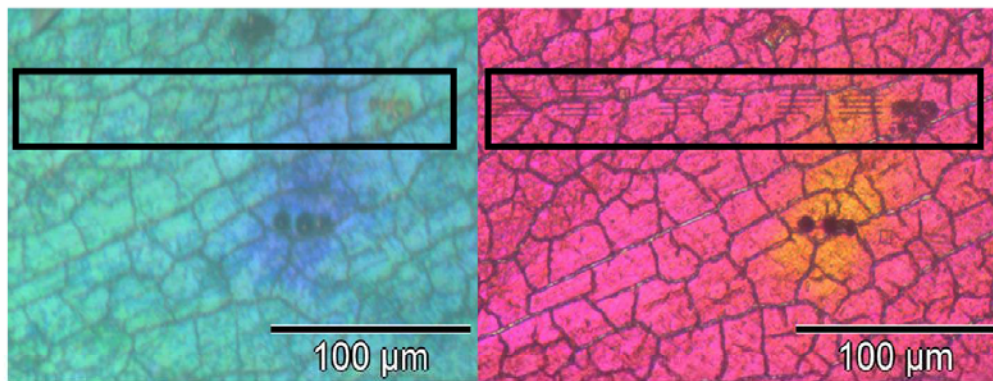


Figure 14: Optical microscope images showing embedded line defects in a replica structure, with reflected light the defects can not be detected (left side), with transmitted light the defects appear as thin dark lines (right side).

## 5. CONCLUSIONS

Two new methods were presented to fabricate three dimensional defects that are embedded in an opaline matrix. They both use the advantage of colloidal self assembly to form large scale periodic structures. The introduction of defects is in both cases a multistep process. A combination of both methods, such as photosensitive beads for two-photon-lithography would simplify the process a lot, because without the need of a multilayer build-up three dimensional defects can be produced directly in the depth of the opal. The requirement is that the light sensitive system can be excited by a two-photon-process and acid is produced in the focal point of the two-photon-laser. The PAG has its absorption maximum at a wavelength of 210 nm and cannot be excited by two photon lithography. This is why we chose the dye shown in Fig. 2 as a sensitizer. It is designed for two-photon processes and has a high two-photon cross-section.<sup>18</sup> This work is currently under investigation, but some preliminary tests showed promising results.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors of this paper would like to thank the DFG (Priority program: Photonic crystals) and the EU (PHAT) for financial support. We also thank G. Glaser from the MPI for Polymer Research in Mainz for SEM measurements, the Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC in Würzburg for the supply of ORMOCER, the use of the facilities of the Cornell Nanobiotechnology Center, partial support from the Cornell Center for Materials Research, H. Detert for the synthesis of the dye and L. Steidl for the synthesis of the initiator.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- <sup>2</sup> S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
- <sup>3</sup> Y.A. Vlasov, X.Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris, *Nature (London)* **414**, 289 (2001).
- <sup>4</sup> S. Park, B. Gates, Y.N. Xia, *Adv. Mater.* **11**, 462 (1999).
- <sup>5</sup> P. Ferrand, M. Egen, R. Zentel, J. Seekamp, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5289 (2003).
- <sup>6</sup> M. Egen, R. Voss, B. Griesebock, R. Zentel, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.* **15**, 3786 (2003).
- <sup>7</sup> F. Fleischhaker, A.C. Arsenaault, V. Kitaev, F.C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9318 (2005).
- <sup>8</sup> R.D. Pradhan, I.I. Tarhan, G.H. Watson, *Phys. Rev. B* **54** 13721 (1996)
- <sup>9</sup> Y. Jun, C.A. Leatherdale, D.J. Norris, *Adv. Mater.* **17**, 1908 (2005).
- <sup>10</sup> Q. Yan, Z. Zhou, X.S. Zhao, S.J. Chua, *Adv. Mater.* **17**, 1917 (2005).
- <sup>11</sup> B. Lange, R. Zentel, C. Ober, S. Marder, *Chem. Mater.* **16** 5286 (2004).
- <sup>12</sup> T. Yu, C.K. Ober, S.M. Kuebler, W. Zhou, S.R. Marder, J.W. Perry, *Adv. Mater.* **15**, 517 (2003)
- <sup>13</sup> J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B.N. Cichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schluz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, *Optics Lett.* **28**, 301 (2003)
- <sup>14</sup> D.S. Soane, Z. Martynenko, *Polymers in Microelectronics -Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- <sup>15</sup> L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden, *Introduction to Microlithography, 2nd ed.*, Am. Chem. Soc., Washington, 1994.
- <sup>16</sup> M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **14**, 2176 (2002).
- <sup>17</sup> K. Ogino, J. Chen, C.K. Ober, *Chem. Mater.* **10**, 3833 (1998).
- <sup>18</sup> M. Rumi, J.E. Ehrlich, A.A. Heikal, J.W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T.C. Parker, H. Roedel, S. Thayumanavan, S.R. Marder, D. Beljonne, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9500 (2000).

## 8.4 Creating defined 3D defects inside an opalineOrmocer<sup>®</sup> matrix with two-photon lithography

B. Lange, R. Zentel, S. J. Jhaveri, L. Steidl, R. Ayothi, C. K. Ober

*Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, 922-926.

### 8.4.1 Zusammenfassung der Publikation

Diese Publikation beschreibt die Herstellung von 3D Defekten in einer photonischen Kristallmatrix. Die verwendete Matrix ist eine silikatbasierte Ormocer-Opalreplika, diese eignet sich durch ihre hohe mechanische Robustheit als auch durch ihre thermische und chemische Stabilität für mehrstufige Prozesse. Der hier angewandte Mehrstufenprozess kombiniert die Vorteile von kolloidaler Selbstorganisation zur Herstellung der großflächigen periodischen Matrix und von Zwei-Photonen-Lithographie zur Erzeugung gezielter Defekte mit hoher Auflösung und Genauigkeit. Mit einer Auflösung von bis zu 0,3  $\mu\text{m}$  ist die Größe der Defekte in der gleichen Größenordnung wie die Gitterperiode.

Die Ormocer-Matrix wird hierbei mit einem Photolack gefüllt, der aus einem Monomer, einem Zwei-Photonen-Initiator und einem Fluoreszenzfarbstoff besteht. Dieses System kann mit Zwei-Photonen-Lithographie polymerisiert werden. Dadurch lassen sich Defekte erzeugen, die aus einem fluoreszierenden Polymer bestehen. Das unpolymerisierte Monomer kann mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

Die Wellenlänge der Fluoreszenz der Defekte und die photonische Bandlücke der Ormocer-Matrix können über die Gitterperiode der Replika aufeinander abgestimmt werden. Dadurch ist dieses System in der Lage, Licht „einzufangen“ und kann für Untersuchungen zur Ausbreitung von emittiertem Licht in einem 3D photonischen Kristall verwendet werden. Diese Eigenschaft öffnet die Tür für verschiedene optische Anwendungen.

