

**Kolloidale Organisation auf lithographisch
hergestellten Silanschichten:
Neue Möglichkeiten der Strukturbildung
auf Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Christian Krüger

geboren in Ingolstadt

Mainz 2001

Dekan: Prof. Dr. H. M.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.W. S.

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Z.

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1999 bis Dezember 2001 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung unter der Betreuung von Prof. Dr. H.W. S. angefertigt.

Für meine Eltern

&

Rita

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Molekulare Schichtsysteme auf Trägermaterialien.....	5
2.1.1	Grundlegendes zu Oberflächen	5
2.1.2	Molekülschichten	6
2.1.3	Mechanismus der Silanisierung von Oberflächen	7
2.2	Lithographische Strukturierung von Oberflächen.....	9
2.3	Wechselwirkungen zwischen Oberflächen	13
2.4	Synthese von Polymerdispersionen.....	17
2.4.1	Einführung.....	17
2.4.2	Emulsionspolymerisation	18
2.4.3	Mechanismus der Emulsionspolymerisation	21
2.5	Filmbildung von Latexschichten.....	22
2.6	Schädigung von Polymeren im Elektronenstrahl	25
3	Methoden der Charakterisierung.....	28
3.1	Gravimetrische Analyse von Emulsionspolymerisaten	28
3.2	Dynamische Lichtstreuung.....	28
3.1.1	Allgemeines zur Teilchengrößenbestimmung durch Lichtstreuung	28
3.1.2	Dynamische Lichtstreuung.....	29
3.3	Differentialkalorimetrie.....	32
3.4	Polyelektrolyttitration	33
3.5	Optische Mikroskopie	36
3.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	39
3.7	Rasterkraftmikroskopie	41
3.8	Kontaktwinkelgoniometrie.....	43
3.9	Ellipsometrie	44
4	Strukturierte Silanschichten auf Silicaoberflächen.....	48
4.1	Herstellung und Charakterisierung von unstrukturierten Silanschichten.....	48
4.1.1	Gasphasenabscheidung von HMDS	49
4.1.2	Gasphasenabscheidung von OTE	50
4.1.3	Flüssigphasenabscheidung von hydrophoben Silanen.....	51
4.1.4	Silanoberflächen mit funktionellen chemischen Gruppen.....	53
4.2	Lithographische Strukturierung von Silanschichten	57
4.2.1	Methode.....	57
4.2.2	Entwicklung von belichtetem Photolack	59

4.2.3	Herstellung von hydrophob-hydrophilen Substraten (OTE-SiOH)	60
4.2.4	Herstellung von geladenen strukturierten Substraten (OTE-NR ₄ ⁺)	62
4.2.5	Herstellung von aminofunktionalisierten strukturierten Substraten (HMDS-NH ₂)	63
4.3	Modellreaktionen an silaniserten Oberflächen	64
4.3.1	Modifizierung von oberflächenfixierten Carbonsäureestern zu Säureamiden	64
4.3.2	Carbodiimidkupplung von oberflächenfixierten Aminen zu Säureamiden	66
5	Synthese von Latexteilchen als Modellobjekte	67
5.1	Synthese von Latexteilchen mit kontrollierter Oberflächenladung	67
5.1.1	Problemstellung	67
5.1.2	Anionische PBMA-Latex	68
5.1.3	Anionische PnBA-Mikrogele	71
5.1.3.1	Synthese kleiner PnBA-Mikrogele	71
5.1.3.2	Synthese großer PnBA-Mikrogele	73
5.1.4	Schwach geladene PS-Mikrogele	74
5.2	Synthese von Latexteilchen mit unterschiedlichen Filmbildungseigenschaften	75
5.2.1	Problemstellung	75
5.2.2	PBMA-Teilchen mit verschiedenen Vernetzungsgraden	77
5.2.2.1	Latexteilchen mit 100% BMA (0% Vernetzungsgrad)	77
5.2.2.2	PBMA-Mikrogele mit 10% EGDMA (10% Vernetzungsgrad)	78
5.2.2.3	PBMA-Mikrogele mit 10% AMA (10% Vernetzungsgrad)	79
5.2.3	PnBA-Mikrogele	79
5.2.4	PMMA-Latices	80
5.3	Gezielte Größenherstellung durch kontrollierte Monomerzugabe	81
5.3.1	Modellvorstellung	81
5.3.2	Größenvorhersage für die 2. Polymerisationsstufe	82
5.3.3	Größenvorhersage für die 3. Polymerisationsstufe	84
5.3.4	Anwendungen des Modells auf die Synthese unterschiedlicher Latices	85
6.	Gezielte Organisation kolloidaler Modellobjekte auf strukturierte	
	Substrate	88
6.1	Methoden der Organisation auf Silanschichten	89
6.2	Physisorption von carboxylierten Latices auf OTE-NR ₄ ⁺ -Substraten	90
6.3	Physisorption von hydrophilen und hydrophoben Latices auf OTE-SiOH-Substraten	95
6.4	Kovalente Fixierung von Latexteilchen auf silaniserten Oberflächen	100
7	Gezielter Morphologieerhalt von Latices im Elektronenstrahl	103
7.1	LV-SEM an Polymerteilchen	103
7.2	Morphologieerhalt in Latices durch Vorbehandlung mit 0,2 keV-Elektronen	112
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	115
7.4	Vorschlag eines Modells	117
7.5	Potentielle Anwendungen der Methode zur Oberflächenstrukturierung	122

8	Experimenteller Teil	124
8.1	Substanzen.....	124
8.2	Herstellung von strukturierten und unstrukturierten Silanschichten.....	124
8.2.1	Reinigung der Träger	124
8.2.2	Herstellung und Charakterisierung von unstrukturierten Silanschichten	124
8.2.3	Strukturierung von Silanschichten mittels Photolithographie	130
8.2.4	Modellreaktionen an silanisierten Oberflächen.....	133
8.3	Synthese und Reinigung der Polymerdispersionen.....	135
8.3.1	Synthese der Dispersionen	135
8.3.2	Reinigung der Dispersionen	136
8.4	Organisation von kolloidalen Modellobjekten auf silanisierten Oberflächen.....	137
8.4.1	Physisorption von carboxylierten Latices auf OTE-NR ₄ ⁺ -Substraten	137
8.4.2	Physisorption von hydrophilen Latices auf OTE-SiOH-Substraten	137
8.4.3	Physisorption von hydrophoben Latices auf OTE-SiOH-Substraten	138
8.4.4	Chemisorption von carboxylierten Latices auf APTE-Substraten.....	138
8.5	Gezielter Morphologieerhalt von Latices im Elektronenstrahl.....	139
8.5.1	Direkte Bildaufnahme mit 0,2 keV oder 1 keV.....	139
8.5.2	1 keV-Bilder mit 0,2 keV-Vorbehandlung	140
8.5.3	1 keV-Bilder mit 0,2 keV-Vorbehandlung unter Variation der Bestrahlungsfläche	141
9	Zusammenfassung.....	142
10	Literaturverzeichnis.....	144
Anhang	154
Anhang A:	Verwendete Abkürzungen	154
Anhang B:	Parameter für die Elektronenbestrahlung im SEM	156
Anhang C:	Kenndaten der verwendeten Chemikalien	158
Anhang D:	Rezepturen zur Synthese der Polymerdispersionen.....	161
Anhang E:	Abschätzung der maximalen Belegungsdichte an Restemulgator	167