## 8.4.2 Publikation

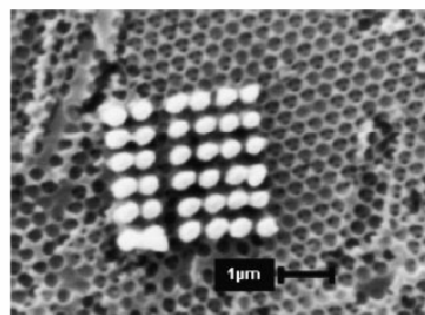
Macromolecular  
Rapid Communications

Communication

## Creating Defined 3-D Defects Inside an Opaline Ormocer<sup>®</sup> Matrix with Two-Photon Lithography

Birger Lange, Shalin J. Jhaveri, Lorenz Steidl, Ramakrishnan Ayothi,  
Christopher K. Ober, Rudolf Zentel\*

The creation of defined structures inside a synthetic opal is a key step toward applications in optics, where control of the propagation of light inside a photonic crystal is necessary. In a previous paper, we described the nanostructuring of Ormocer<sup>®</sup> to form inverse opals (Lange et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1746). Here, we report an application for this robust replica process in which defects can be directly produced within the PC by two-photon lithography. The holes of an inverse opal structure are first filled with a resin of similar refractive index. In this transparent material, polymerization can be initiated at defined places via two-photon lithography. After removal of the unpolymerized resin, buried fluorescent defects of dimensions comparable to the repeating units of the replica are found. The wavelength of their emission can be adjusted to the band gap of the replica.



### Introduction

The unique ability of photonic crystals (PCs) to manipulate the transmission of light may lead to potential applications ranging from simple optical switches to an optical computer.<sup>[1]</sup> Opals are naturally occurring 3-D PCs: their microstructure consists of silica spheres about

150 nm–300 nm in diameter, which are tightly packed into repeating hexagonal or cubic arrangements.<sup>[2]</sup> Synthetic opals use this same pattern, although they can be made from different materials. A type of PC in which the spheres consist of air and the interstices of other material is called an inverse opal.<sup>[3]</sup>

Researchers are learning how to build PCs with better optical abilities by methods that include designing and fabricating deviations (called defects, although they are desirable) from the regular PC pattern. Incorporation of defined defects is crucial for the potential use of PCs. The flow of photons in PCs is analogous to the flow of electrons in semiconductors. In the same way that local doping in semiconductors is the precondition for the creation of diodes, the controlled incorporation of defects is the precondition for the localization and guiding of photons in

B. Lange, L. Steidl, R. Zentel  
Institute of Organic Chemistry, Department of Chemistry and  
Pharmacy, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz,  
Germany  
Fax: (+49) 6131 3924778; E-mail: zentel@uni-mainz.de  
S. J. Jhaveri, L. Steidl, R. Ayothi, C. K. Ober  
Department of Materials Science and Engineering,  
Cornell University, Ithaca, NY 14853-1501, USA

PCs. The appearance of two recent review articles<sup>[4,5]</sup> details the efforts being taken in this direction.

Great strides have been made in the controlled incorporation of defects within 3-D PCs, extending their functionality and viability for photonic band gap (PBG)-based applications. Generally, the ease with which defects can be introduced depends on the technique used for the preparation of PCs. It is easier if the fabrication routes are holographic lithography,<sup>[6]</sup> controlled etching,<sup>[7,8]</sup> or two-photon writing,<sup>[9]</sup> which rely on an artificial, often multistep, build-up of a PC. With these materials it is, however, difficult to prepare large-scale opals and the costs for fabrication are rather high.

Large-scale opals can be easily made by self-assembly of monodisperse colloids. In this case, the incorporation of defects is more difficult. To date, most defect structures are simple and there is only limited optical characterization. The development of reproducible techniques to mass produce high-quality 3-D PCs containing controlled defects will open the door to a new era where microphotonic devices will be combined with, or even replace current microelectronic devices.<sup>[4]</sup>

Here we focus on PCs from colloidal crystals (CCs), because self-assembly methods allow us to make large opals and inverse opals at low cost. Point defects<sup>[10,11]</sup> can be incorporated easily by co-crystallization of different colloids,<sup>[10]</sup> but the controlled addition of well-defined intrinsic defects is not compatible with the self-assembly process. The viability of CCs for many PBG-based applications relies on a compatible external-defect fabrication technique. Great progress has been made over the last five years in the development of novel processes for the incorporation of point,<sup>[11,12]</sup> linear,<sup>[13–17]</sup> planar,<sup>[18–22]</sup> and 3-D defects.<sup>[23–27]</sup> In order to create well-defined 3-D defects, a complicated multistep process is required if the modification is done, as usual, at the surface of the opal. In this case a second opal has afterwards to be grown above or around the opal.

The controlled incorporation of 3-D defects into the interior of an artificial opal requires methods to initiate 3-D resolved chemical reactions inside an opal like confocal microscopy<sup>[24]</sup> or more preferably two-photon lithography.<sup>[26]</sup> In this way, the large scale organization of monodisperse colloids can be combined with controlled defect generation.

In a previous paper, we described the fabrication of a replica which showed high optical quality in combination with high mechanical and thermal stability up to 350 °C.<sup>[28]</sup> Here we report the subsequent incorporation of embedded 3-D defects and the fabrication technique used for this issue is two-photon lithography.

Two-photon lithography, which is a technique based on two-photon photochemical processes, may be used to build complex 3-D structures. The advantage of this

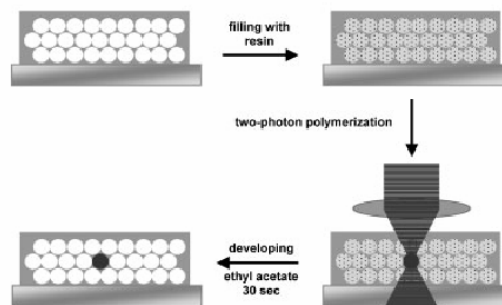


Figure 1. Scheme of the fabrication of an inverse opal with 3-D defects.

technique is that outside the focal point, the incident light is not absorbed by the reaction medium. By tightly focusing a femtosecond laser beam into the resin, the photochemical processes occur only in close proximity to the focal point, allowing the fabrication of a 3-D structure by directly writing 3-D patterns. This unique spatial confinement is due to the fact that the simultaneous absorption rate of two photons has a quadratic dependence on laser power intensity. Hence, two-photon absorption is confined to a focal volume of the order of the cube of the excitation wavelength.<sup>[29–31]</sup>

By taking advantage of these processes, defect structures can be fabricated directly inside the opal with control over all three dimensions using a two-photon sensitive photopolymerizable resin (see Figure 1).