Danksagung

Lebenslauf

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge 1999-2001

1. Einleitung

Die Nanotechnologie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts [BMBF 97]. Sie beschäftigt sich mit Analyse-, Herstellungs- und Strukturierungstechniken im Nanometer-Maßstab bis hin zu Manipulationen im atomaren und molekularen Bereich. Die Strukturierung von Materialien im Mikro- und Nanometerbereich wurde in den letzten Jahrzehnten primär durch die zunehmende Integration elektronischer Bauteile vorangetrieben, welche hauptsächlich auf die fortschreitende Entwicklung von lithographischen Techniken zurückzuführen ist („top down“-Ansatz) [Service 96]. Im Nanobereich ist der technische Aufwand aber immens, um Qualität und Reproduzierbarkeit solcher Strukturen zu gewährleisten. Daher konzentriert sich in den letzten Jahren die Forschung auf diesem Gebiet auf die Suche nach Alternativen, wie beispielsweise dem „bottom up“-Ansatz. Hier ist die Natur das Vorbild, in welcher durch Selbstorganisation aus relativ kleinen und einfachen Bausteinen hochkomplexe Systeme wie beispielsweise die Tertiärstruktur von Proteinen oder die doppelhelicale Anordnung der DNA erhalten werden, welche zugleich eine hohe Funktionalität aufweisen [Sarihaya 95].

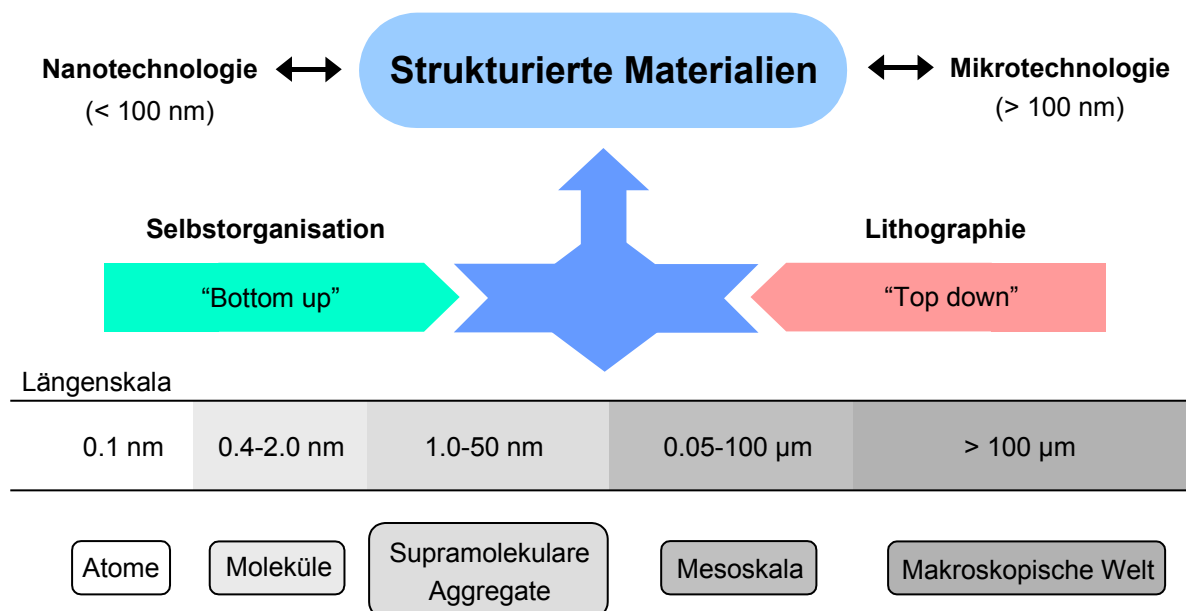


Abbildung 1-1: Strategien zur Herstellung von strukturierten Materialien

Kombiniert man das Prinzip der Selbstorganisation mit lithographischen Techniken, sollten hochkomplexe und strukturierte Systeme aus relativ einfachen, vorgefertigten Bauteilen zusammengesetzt werden können. Hierzu kann man sich ein Modellsystem, bestehend aus kleinen Objekten und einem makroskopischen, planaren Substrat, welches an der Oberfläche

lithographisch modifiziert wurde, vorstellen. Die Herstellung komplexerer Strukturen könnte durch gezielte Selbstorganisation dieser kleinen Objekte auf bestimmte Bereiche des lateral strukturierten Substrates erfolgen (s. Abbildung 1-2).

Für die Selbstorganisation müssen die Bauteile an ihren Oberflächen zueinander komplementäre Gruppen aufweisen (in Abbildung 1-2 A/A' bzw. B/B'), damit attraktive Wechselwirkungen zwischen den Objekten und Substrat auftreten können. Um die Wahl der Materialien möglichst flexibel zu gestalten, bietet sich die Oberflächenfunktionalisierung mit Molekülschichten, wie z.B. selbstorganisierenden Monoschichten („self-assembled monolayers“, SAM) an, um gezielt mit chemischen Gruppen die Materialoberfläche zu modifizieren. Dazu zählen Thiolschichten auf Gold oder Silanschichten auf Silicaoberflächen [Ulman 96]. Die laterale Strukturierung solcher funktionaler Monoschichten kann durch moderne Lithographiemethoden bis in die Nanometerdimension erreicht werden [Wallraff 99, Whitesides 99].

Als Modellobjekte eignen sich kolloidale Objekte hervorragend, da sie in einer großen Materialvielfalt kommerziell zur Verfügung stehen bzw. relativ einfach hergestellt werden können, meist eine isotrope Form besitzen und im dispergierten Zustand gut gehandhabt werden können [Xia 00].

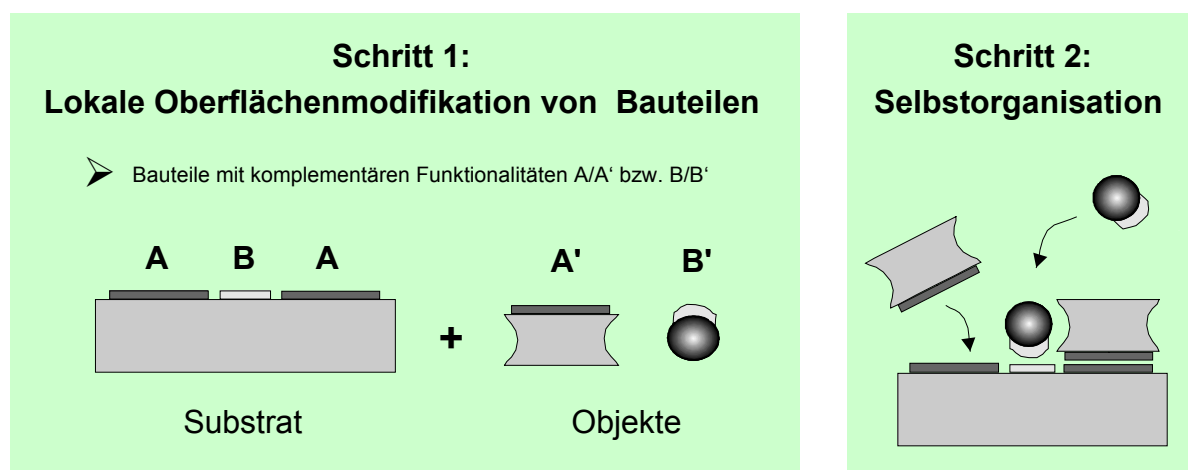


Abbildung 1-2: Herstellung von komplexen Strukturen durch Selbstorganisation von einfachen Bauteilen wie kleinen Objekten auf einem lateral strukturierten Substrat

Eine erfolgreiche Implementierung dieses Konzeptes würde eine Alternative zu bestehenden Herstellungsmethoden von mikro- und nanostrukturierten Oberflächen darstellen, welche technologisch hochinteressant sind. Solche Oberflächen werden heute zum Bau von elektromechanischen Geräten [Craighead 00], sowie im Bereich der Mikrofluidik [Ehrfeld

00], Chromatographie [Effenhauser 99], sowie Bio- und Chemosensorik [Spichiger-Keller 98] eingesetzt. Darüber hinaus zeigen strukturierte Oberflächen interessante Eigenschaften wie Superhydrophobizität [McCarthy 00-I], Selbstreinigung [Barthlott 97] und Antireflection [Hattori 01], welche als funktionelle Materialien für neue Beschichtungen geeignet wären. Selbst strukturierte Materialien mit optischen Bandlücken können heute im Forschungsmaßstab hergestellt werden [Mizeikis 01] und beispielsweise als Biosensoren zur Detektion von Glucose eingesetzt werden [Asher 98].

Die Organisation nanoskopischer Objekte auf planaren Oberflächen bezieht sich auf Teilchen in der Größenordnung von 1-100 nm [Xia 00]. In den 90-er Jahren wurde gezeigt, daß solche „Nanoobjekte“ wie Biopolymere, Polyelektrolyte sowie Metall- und Halbleiternanopartikel gezielt auf bestimmte Bereiche planarer Substrate angelagert werden können, deren Oberflächen lateral durch Molekülschichten strukturiert wurden [Ligler 92, Hammond 95, Calvert 95, Vossmeier 98]. Größere Teilchen wie mesoskopische Objekte (Dimension: 100 nm – 100 µm) sind im Vergleich zu Nanoobjekten nicht mehr molekular geprägt. Dies zeigt sich u.a. am geringeren Diffusionskoeffizient und kleineren Oberflächen-Volumen-Verhältnis, welche die gezielte Organisation auf planaren Substraten erschweren. Trotzdem konnten dies Whitesides et al. anhand modifizierter Goldscheiben (Größe ca. 10µm) und lateral strukturierter Thiolschichten realisieren [Whitesides 97]. Jedoch verhindert die störende Sedimentation der Goldteilchen eine systematische Studie über das Assemblierungsverhalten. Kleinere Teilchen wie mesoskopische Kolloide (Größenbereich: 100 bis 1000 nm) sind daher besser geeignet. Nach aktuellem Stand der Forschung können solche „Mesokolloide“ durch kovalente Fixierung (Chemisorption) und elektrostatische Anbindung (Physisorption) auf unstrukturierten Modellsubstraten adsorbiert werden [Tieke 01]. Dieses Konzept wurde in neuester Zeit in Richtung gezielter Organisation weiterentwickelt. Beispielsweise gelang dies Hammond et al. durch Anwendung von Polyelektrolyttemplaten, die jedoch relativ aufwendig aus Polyelektrolyten und mikrogestempelten Thiolschichten hergestellt werden [Hammond 00]. Auf Polyelektrolyte konnten dagegen andere Forschergruppen verzichten, welche Mesokolloide direkt auf lateral strukturierten Monoschichten aus Thiolen [Braun 00, Wiltzius 00] und Adsorbaten [Ichimura 00] anlagern konnten.

Thiolschichten auf Goldoberflächen haben in der Halbleiterforschung jedoch nur einen geringen Stellenwert, da die Oberflächen von Halbleitermaterialien wie Siliziumwafer mit Silanen durch Bildung von definierten Monoschichten ohne Metallisierung direkt modifiziert werden können [Ulman 96]. Gleichzeitig zeichnen sich Silane im Gegensatz zu Thiolen und Adsorbaten durch Bildung mechanisch stabiler Schichten aus. Von hohem technologischen

Interesse zur Strukturierung der Molekülschichten wäre auch die Integration von in der Nanotechnologie etablierten Techniken, wie beispielsweise die Photo- und Elektronenstrahl-lithographie. Diese Aspekte sollten als Basis für die Aufgabenstellung dieser Arbeit dienen, welche auf die Herstellung neuer Oberflächenstrukturen durch Selbstorganisation von kolloidalen Modellobjekten auf lateral vorstrukturierten Molekülschichten abzielt und das Studium des Adsorptionsprozesses in Abhängigkeit der Versuchsparameter umfaßt.

In einem ersten Schritt sollte die Funktionalisierung von Silicasubstraten mit speziellen Silanen realisiert werden. Für die laterale Strukturierung dieser Silanschichten sollten lithographische Standardtechniken implementiert werden, wobei die prinzipielle Anwendbarkeit im Nanobereich berücksichtigt werden sollte. In einem zweiten Schritt sollten für die Selbstorganisation maßgeschneiderte Modellobjekte organisiert oder hergestellt werden, die zu den Silanschichten komplementär geladene Oberflächenfunktionalitäten tragen. In einem dritten Schritt sollte dann der Aufbau einer Oberflächenstruktur mit Hilfe der Selbstorganisation von Modellobjekten auf den strukturierten Silanschichten realisiert werden. Im Rahmen der elektronenmikroskopischen Routinecharakterisierung von Polymerpartikeln konnte unter bestimmten Bedingungen eine Veränderung ihrer kugelförmigen Morphologie beobachtet werden. Daraus entwickelte sich ein Teilprojekt für diese Arbeit, das sich mit der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Polymeren im Elektronenstrahl beschäftigt und höhere Hierarchien der Strukturbildung auf Oberflächen in Kombination mit der gezielten Objektorganisation ermöglicht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Molekulare Schichtsysteme auf Trägermaterialien

2.1.1 Grundlegendes zu Oberflächen

Eine **Grenzfläche** ist eine Fläche, die zwei Phasen voneinander trennt. Ist eine der beiden Phasen gasförmig, oder handelt es sich um eine fest-flüssig Grenzschicht, so bezeichnet man dies als **Oberfläche** [Butt 98]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Materials an der Oberfläche eines Festkörpers unterscheiden sich teilweise stark von Innern (den Volumeneigenschaften). Ein Teilchen im Innern erfährt von allen Seiten die gleiche Kraft, die sogenannte attraktive Kohäsionskraft, die den Festkörper zusammenhält. An der Oberfläche wirkt die Kohäsionskraft nur von drei Seiten und dadurch wird dort ein Teilchen zum Inneren des Festkörpers gezogen. In Flüssigkeiten verkleinert sich daher die Oberfläche auf ein Minimum und bewirkt eine kugelförmige Tröpfchenbildung. Diese Eigenschaft läßt sich als **Oberflächenspannung** γ quantifizieren, welche sich aus dem Quotienten der Arbeit zur Oberflächenänderung W und der Oberflächenänderung ΔA selbst ergibt.