## Experimental Part

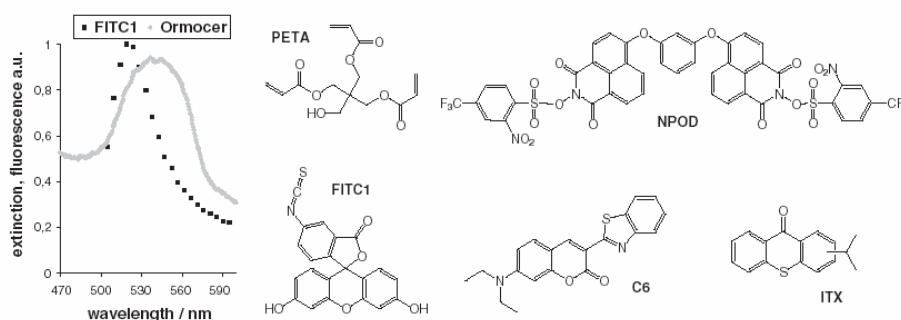
### Synthesis of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-Opal and Replication Process

The colloid particles from PMMA were synthesized by the method of surfactant free emulsion polymerization. They have a very narrow size distribution, with a polydispersity lower than 2%. This is an important prerequisite to obtain superior quality PCs. For replica formation, the interstitial spaces of opals were infiltrated with the solvent free Ormocer<sup>®</sup> oligomer, which can be photopolymerized. The opaline template (the host PMMA spheres) is removed by immersing the sample into THF.<sup>[28]</sup> To get a nice contrast with a fluorescence microscope, a second batch of Ormocer replica was produced, where Rhodamine B dissolved in acetone was added to the oligomer.

### Composition of Resins

Two kinds of resins were used during these experiments. The corresponding structures and UV-spectra are shown in Figure 2. **Resin I** contains 500 mg penta-erythritol-triacrylate (PETA) as





**Figure 2.** UV-spectra showing the overlap of the PBG of the Ormocer replica and the fluorescent dye FITC1. Monomer PETA, fluorescent dyes FITC1 and C6, and photo-initiators NPOD and ITX.

polymerizable monomer, 5 mg fluorescein isothiocyanate isomer 1 (FITC1) as a fluorescent dye (the dye was chosen, because we wanted to have the emission in the PBG of the PC, see Figure 2) and 5 mg of a two-photon initiator NPOD, which was synthesized at Cornell University and has a high two-photon absorption cross-section (results published elsewhere). **Resin II** contains 1 g Norland optical Adhesive 63 (NOA 63) as a polymerizable monomer, Coumarin 6 (C6) as a fluorescent dye and 20 mg of the commercial available two-photon initiator Isopropyl-9H-thioxanthen-9-one, mixture of 2- and 4-isomers (ITX). In both cases a small amount of acetone was used for better solubility. Since the resin and the Ormocer replica possess a similar refractive index ( $\approx 1.5$ ), the replica turns transparent after filling.

### Methods

For two-photon excitation, the films were exposed using an Olympus IX70 confocal laser scanning microscope with Lambda Physik titanium: sapphire laser operating mode-locked ( $\approx 80$  MHz,  $\approx 100$  fs) at a near-infrared wavelength of 780 nm. The samples were mounted on a computer-controlled 3-D translation stage. The focus of the beam was controlled by a motorized stage and mirrors. The femtosecond pulse was scanned through a  $40\times \approx 1.15$  NA water objective and focused in the interiors of the opal to define the 3-D patterns. Exposures were performed voxel by voxel with each voxel separated by  $0.533\ \mu\text{m}$  in the  $x,y$ -plane and  $0.3\text{--}0.6\ \mu\text{m}$  in the  $z$ -plane. Exposure times were 100 ms per voxel. The laser power was measured with a Spectra Physics 407A power meter and the percentage of the total power reaching the surface of the resin was controlled through COMOS software. After fabrication, the structures were developed with ethyl acetate for 30 s. Optical microscopy was performed with a Zeiss Jenapol SL 100-microscope.

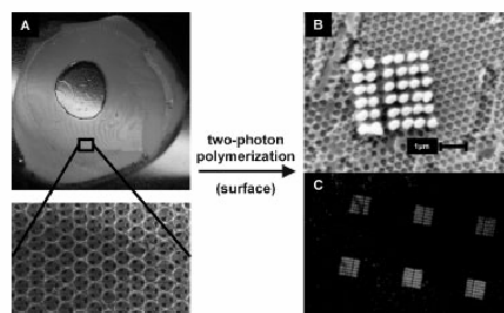
Each sample prepared for imaging was sputtered for 30 s with Au/Pd and examined through a LEICA 440 scanning electron microscope (SEM) at 15 kV and 1.0 nA.

The confocal images were taken on Leica SP2 laser scanning microscope. The excitation wavelength used was 458 nm (for C6) and the emission range was from 475 to 519 nm. The objective used was  $40\times$  with a NA of 0.85 (dry lens). Pixel size was

$220\ \text{nm} \times 220\ \text{nm}$ . Z-series was taken with a step size of 488.4 nm and in total 23 image planes were taken. Pinhole size was 1 airy disk.

### Results and Discussion

An Ormocer replica [see Figure 3(A)] was used as a host system for the fabrication of a 3-D PC with 3-D defects. The advantage of this replica is both mechanical and chemical (solvents) stability. Another advantage to pure inorganic replica materials is their low refractive index ( $\approx 1.5$ ). This is important, because an index matching between resin and host system is necessary during two-photon polymerization to permit focus by the two-photon laser inside the replica for excitation. If this is not done, problems occur due to strong scattering. The diameters of the PMMA beads used for the host opal and of the holes for the resulting replica are approximately 300 nm. The corresponding Bragg peaks are at 660 nm (opal) and 540 nm [replica; Figure 3(A)].



**Figure 3.** (A) Digital photograph of an Ormocer replica ( $2\ \text{cm}^2$ ) and an SEM image showing a magnification of the inverse opal structure. (B) SEM image of defects introduced on the surface of the replica with two-photon lithography. (C) Fluorescent defect structures on a replica structure, under a fluorescence microscope.

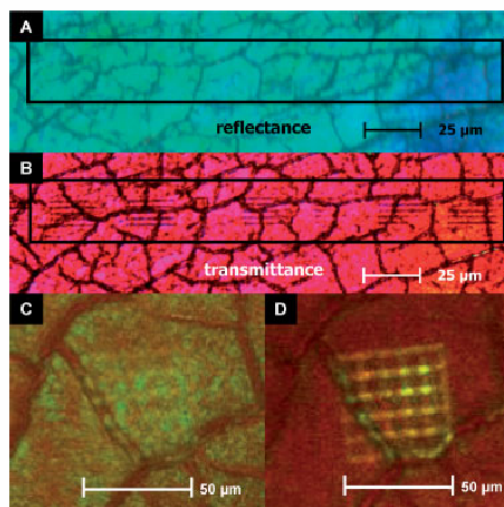
Our goal was to produce defined defects in this replica structure. The defects in our case consist of a polymer with embedded fluorescent dye molecules, so this procedure leads to two kinds of defects. One in the refractive index, since the air holes of the inverse opals are filled with the polymerized resin, which has almost the same refractive index as Ormocer. Second there is localized light emission at the defect sites due to the fluorescent dye.