$$(2-1) \quad \text{Oberflächenspannung } \gamma = \frac{W}{\Delta A}.$$

Bei Festkörpern wird γ als **Oberflächenenergiedichte** oder **Oberflächenenergie** bezeichnet. Treten zwei unterschiedliche Körper in Kontakt (z.B. Flüssigkeit auf Festkörper, Festkörper auf Festkörper), so treten Adhäsionskräfte auf, die auf die Wechselwirkung zwischen den Körpern zurückzuführen ist. Man kann diese Wechselwirkung mit der **Grenzflächenspannung** bzw. **Grenzflächenenergie** γ_{12} definieren, die sich aus der Summe der Oberflächenenergien der beiden Körper im Vakuum (γ_1 und γ_2) abzüglich der Arbeit, um die beiden Körper in Kontakt zu bringen (W_{12}), ergibt.

$$(2-2) \quad \text{Grenzflächenenergie } \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12} \qquad \text{Einheit } [\gamma] = \text{Jm}^{-2} = \text{Nm}^{-1}$$

Die hohen Oberflächenenergien von Metallen und einigen Oxiden liegen zwischen ca. 1000 und 5000 mJ/m². Der große Unterschied zur Oberflächenenergie von niedermolekularen Verbindungen führt zur ihrer Adsorption auf frisch zubereiteten Metall- und Oxidoberflächen. Beobachtet werden kann dies beispielsweise in jedem Chemielabor, in welchem sich

organische Moleküle oder Wasser aus der Laborluft auf Gold- oder Silicaoberflächen abscheiden. Diese Tendenz zur Verringerung der Oberflächenenergie bildet die Grundlage für die Herstellung von Molekülschichten, welche im nächsten Kapitel behandelt wird.

2.1.2 Molekülschichten

Unter Molekülschichten werden im folgenden Schichtstrukturen verstanden, welche eine makroskopische Flächenausdehnung, aber nur eine Dicke in molekularen Dimensionen besitzen. Sie gehören zu den sogenannten „**Dünnen Schichten**“¹, welche heute eine große Bedeutung bei der Modifizierung von Oberflächen besitzen. Damit können die Eigenschaften von Festkörperoberflächen wie die chemische Resistenz, Reibung, Adhäsion, Benetzung, chemische Funktionalität, Abrasion und Biokompatibilität verändert werden [Wegner 91, Ulman 96].

Molekülschichten werden durch Adsorption von Molekülen auf Festkörperoberflächen aus der Gasphase oder Flüssigphase (s. Abbildung 2-1) hergestellt. Dabei kann es zur Ausbildung von physikalischen Bindungen (= **Physisorption**) oder kovalenten Bindungen (= **Chemisorption**) kommen. Die Herstellung von Molekülschichten durch **Selbstorganisation** ist ein Spezialfall der Adsorption, in welchem sich Moleküle auf Oberflächen in geordnete Überstrukturen zusammenlagern. Im Idealfall geschieht dies reversibel im thermodynamischen Gleichgewicht.

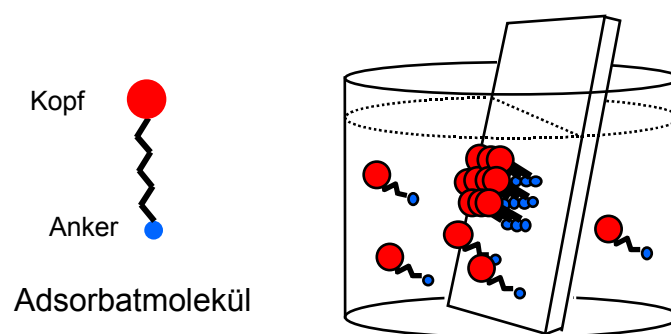


Abbildung 2-1: Herstellung einer Modellmonoschicht durch Abscheidung von Adsorbatmolekülen aus der Flüssigphase

¹ Zu den „Dünnen Schichten“ werden zusammenhängende Schichten mit einer Dicke von Moleküldurchmessern bis ca. 10 μm gezählt. Schichten mit größeren Abmessungen nennt man Filme [Römpf 97].

Der Träger wird einfach in die Lösung mit Adsorbatmolekülen eingetaucht.

Molekülschichten auf Edelmetalloberflächen (z.B. Gold) können durch Abscheidung von Molekülen mit Thiol- oder Disulfidfunktionen hergestellt werden. Oxidische Materialien wie Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Zinnoxid, Titanoxid und Nioboxid werden meist mit Carbonsäuren und Phosphonsäuren, Silicaoberflächen dagegen mit **Silanen** modifiziert [Gelest 00].

Der Aufbau eines typischen Adsorbatmoleküls ist am Beispiel von Silanen in Abbildung 2-2 gezeigt. Mittels von Ankern aus Chlorsilyl- oder Alkoxysilylgruppen wird das Molekül auf einer Trägeroberfläche fixiert. Die Kopfgruppe bestimmt hauptsächlich die Oberflächeneigenschaft der Molekülschicht. Sie kann aus einer Reihe von verschiedenen chemischen Funktionalitäten wie beispielsweise der Phenyl-, Epoxy-, Amino-, Ester- oder Ammoniumgruppe bestehen. Man bezeichnet dies auch als ω -Funktionalität des Silans. Ein Spacer aus meist mehreren Methylengruppen trennt die Kopf- von der Ankergruppe.

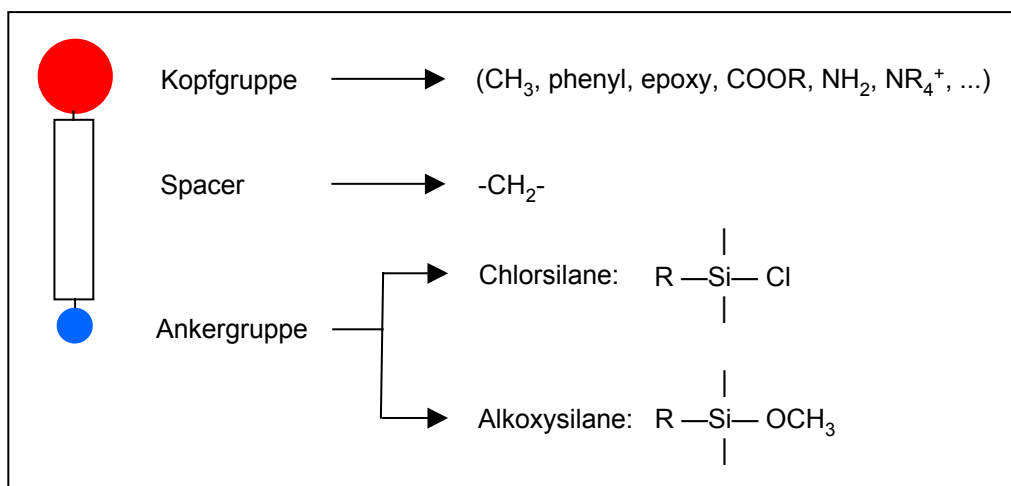


Abbildung 2-2: Struktur der Adsorbatmoleküle am Beispiel der Silane

2.1.3 Mechanismus der Silanisierung von Oberflächen

Die Abscheidung von Silanen auf SiO_2 -Oberflächen kann grob in drei Schritte unterteilt werden (s. Abbildung 2-3). Zunächst hydrolysieren die Silane in die entsprechende Silanole (1), welche sich auf die Oberfläche abscheiden (2). Physisorbierte Moleküle können anschließend kovalent an die Oberfläche fixiert werden (3). In der Realität laufen die drei Prozesse häufig parallel ab. Dies gilt insbesondere für die beliebten Silane mit di- oder

trifunktionalisierten Ankergruppen. Solche Verbindungen hydrolysieren zu Silandiolen bzw. -trien, die in Lösung zu polymeren Aggregaten (= Silicone) kondensieren können. Die monomeren Silanole scheiden sich in Konkurrenz zu diesen Kondensationsaggregaten auf die Oberfläche ab (s. Abbildung 2-3 2a/2b gegen 2c/2d). Letztere bewirken die Ausbildung von Schichten mit inhomogener Topographie. Je nach Bedingung sind die Silane durch H-Brücken- oder Kovalenzbindung mehr oder weniger stark an der Oberfläche fixiert. Für Silanschichten mit kovalent angebundenen Silanen kann die Bildung einer mechanisch stabilen Schicht erwartet werden. Für die Herstellung von flachen hochgeordneten Monoschichten ist es notwendig, die Kondensationsprozesse zu Siliconen und deren Abscheidung sowie die Chemisorptionsprozesse zu unterbinden, damit sich durch Oberflächendiffusion von physisorbierten Silane eine thermodynamisch stabile, hochgepackte Schicht bilden kann.

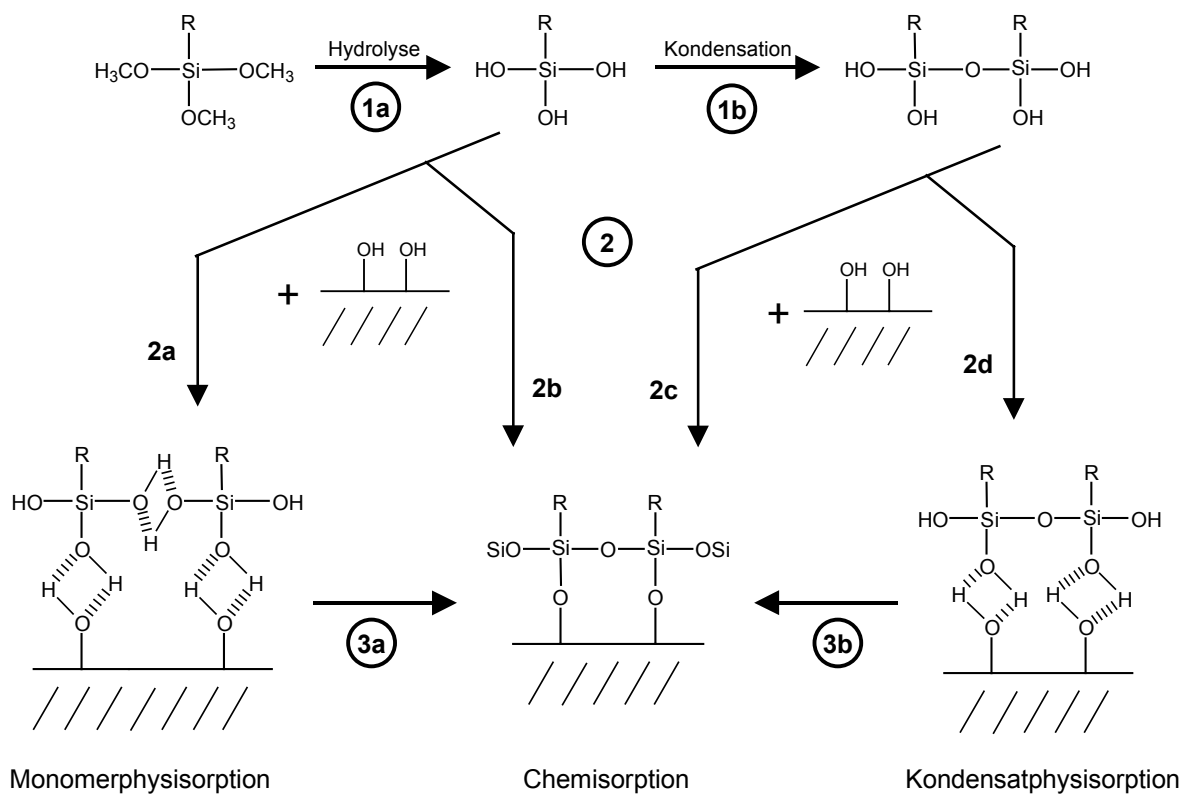


Abbildung 2-3: Mechanismus der Silanabscheidung über die Flüssigphase auf Silicaoberflächen anhand von Trimethoxysilanen

Der Mechanismus kann in drei Schritte aufgeteilt werden (1 = Prozesse in Lösung, 2 = Abscheidung von Silanolen aus der Lösung, 3 = Kondensationsreaktion von bereits physisorbierten Silanolen), die miteinander in Konkurrenz stehen.

Die Abscheidung der Silane aus der Flüssigphase wird durch viele Reaktionsparameter beeinflusst. In polar protischen Lösungsmitteln hydrolysieren die Silane am schnellsten. Sie scheiden sich dann in der Regel als Kondensationsaggregate und weniger als monomere Silanole ab. Dies kann durch Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln verbessert werden, wodurch aber lange Hydrolysezeiten in Kauf genommen werden müssen. Daher werden gelegentlich katalytische Mengen an Wasser oder Säure bzw. Base zugegeben, um die Reaktion zu beschleunigen. Dies kann aber auch durch Erhöhung der Temperatur erreicht werden. Ab einer bestimmten kritischen Temperatur, die stark von den Reaktionsbedingungen abhängt, können jedoch für Alkylsilane keine hochgeordneten Monoschichten mehr hergestellt werden, da die Oberflächendiffusion durch ausgeprägte Chemisorption stark eingeschränkt ist [Brzoska 92]. Mit einer speziellen Aktivierung der Oberflächen-SiOH-Gruppen (Aufbrechen der Siloxanbrücken) kann die Konzentration an reaktiven Silanolgruppen auf dem Trägermaterial erhöht werden (bis zu 4,8 SiOH-Gruppen pro nm² [Iler 79]), wodurch die Ausbeuten der Abscheidungsreaktion steigen. Chlorsilylankergruppen hydrolysieren schneller als Alkoxygruppen, da einerseits die Reaktivität der Si-Cl-Bindung gegenüber der Si-OR-Bindung erhöht ist und andererseits die Reaktion die Bildung von HCl zur Folge hat, welches katalytisch auf die Hydrolyse wirkt. Polare Kopfgruppen wie NH₂ können die Silanole vor weiterer Kondensation stabilisieren. Dadurch können für die Abscheidung von Aminosilanen auch protische Lösungsmittel eingesetzt werden [Gelest 00].