Two kinds of resins were used during these experiments; they both contained the monomer (I: pentaerythritol-triacrylate, PETA; II: Norland optical Adhesive 63, NOA 63), a fluorescent dye (I: fluorescein isothiocyanate isomer I, FITC1; II: Coumarin 6, C6), and a photoinitiator (I: NPOD; II: Isopropyl-9H-thioxanthen-9-one, mixture of 2- and 4-isomers, ITX). The structures of these molecules can be seen in Figure 2. The replica structure was infiltrated with these resins and two-photon initiated polymerization allowed us to polymerize variable structures (points, lines, etc.) with a high resolution of the size of the repeating units (air spheres) of the replica. The unpolymerized monomer can afterwards be washed away with ethyl acetate. The development time is only 30 s and afterwards the unchanged replica structure with the produced embedded fluorescent structures is obtained (see Figure 1).

A crucial point in two-photon lithography is the detection of fabricated structures, especially when they are embedded in a matrix as in our case. So as a proof of principal, we started by fabricating structures in the upper layer and on top of the replica using **Resin I**. This way the fluorescence of the defect structures can be observed very easily under a fluorescence microscope and can also be imaged with an SEM (see Figure 3).

In Figure 3(A), a large (4 cm<sup>2</sup>) and high quality replica is shown; in the magnification we can see the inverse opal structure. The structures fabricated by two-photon polymerization consist of squares, whereby a single square covers an area of 6 μm<sup>2</sup> and has a height of about 1 μm. It consists of smaller pillars, which are created during the exposure process by a single laser pulse at the focal point of the laser. The pillars have a diameter comparable to the lattice period of the replica (300 nm). To get an impression of the surface morphology we looked at a single pillar in top view with SEM [see Figure 3(B)]. In the background is the inverse opal structure and in the middle we see the fabricated square, which nicely shows us the possible resolution of 300 nm. In Figure 3(C), we see the fluorescence of a larger area of our sample which shows us six squares, which show strong fluorescence.

In a second step, buried defect structures were made at defined places inside the replica with **Resin II**. The produced defect structures are a series of thin lines and a grid. This time the defects can be observed with an optical microscope or a confocal fluorescence microscope (see Figure 4).



**Figure 4.** Images showing embedded defects in a replica structure. (A and B) Optical microscope images of the same area: with reflected light (A) the defects cannot be detected, but with transmitted light (B) the defects appear as thin dark lines. (C and D) Confocal microscope images showing the fluorescence of the defects: when the focus is at the surface (C) the defect can hardly be seen and when the focus is inside the replica (D) the defect pattern can be seen clearly.

Using the optical microscope we can prove the existence of the embedded defects. In reflectance [see Figure 4(A)] we only see the surface morphology, which consists of single domains divided by cracks and the Bragg-reflection of the PC, which happens at 540 nm (blue-green). It is not possible to see the defects, because they are embedded in the replica. In transmittance, the defects appear as dark lines, since the light must cross the entire sample. The background still shows the domains and cracks, this time in a complementary color (magenta).

The defects can be detected directly with a confocal microscope, which allows us to focus inside the opal depths on various image planes. When focused on the surface [see Figure 4(C)], no fluorescence from the defects can be seen, due to the overlap of the PBG of the replica and the fluorescence of the dye. Only in the cracks above the defect is there noticeable fluorescence, since there the light is not filtered by the PBG effect. When we focus inside the replica [see Figure 4(D)], the fluorescence image reveals a grid-structure with a line width of about 0.5 μm. The individual voxels with dimensions comparable to the lattice period cannot be seen due to limited resolution with this set-up. The background shows a reddish fluorescence from Rhodamine B, which is incorporated into the Ormocer replica.



## Conclusion

A method to fabricate 3-D defects which are embedded in a PC matrix, was presented. As matrix, we used a silicate-basedOrmocer replica, which has high mechanical robustness as well as thermal and chemical stability. The used multistep process combines the advantage of colloidal self-assembly to form large scale periodic structures and the high resolution and accuracy of two-photon lithography to introduce defined defects. With resolutions down to 0.3  $\mu\text{m}$ , the defect size can be comparable to the lattice period. The defects are highly fluorescent as they are composed of a photo-polymerized resin. Since the fluorescence of the defects can be adjusted to the PBG of the photonic crystalline matrix, this system is capable of trapping light and can be utilized for studying the feedback effect of the PC on the emitted light. This opens the door to different optical applications.

**Acknowledgements:** The authors of this paper would like to thank the DFG (Priority program: Photonic crystals) and the EU (PHAT) for financial support. We also acknowledge the use of the facilities of the Cornell Nanobiotechnology Center, the Microscopy and Imaging facility at Cornell University and its facility manager Carol Bayles, as well as the partial support from the Cornell Center for Materials Research.

Received: December 13, 2006; Revised: January 25, 2007;  
Accepted: January 31, 2007; DOI: 10.1002/marc.200600879

**Keywords:** inverse opal; ormocer<sup>®</sup>; photonic crystal; photopolymers; refractive index; resins; two-photon lithography