2.2 Lithographische Strukturierung von Oberflächen

Die Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie wurde vor allem durch die fortlaufende Entwicklung von lithographischen Techniken ermöglicht [Service 96]. Dies wird z.B. durch das sogenannte Moore'sche Gesetz¹ dokumentiert, welches die Verdoppelung der Anzahl von Transistoren auf einem integrierten Schaltkreis innerhalb von 18 Monaten vorhersagt. Dieses Gesetz ist bereits seit 1970 gültig (s. Abbildung 2-4).

¹ Gordon Moore: Mitbegründer von Intel

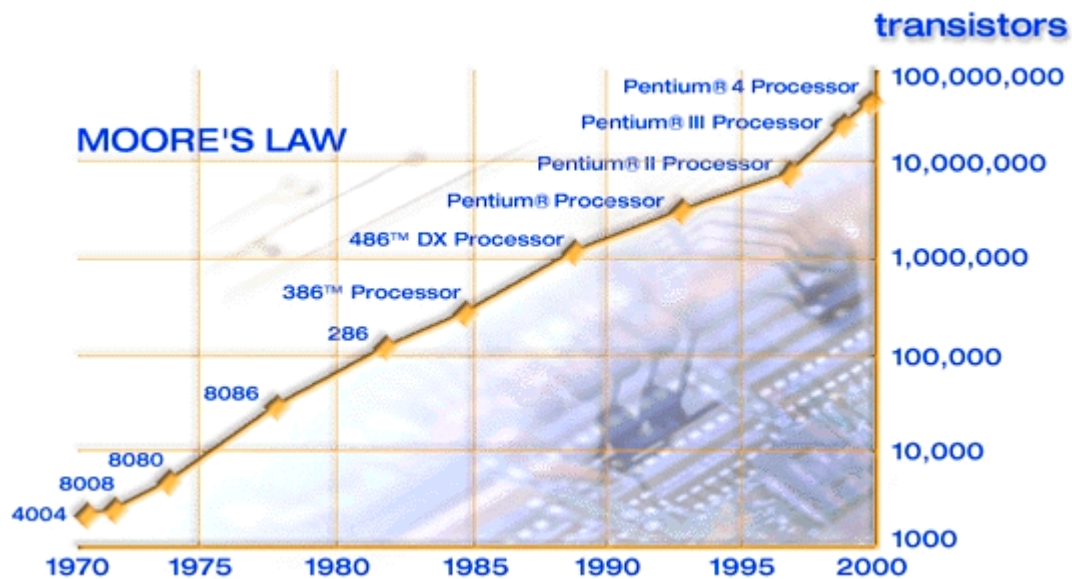


Abbildung 2-4: Moore'sches Gesetz [Intel 01]

Ursprünglich verband man mit dem Begriff „**Lithographie**“ einen Druckprozeß, in welchem eine unpolare Tinte auf eine hydrophile Platte mit einem hydrophoben Muster aufgebracht wurde [Hartsuch 61]. Heutzutage verwendet man den Begriff jedoch allgemein für das Abbilden einer Maske auf ein Substrat. Werden dafür Photonenstrahlen (UV, DUV, EUV, Röntgen)¹ verwendet, bezeichnet den Prozeß man als **Photolithographie**. Aber auch ein „Schreiben“ ohne Maske mit fokussierten Partikelstrahlen (Elektronen, Ionen) wird heute zu den lithographischen Techniken gezählt.

Oberflächen können photolithographisch nach dem Kontakt- und dem Projektionsbelichtungsverfahren strukturiert werden [Whitesides 98]. Beim Kontaktbelichtungsverfahren befindet sich die Maske in der Nähe oder direkt auf dem Träger. Die maximal erreichbare Auflösung wird dann durch die Streuung, die beim Durchgang eines Photons durch die Lücke zwischen Maske und Trägeroberfläche entsteht, bestimmt. Bei Verwendung von UV-Licht mit einer Wellenlänge von 360-460 nm kann damit eine maximale Auflösung von 0,5-0,8 µm erreicht werden. Zusätzlich sind bei Kontakt von Maske und Träger noch mechanische Belastungen zu erwarten, die die Oberflächen beider Körper verändern können. Daher wird heute in der Halbleitertechnologie fast ausschließlich das Projektionsbelichtungsverfahren

¹ DUV = tiefes UV ($\lambda = \text{ca. } 150\text{-}250 \text{ nm}$), EUV = extremes UV ($\lambda \approx 13 \text{ nm}$)

verwendet, in welchem ein Linsensystem zwischen Maske und Trägeroberfläche ein verkleinertes Abbilden der Maske auf den Träger ermöglicht.

Der Ablauf des lithographischen Prozesses ist in Abbildung 2-5 zusammengefaßt.¹ Ein mit Resist beschichteter Träger wird mit Photonen durch eine Maske oder mit fokussierten Partikeln bestrahlt. Dies führt zu einer chemischen Veränderung des Resistmaterials. Im Falle der (+)-Resists wird an der bestrahlte Stelle durch eine sogenannte Entwicklerlösung der Resist selektiv entfernt (bei (-)-Resists die nicht bestrahlten Stellen). Die Modifizierung des Trägermaterials an den entwickelten Stellen erfolgt dann durch Ätzen, Molekülwachstum, Doping oder Metallisierung/Liftoff (s. Abbildung 2-5). Anschließend führt die Entfernung des Resists zu mechanisch stabilen Oberflächenstrukturen.

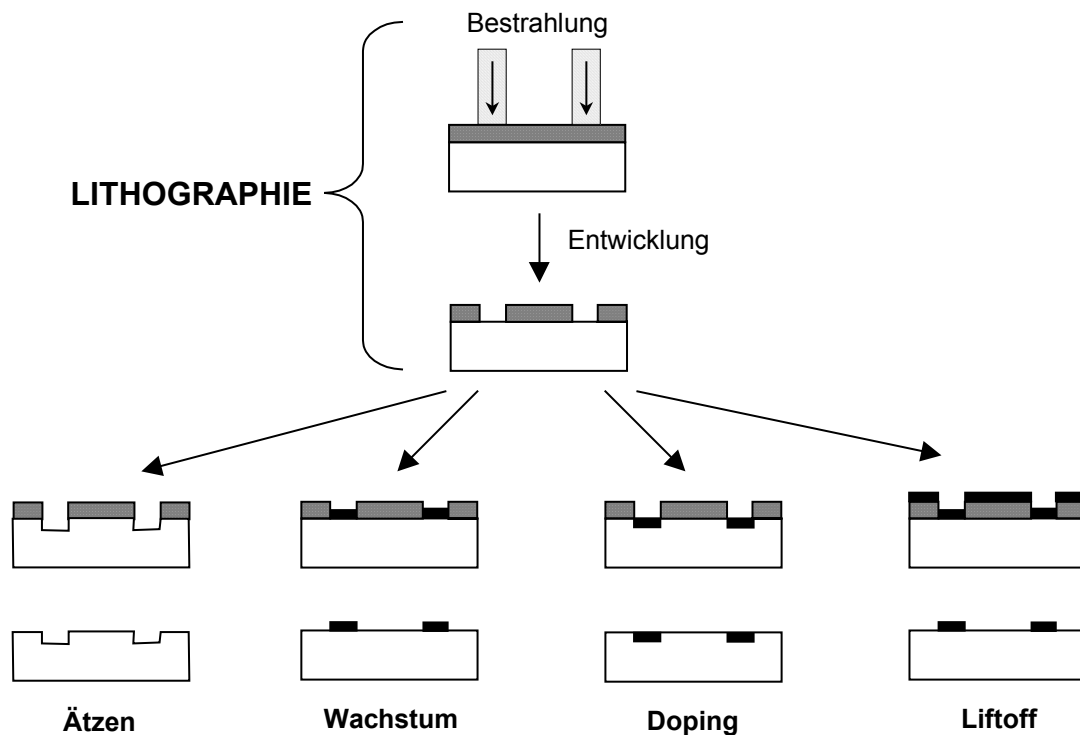


Abbildung 2-5: Lithographische Herstellung von Oberflächenstrukturen (nach Craighead et al. und Chen et al. [Craighead 90, Chen 01])

Für jeden Bestrahlungstyp wird ein eigenes Resistsystem verwendet. Hier wird im folgenden nur auf die Resisttechnologie der UV-Lithographie eingegangen. Umfassende Informationen zu den Resists können in der Literatur nachgeschlagen werden [Allen 97, Bowden 84,

¹ Ausführlich kann darüber in einem Übersichtsartikel von Brambley nachgelesen werden [Brambley 94].

Wallraff 99]. Bis heute bestehen die kommerziellen (+)-UV-Resists aus zwei Komponenten, einem Auflösungsinhibitor und einer Polymermatrix (Molekulargewicht < 2000 g/mol). Durch Bestrahlung wird der Auflösungsinhibitor zerstört. Die Polymere können dann mit geeigneten Reagenzien (= Entwickler) an den bestrahlten Stellen herausgelöst werden. Hohe Schmelz- oder Glasübergangspunkte der Polymere bewirken die mechanische und thermische Stabilität der resultierenden Resiststruktur. Am häufigsten werden in der Halbleitertechnologie DNQ-Novolak-Photoresists verwendet, in welchem photoaktives Diazonaphtoquinon (DNQ) durch UV-Strahlung in eine hydrophile Carbonsäure umgewandelt wird. Der bestrahlte Resist wird dann durch basische Entwicklerlösung entfernt.

(-)-UV-Resists zeichnen sich dagegen durch ihre Eigenschaft aus, daß chemisch aktive Polymere mit photosensitiven Molekülen bei Bestrahlung eine Vernetzungsreaktion eingehen [Bowden 84]. Die unbestrahlten (und unvernetzten) Stellen werden im Gegensatz zu den bestrahlten (vernetzten) mit einer speziellen Entwicklerlösung aufgelöst.

Orthogonale Molekülschichten¹ können durch unterschiedliche lithographische Techniken hergestellt werden. Mittels konventioneller Photolithographie wurde dies bereits 1988 von Kleinfeld et al. durch Silanwachstum auf entwickelten Silicaträgern realisiert [Kleinfeld 88]. Die Methode wurde von Bourgoïn et al. weiterentwickelt, die die Elektronenstrahlolithographie dafür einsetzen [Bourgoïn 00]. Die beiden Methoden haben aber den Nachteil, daß erst unter dem Umweg der Vorstrukturierung mittels polymerer Resists orthogonale Molekülschichten zugänglich sind. Wünschenswert wäre daher eine direkte lithographische Modifizierung der Silanschicht. Dies wurde 1991 von Fodor et al. realisiert, die eine Silanschicht mit einer geschützten Aminogruppe in der Kopfgruppe durch eine Maske bestrahlten und die Schutzgruppe dabei „regioselektiv“ entfernten [Fodor 91]. Zur gleichen Zeit berichteten Calvert et al. über die vollständige Entfernung einer aromatischen Silanschicht durch DUV-Strahlung [Calvert 91]. Später konnten dies Craighead et al. mit einer Alkylsilanschicht mittels fokussierter Elektronenstrahlung wiederholen [Craighead 96]. Eine kontrollierte chemische Vernetzungsreaktion mit Elektronenbeschuß konnte erst vor kurzem von Grunze et al. realisiert werden [Grunze 01-II]. Kontrolliert ließ sich auch die Elektrooxidation einer Alkenylsilanschicht durch eine leitende AFM-Spitze durchführen [Sagiv 99]. Denkbar ist aber nicht nur die Modifizierung einer Silanschicht, sondern auch die „regioselektive“ Abscheidung von Silanen auf einen Silicaträger. Whitesides et al. realisierten dies durch

¹ Als orthogonale Molekülschichten bezeichnet man molekulare Schichtsysteme mit chemisch unterscheidbaren Oberflächen.

Mikrostempeln mit einer lateralen Strukturierung bis in den Submikrometerbereich [Whitesides 98, Whitesides 99]. Darüber hinaus ist es möglich, durch photoaktivierte Knüpfung einer Si-C-Bindung organische Moleküle auf Si-Wafern kovalent zu fixieren. Die laterale Strukturierung wird durch Bestrahlung durch eine Maske ermöglicht [Effenberger 98].

2.3 Wechselwirkungen zwischen Oberflächen

Zu den wichtigsten und am besten untersuchtesten Wechselwirkungen zwischen Oberflächen gehören die van-der-Waals-Attraktion und Doppelschicht-Wechselwirkung [Li 00].

Die universelle **Van-der-Waals-Wechselwirkung** wirkt attraktiv zwischen Atomen, Molekülen und auch zwischen mikroskopischen und makroskopischen Objekten. Sie wird von zeitabhängigen Dipolmomenten verursacht, die durch asymmetrische Elektronenverteilung um die Atomkerne gebildet werden. Die van-der-Waals-Kraft wird bei makroskopischen Körpern nicht nur von den Materialeigenschaften der Körper¹, sondern auch von der Geometrie der Körperoberflächen bestimmt. Für weitergehende Informationen wird auf die Literatur verwiesen [Israelachvili 92, Li 00].