- [1] J. D. Joannopoulos, R. D. Mead, J. N. Winn, "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light", Princeton University Press, 1995.
- [2] J. V. Sanders, *Nature* **1964**, *204*, 1151.
- [3] K. Busch, S. Lölkes, R. Wehrspohn, H. Föll, "Photonic Crystals – Advances in Design, Fabrication, and Characterization", Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [4] P. V. Braun, S. A. Rinne, F. Garcia-Santamaria, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2665.
- [5] A. C. Arsenault, F. Fleischhaker, G. von Freymann, V. Kitaev, H. Miguez, A. Mihi, N. Tetreault, E. Vekris, I. Manners, S. Aitchison, D. Perovic, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2779.
- [6] J. Scrimgeour, D. N. Sharp, C. F. Blanford, O. M. Roche, R. G. Denning, A. J. Turberfield, *Adv. Mater.* **2006**, *12*, 1557.
- [7] G. Mertens, R. B. Wehrspohn, H. S. Kitzerow, S. Matthias, C. Jarnois, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1108.
- [8] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan, *Science* **2000**, *289*, 604.
- [9] A. Blanco, K. Busch, M. Deubel, C. Enkrich, G. von Freymann, M. Hermatschweiler, W. Koch, S. Linden, D. C. Meisel, G. A. Ozin, S. Pereira, C. M. Soukoulis, N. Tetreault, M. Wegener, *Adv. Sol. Stat. Phys.* **2004**, *44*, 93.
- [10] R. D. Pradhan, I. I. Tarhan, G. H. Watson, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 13721.
- [11] Q. F. Yan, A. Chen, S. J. Chua, X. S. Zhao, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2849.
- [12] F. Jonsson, C. M. Sotomayor Torres, J. Seekamp, M. Schniederger, A. Tiedemann, J. Ye, R. Zentel, *Microelectron. Eng.* **2005**, *78*, 429.
- [13] P. Ferrand, M. Egen, R. Zentel, J. Seekamp, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5289.
- [14] B. H. Juarez, D. Golmayo, P. A. Postigo, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1732.
- [15] E. Vekris, V. Kitaev, G. von Freymann, D. D. Perovic, J. S. Aitchison, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1269.
- [16] Q. F. Yan, Z. C. Zhou, X. S. Zhao, S. J. Chua, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1917.
- [17] B. Lange, R. Zentel, C. K. Ober, S. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5286.
- [18] P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Middleman, V. L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389.
- [19] K. Wostyn, Y. X. Zhao, G. de Schaetzen, L. Helleman, N. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, *Langmuir* **2003**, *19*, 4465.
- [20] E. Palacios-Lidon, J. F. Galisteo-Lopez, B. H. Juarez, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 341.
- [21] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9318.
- [22] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2455.
- [23] W. M. Lee, S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 271.
- [24] Y. H. Jun, C. A. Leatherdale, D. J. Norris, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1908.
- [25] B. Lange, R. Zentel, C. K. Ober, *Poly. Prepr.* **2006**, *47*, 517.
- [26] S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1995.
- [27] S. A. Pruzinsky, F. Garcia-Santamaria, P. V. Braun, *PMSE Preprints* **2006**, *94*, 99.
- [28] B. Lange, J. Wagner, R. Zentel, *Macromol. Rap. Com.* **2006**, *27*, 1746.
- [29] T. Tanaka, H.-B. Sun, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 312.
- [30] D. Yang, S. J. Jhaveri, C. K. Ober, *MRS Bulletin* **2005**, *30*, 976.
- [31] W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, K. J. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder, *Science* **2002**, *296*, 1106.

## 8.5 Vorarbeiten zur direkten Strukturierung von Polymer-Opalen mit Zwei-Photonen-Lithographie

Die Verwendung von Zwei-Photonen-Lithographie ist zur Herstellung von Defekten in Opalen sehr reizvoll, einmal durch die hohe Auflösung bis hin zu Strukturgrößen im Bereich der Gitterperiode und zum anderen durch die direkte Herstellung von Defekten in der Tiefe des Opals. In den bisher hergestellten Systemen wird der Opal aber immer nur als Matrix verwendet (siehe auch Kapitel 8.4). Der Defekt wird in ein nachträglich infiltrierte lichtempfindliches Material geschrieben. Durch die Verwendung eines auf Zwei-Photonen-Lithographie abgestimmten, lichtempfindlichen Materials zur Herstellung des Opals könnte der Prozess stark vereinfacht werden. In Abbildung 90 ist dieser vereinfachte Prozess schematisch dargestellt.

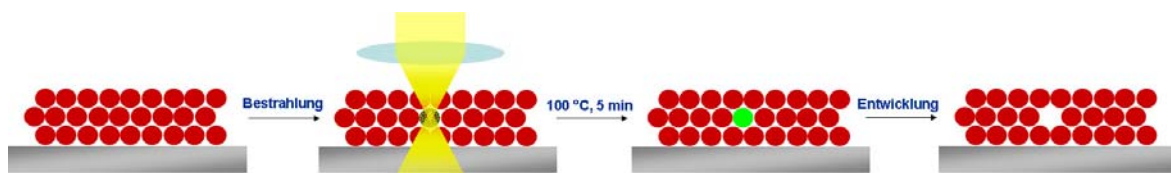


Abbildung 90: Schema für die direkte Erzeugung von Defekten in einen künstlichen Opal mittels Zwei-Photonen-Lithographie.

Der Prozess verläuft vom Prinzip her analog zur Photoprocessing von lichtempfindlichen Opalen mit UV-Lithographie (siehe Kapitel 8.1). Über einen Photosäuregenerator wird selektiv in den bestrahlten Gebieten Säure freigesetzt, wodurch nur dort eine säurekatalysierte Esterspaltung bei leichter Erhitzung stattfindet. Die bei der UV-Lithographie verwendeten Photosäuregeneratoren können allerdings nicht über Zwei-Photonen-Absorption angeregt werden. Doch kann man dieses System erweitern, indem man zusätzlich zum Photosäuregenerator einen sensibilisierenden Zwei-Photonen-Farbstoff in die Kugeln einbaut (siehe Kapitel 3.2.5). Das Problem besteht hierbei in der Übertragung der Anregung vom Farbstoff auf den Photosäuregenerator. Da vor Ort kein Zwei-Photonen-Lithographie-Setup vorhanden war, wurde die Übertragung durch selektive Anregung des Farbstoffes im UV-Bereich untersucht, die Effektivität der Übertragung wurde anhand der produzierten Säure gemessen. Die höchsten Säurekonzentrationen wurden für das in Abbildung 91 vorgestellte System aus PAG 1 und Farbstoff 1 gefunden. Sie war dabei sogar hoch genug, um eine säurekatalysierte Esterspaltung am Opal durchzuführen. Abbildung 91B zeigt einen Opal mit roter Reflexionsfarbe; bei der

Esterspaltung schrumpfen die Kolloide, und die Reflexionsfarbe des Opals verschiebt sich in den grünen Bereich. Bei der Bestrahlung der grünen Flächen wurden verschiedene Wellenlängen verwendet, so dass einmal PAG 1 und Farbstoff 1 angeregt wurden und einmal nur Farbstoff 1. Da es in beiden Fällen zu einer Esterspaltung kommt, muss eine Übertragung der Anregung von Farbstoff 1 auf PAG 1 stattfinden.

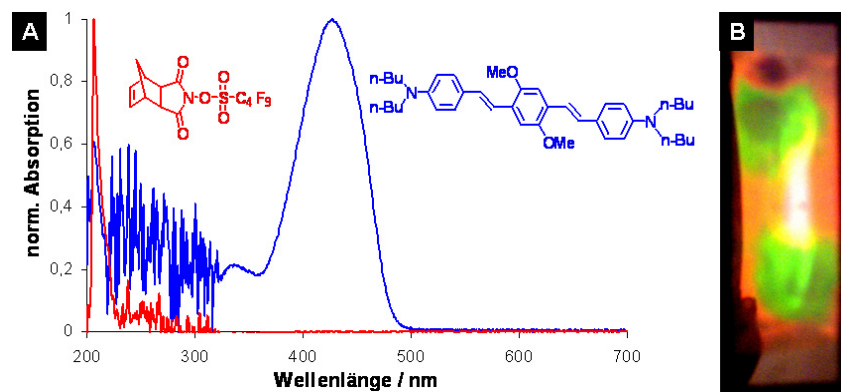


Abbildung 91: A) Strukturformeln und Absorptionsspektren von PAG 1 und Farbstoff 1; B) Photographie eines Opals mit zwei grünen Bereichen, in denen eine Esterspaltung stattgefunden hat, was eine Anregungsübertragung von Farbstoff 1 auf PAG 1 belegt.

Alternativ können speziell hergestellte Photosäuregeneratoren verwendet werden (siehe Abbildung 92A). Diese Moleküle kombinieren einen Teil, der als Säure abgespalten werden kann, und einen Teil, der über Zwei-Photonen-Absorption angeregt werden kann. Sie wurden für diese Anwendung von Lorenz Steidl an der Cornell University in Ithaca (USA) synthetisiert und erfolgreich für die Initiierung von Zwei-Photonen-Polymerisationen eingesetzt (siehe Abbildung 92B). Für den Einbau in monodisperse Kolloide war es auch wichtig, dass die Struktur nicht ionisch war, was die Auswahl für den Säureteil stark einschränkte.

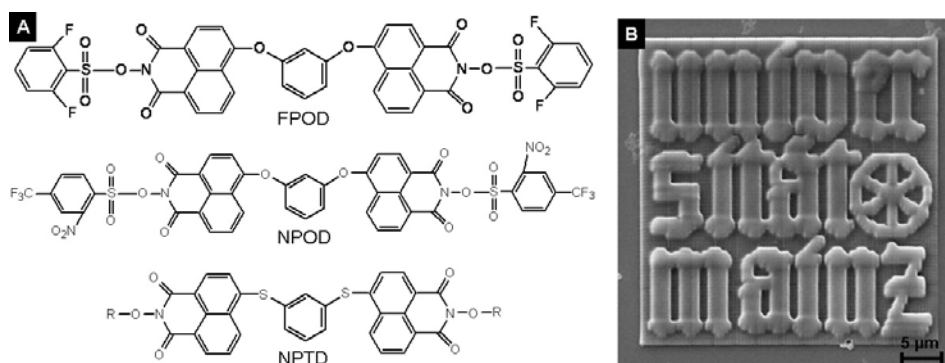


Abbildung 92: A) Strukturen von Photosäuregeneratoren die von Lorenz Steidl für Zwei-Photonen-Lithographie hergestellt wurden; B) SEM-Bild einer mit NPOD initiierte Zwei-Photonen-Polymerisation des Logos der Universität Mainz (Aufnahme von Lorenz Steidl).

Die beiden vorgestellten Systeme wurden in monodisperse Kolloide integriert, die zu künstlichen Opalen kristallisiert wurden. Doch gelang es nicht, mittels der Zwei-Photonen-Lithographie eine säurekatalysierte Esterspaltung zu initiieren. Die Bestrahlung erfolgte mit Licht einer Wellenlänge von 780 nm und einer Leistung von 5 bis 50 mW. Die Bestrahlungszeit wurde zwischen 40 und 300 Zyklen variiert. Dabei wurden verschiedene Phänomene beobachtet, wie in Abbildung 93 dargestellt. Bei hoher Leistung und langer Belichtungszeit konnten Strukturen in den Opal geschrieben werden, doch geschah dies immer über die komplette Dicke des Opals. Der Mechanismus zur Erzeugung der Defekte lässt sich dabei nicht über chemische Prozesse erklären, da die Defekte direkt durch den Laser verursacht wurden. Bei hoher Leistung, aber kurzer Bestrahlungszeit nahm die Fluoreszenz in den bestrahlten Gebieten stark zu. Bei niedriger Leistung und langer Bestrahlungszeit konnte ein Ausbleichen des Farbstoffes beobachtet werden. Die Ausbleichung konnte auch selektiv in der Tiefe des Opals erreicht werden. In beiden Fällen war nach Erhitzen und Entwickeln eine Strukturierung des Opals nicht möglich.

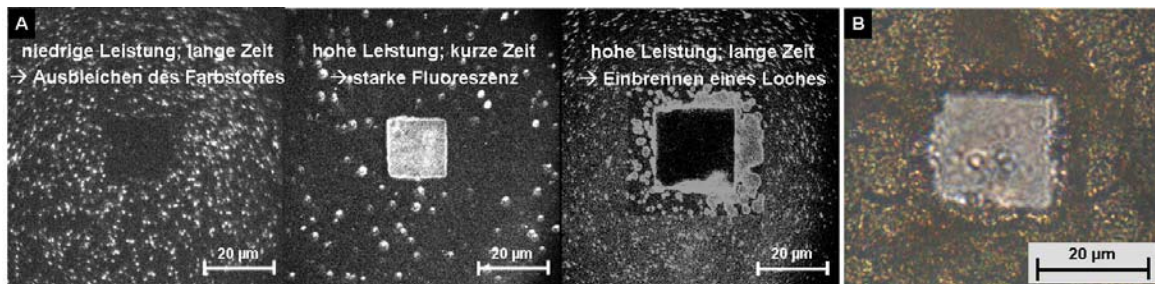


Abbildung 93: A) Aufnahmen eines konfokalen Mikroskops, die die Änderung der Fluoreszenz im bestrahlten Bereich für unterschiedliche Bestrahlungen zeigt; B) Aufnahme eines optischen Mikroskops, die eine mit hoher Leistung und langer Bestrahlungszeit erzeugte Struktur in einem Polymer-Opal zeigt.

Ein mögliches Problem könnte sein, dass die Effizienz der Säureherstellung für Zwei-Photonen-Prozesse wesentlich geringer ist als für UV-Prozesse. Um eine Esterspaltung bei 100 °C durchführen zu können, muss eine gewisse Konzentration an Säure vorhanden sein; ist dies nicht der Fall, erfolgt keine chemische Umwandlung. Die gleichen Probleme traten auch anfangs bei der UV-Bestrahlung auf und konnten durch eine höhere Konzentration an Photosäuregenerator behoben werden.

An einer weiteren Erhöhung der Photosäuregeneratorkonzentration wird gearbeitet. Mögliche Ansätze liefern Photosäuregeneratoren, die in die Polymerstruktur einpolymerisiert werden können, wie z. B. VSI (siehe Kapitel 3.2.3.2). Eine weitere Möglichkeit ist die Anbindung von aminofunktionalisierten Photosäuregeneratoren an

funktionale Reaktivesteropale (siehe Kapitel 6). Zusätzlich zur Erhöhung des Photosäuregeneratorgehaltes kann die Sensibilität des Esters erhöht werden, so dass er leichter gespalten werden kann. Es wurden schon zwei sensiblere Systeme als *PtBMA* hergestellt. In Abbildung 94 sieht man TGA-Spektren, die zeigen, dass die nötige Temperatur für die Esterspaltung von ca. 250 °C auf ca. 150 °C abgesenkt werden kann. Kurve 1 zeigt die Abhängigkeit der Masse von der Temperatur für die bisher verwendeten *PtBMA*-Opale.

Kurve 2 zeigt den Verlauf für ein Copolymer aus *PtBMA* und Polymethacrylsäure (PMA), wobei der PMA-Anteil nur wenige Prozent beträgt. Da in der SFEP Copolymere aus *PtBMA* und PMA keine monodispersen Kolloide formen, wurde der PMA-Anteil erst nachträglich eingebracht. Setzt man Reaktivesteropale (siehe Kapitel 6) mit KOH um, so wird der Ester abgespalten, und man erhält PMA. Über die Kontrolle von Reaktivesterkonzentration, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur lässt sich der Gehalt an PMA einstellen. Da PMA eine Säure ist, verläuft die Esterspaltung des *PtBMA* schon bei niedrigeren Temperaturen. Es muss also weniger Säure von den Photosäuregeneratoren produziert werden, um die Reaktion selektiv nach der Bestrahlung bei 100 °C stattfinden zu lassen.

Kurve 3 zeigt den Verlauf für ein Copolymer aus *PtBMA* und MAMA. Wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben, findet die Esterspaltung von MAMA schon bei Temperaturen unter 100 °C statt. Durch die Bildung eines Copolymers mit *PtBMA* kann die Temperatur in einen leichter handhabbaren Bereich angehoben werden.

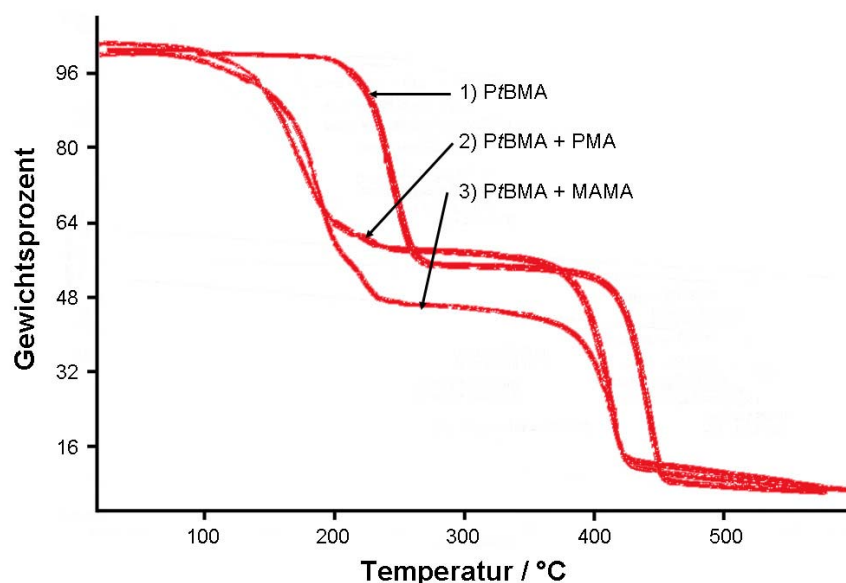


Abbildung 94: TGA-Kurven, die für drei verschiedene Systeme die nötigen Temperaturen für die Esterspaltung zeigen.



Diese neuen Systeme wurden noch nicht für Strukturierungsversuche mit Zwei-Photonen-Lithographie eingesetzt, doch konnten an einem Opal aus PtBMA-MAMA-Kolloiden erfolgreich Strukturierungen mit UV-Lithographie durchgeführt werden (siehe Abbildung 95).

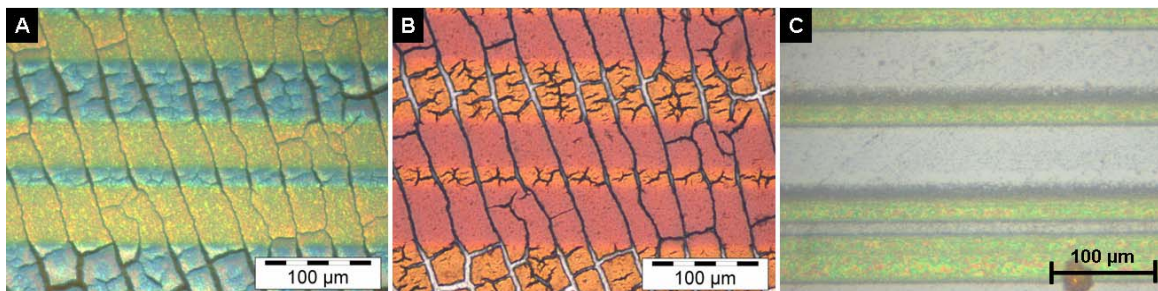


Abbildung 95: Aufnahmen von Defekten in Opalen aus PtBMA-MAMA-Kolloiden mit einem optischen Mikroskop: A) Auflichtaufnahme nach UV-Bestrahlung, aber vor der Entwicklung; B) Durchlichtaufnahme nach UV-Bestrahlung, aber vor der Entwicklung; C) Auflichtaufnahme nach UV-Bestrahlung und nach Entwicklung.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation für diese Arbeit war die Vision von „Photonic Micropolis“. Die vorgestellten Ergebnisse tragen zur Realisierung der Bestandteile eines solchen optischen Bauteils bei, die auf künstlichen Opalen basieren. Im Folgenden werden die wichtigsten Resultate zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche Fortführungen der Experimente gegeben.

Grundvoraussetzung für die Kristallisation von Opalen ist die Herstellung von monodispersen Kolloiden. In dieser Arbeit wurde eine Reihe von funktionalen monodispersen Kolloiden synthetisiert. Parameter wie Kugeldurchmesser und Konzentration der funktionalen Gruppen können über die Polymerisationsbedingungen der SFEP eingestellt werden. Dabei wurden verschiedene Varianten der SFEP verwendet, wie Homopolymerisation, Copolymerisation, Polymerisation zu Kern-Schale-Kolloiden, Polymerisation mit Fremdstoffen und die RAFT-SFEP. Zur Kristallisation der wässrigen Kolloiddispersionen wurden verschiedene Methoden verwendet, vom einfachen Aufpipettieren über Rakeln und Sprühen bis hin zur Ziehmaschine. Die Charakterisierung erfolgte mittels Spektroskopie (NMR, UV/VIS, IR, NIR), Mikroskopie (SEM, TEM, optisches Mikroskop, konfokales Mikroskop) und Polymer-Analysen (GPC, TGA).

Die hergestellten Kolloide bieten die Grundlage für eine Reihe von Anwendungen. So können über das Aufsprühen von hochkonzentrierten Kolloiddispersionen Effektpigmente erzeugt werden. In dieser Arbeit wurde die Verwendung als Effekttinten für Tintenstrahldrucker durch passende Zusatzstoffe und Kristallisation auf Papier untersucht. Der Prozess ist hierbei kompatibel für gängige Lösungsmittel und Farbstoffe, hochwertige Opale konnten nach einer Trocknungszeit von ca. einer Minute auf verschiedenen Papiersorten erzeugt werden.

Im Rahmen eines EU-Projektes (PHAT) wurden auch monodisperse SiO<sub>2</sub>-Kolloide synthetisiert. Es gelang, Kolloide der gewünschten Größe von 700 nm herzustellen und mit Er(III) zu dotieren. Diese Kolloide sowie SiO<sub>2</sub>-Kolloide mit einem Durchmesser von 890 nm (für eine Bandlücke im IR-Bereich) und PMMA-Kolloide im Bereich von 200 bis 400 nm (für eine Bandlücke im VIS-Bereich) wurden selektiv auf strukturierten Substraten (Silizium bzw. SU-8) kristallisiert. Die Substrate waren dabei so konstruiert, dass Licht

über Wellenleiter in die Opalstruktur eingekoppelt werden kann und 2D photonische Kristalle in den Opal integriert werden können.

Eine Vielzahl von chemischen Modifikationen erlaubt die Herstellung von funktionalen Kern-Schale-Kolloiden mit einer hohen Konzentration an funktionalen Einheiten in der Schale. Es wurden Kolloide mit einer Glycidylmethacrylat-Schale synthetisiert; die Epoxid-Gruppen lassen sich dabei thermisch vernetzen, was die Bildung von makroskopischen Netzwerken erlaubt und die Stabilität der Opale stark erhöht. Durch diesen Stabilisierungseffekt eröffnen sich neue Anwendungen für diese Opale, sowohl in der Einbringung von Defekten als auch in der Verwendung als Effektpigmente. Auch Reaktivester können zum Aufbau einer funktionalen Schale verwendet werden. Sie ermöglichen eine einfache Oberflächenmodifikation der Kolloide. Hier wurde die Erzeugung von Goldpartikeln über die Oberflächenmodifizierung mit Silicatein durchgeführt.

Für die Replizierung der Opale wurden verschiedene Materialien verwendet. Anorganische inverse Opale weisen Vorteile in der Temperaturstabilität, in der Leitfähigkeit, im Brechungsindexkontrast und in der Lösungsmittelresistenz auf. Hier wurden Opalreplika aus  $\text{TiO}_2$  über ein Sol-Gel-Verfahren und aus  $\text{ZnO}$  über chemische Dampfabscheidung hergestellt. Des Weiteren wurden inverse Opale aus anorganisch-organischen Hybridmaterialien wie Ormocer und PMSSQ realisiert. Sie haben eine sehr hohe mechanische Stabilität und sind resistent gegen organische Lösungsmittel. Die Replika aus PMSSQ wurden mit einem RAFT-Agens funktionalisiert, so dass an der Oberfläche der Struktur kontrollierte Polymerisationen durchgeführt werden könnten.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Herstellung von gezielten Defekten in der Tiefe eines künstlichen Opals. Dazu wurden lichtempfindliche Opale hergestellt, die neben einer leicht spaltbaren Estergruppe ein lichtempfindliches System enthielten. Mit UV-Lithographie konnten 2D Defekte in die Opalstruktur eingeschrieben werden. Über einen Mehrschichtaufbau von lichtempfindlichen und lichtunempfindlichen Opalschichten konnten über diese Methode auch verborgene Defekte hergestellt werden. Da in den für die UV-Lithographie verwendeten Systemen keine Strukturen mit Zwei-Photonen-Lithographie direkt in der Tiefe des Opals erzeugt werden konnten, wurden Systeme mit erhöhter Abspaltungstendenz synthetisiert. Erste Vorversuche an diesen Systemen konnten

erfolgreich durchgeführt werden. Mit Zwei-Photonen-Lithographie wurden gezielt hochaufgelöste Defekte in einen Photolack geschrieben, der in einen inversen Opal infiltrierte wurde, so dass sich der resultierende Defekt im Innern der Opalstruktur befand.

Die Erzeugung von Defekten in Polymer-Opalen über chemische Reaktionen, die durch UV-Lithographie initiiert werden können, bietet eine elegante Möglichkeit großflächige kolloidale Selbstorganisation mit Standardstrukturierungsmethoden zu verknüpfen. Eine direkte Strukturierung lichtempfindlicher Opale mit Zwei-Photonen-Lithographie würde einen großen Fortschritt bedeuten. Es wäre möglich, mit wenigen Prozessschritten und relativ geringem Aufwand großflächige 3D photonische Kristalle mit komplexen und hochaufgelösten Defektstrukturen herzustellen. Doch bleibt die Frage, ob Opale – wegen ihrer Unvollkommenheit – im Bereich von fortgeschrittenen optischen Anwendungen mit 2D und holographisch erzeugten 3D photonischen Kristallen konkurrieren können.

Die Zukunft von künstlichen Opalen liegt wahrscheinlich in Gebieten, in denen keine perfekte Struktur nötig ist. Über Funktionalisierungen und Replizierung kann man den Opal für viele verschiedene Anwendungen und Anforderungen maßschneidern. Durch ihre attraktiven optischen Eigenschaften sind Opale z. B. ein viel versprechender Kandidat für neuartige Effektpigmente. Auch in den Bereichen Katalyse und Solarzellen bieten sich Einsatzmöglichkeiten für hochwertige fast perfekte Systeme.

## Lebenslauf

---

Name: Birger Lange  
Anschrift: Große Bleiche 11  
55116 Mainz  
Telefon: 06131-39-25468  
E-Mail: langeb@uni-mainz.de  
Geburtsdatum: 29.10.1979  
Geburtsort: Aachen  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

---

### Ausbildung

08/86 – 06/99 - Grundschule und Gymnasium in Rüsselsheim

#### **Allgemeine Hochschulreife**

10/99 – 08/04 - Studium der Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
- Auslandssemester an der Cornell University (Ithaca, USA) mit  
Forschungsprojekt am Department of Materials Science and  
Engineering in der Gruppe von Prof. Dr. C. K. Ober (08/02 – 03/03)  
- Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. R. Zentel am Institut für  
Organische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

#### **Diplom Chemiker**

seit 09/04 - Promotion in der Gruppe von Prof. Dr. R. Zentel am Institut für  
Organische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
- Forschungsaufenthalt an der Cornell University (Ithaca, USA) am  
Department of Materials Science and Engineering in der Gruppe von  
Prof. Dr. C. K. Ober (11/05 – 12/05)

#### **Promotion voraussichtlich im Mai 2007**