Praktisch alle festen Oberflächen in einem wässrigen Medium tragen eine Ladung, die von der Ionisierung von Oberflächengruppen und spezifischer Adsorption von Ionen resultieren. Das daraus entstehende elektrische Feld zieht Gegenionen an. Die Schicht aus Oberflächenladung und Gegenionen wird als **elektrische Doppelschicht** bezeichnet (Schema s. Abbildung 2-6 am Beispiel einer Metalloberfläche). Bei Metalloberflächen können sich besonders energiereiche Elektronen aus dem Gitter lösen und bilden dann eine negative Schicht auf der Metalloberfläche; die positive Gegenschicht wird durch direkt darunterliegende Metallionen gebildet. Solche dipolaren Grenzschichten werden bei Salzen auch durch fest gebundene Ionen verursacht, die vom Trägermaterial nicht zu unterscheiden sind (z.B. Ag^+ oder I^- auf AgI). Als Oberflächenpotential definiert man die auf die dipolare Grenzschicht zurückzuführende Änderung des elektrischen Potentials. In wässrigem Medium folgt eine Schicht aus relativ fest gebundenen, hydratisierten Ionen (z.B. H^+ oder OH^- auf Oxiden). Die sogenannte innere Helmholtz-Ebene (IHP) markiert das Zentrum dieser Ionen. Auf dieser Lage bildet sich

¹ Die Eigenschaften der durch die v.d.Waals-Kraft wechselwirkenden Körper wird durch ihre jeweiligen Hamaker-Konstanten ausgedrückt.

eine Monoschicht aus hydratisierten Gegenionen. Der Beitrag dieser sogenannten äußeren Helmholtzschicht (OHP) zum Oberflächenpotential ist geringer als von der inneren Helmholtzschicht. Zusammen bezeichnet man diese beiden Schichten als Stern-Schicht. Schließlich folgt eine diffuse Schicht, in der die Ionen diffundieren können und gleichzeitig elektrostatisch mit der Oberfläche sowie der Stern-Schicht wechselwirken. Ihre Konzentration nimmt mit dem Abstand zur Oberfläche ab und erreicht am Rand der diffusen Schicht die gleiche Konzentration wie in der Elektrolytlösung. Ihr Ausgangspotential stimmt im wesentlichen mit dem sogenannten ζ -Potential überein (s. Abbildung 2-6).

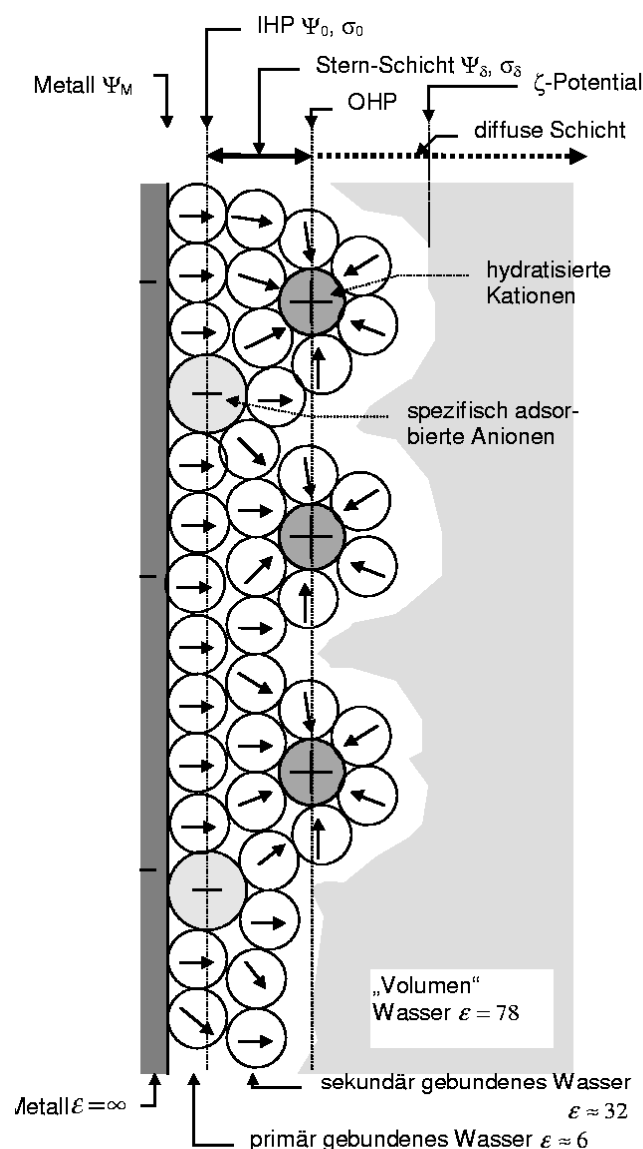


Abbildung 2-6: Schichtaufbau an einer Metalloberfläche in einer Elektrolytlösung [Butt 98]

IHP = Innere Helmholtzschicht, OHP = äußere Helmholtzschicht

Nähern sich zwei gleich geladene Oberflächen an, so erfahren sie eine Repulsion, wenn ihre diffusen Schichten überlappen. Entsprechend gilt dies bei zwei entgegengesetzt geladene Oberflächen, die bei Annäherung attraktiv wechselwirken, wenn sich ihre diffusen Schichten überlagern.

In den letzten Jahren konnten zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Körpern insbesondere in wäßrigen Medien nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur v.d.Waals-Kraft und Doppelschicht-Wechselwirkung können sie bisher nur qualitativ beschrieben werden [Li 00]. Dazu zählt die sogenannte **Hydratationskraft**. Sie wird von der speziellen Natur der Wassermoleküle verursacht, die an hydrophilen Oberflächen oder an Ionen eine mehr oder weniger fest gebundene Schicht bilden. Bevor zwei solche Körper in Kontakt gebracht werden können, müssen ihre Oberflächen dehydratisiert werden, was energetisch ungünstig ist. Die Hydratationskraft wirkt daher repulsiv.

Wassermoleküle orientieren sich im Volumen stärker durch Wasserstoffbrückenbindung als an hydrophoben Oberflächen. Daher diffundieren sie bei Annäherung zweier hydrophober Oberflächen unter Energiegewinn aus dem entstehenden Zwischenraum. Als Folge daraus ziehen sich hydrophobe Oberflächen in wäßrigem Medium bei kurzen Abständen an. Dieser Effekt wird als **hydrophobe Wechselwirkung** bezeichnet.

Die Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen zwei Oberflächen wird durch Summation aller Beiträge berechnet.¹ Eine typische Kurve ihrer Funktion in Abhängigkeit vom Abstand eines Kolloids von einer planaren Oberfläche ist in Abbildung 2-7 gezeigt. Die jeweiligen Beiträge der v.d.Waals- und der Doppelschichtwechselwirkung sind ebenso berücksichtigt. Die Kurve ist gekennzeichnet durch ein tiefes primäres Minimum und einer Energiebarriere. Falls das Kolloid sich im primären Minimum befindet, ist es permanent mit der Oberfläche assoziiert. Um dorthin zu gelangen, muß es eine Energiebarriere überschreiten. Aufgrund der unterschiedlichen Abstandsabhängigkeit des v.d.Waals- und Doppelschichtpotentials ist der Beitrag der v.d.Waals-Wechselwirkung bei genügend großen Abständen größer. Daraus resultiert ein sekundäres Minimum in der Potentialkurve, das auch für die Adsorption der Partikel auf die Oberfläche verantwortlich sein kann. Praktisch existiert ein sekundäres Minimum aber nur bei Teilchengrößen über 1 µm [Elimelech 95].

¹ Für ein System aus kolloidalen Teilchen, die in einem Medium dispergiert sind, bilden die v.d.Waals-Attraktion und die Doppelschicht-Wechselwirkung die Basis der sogenannten DLVO-Theorie [Derjaguin 41, Verwey 48], welches eine Aussage über die Stabilität einer Dispersion zuläßt.

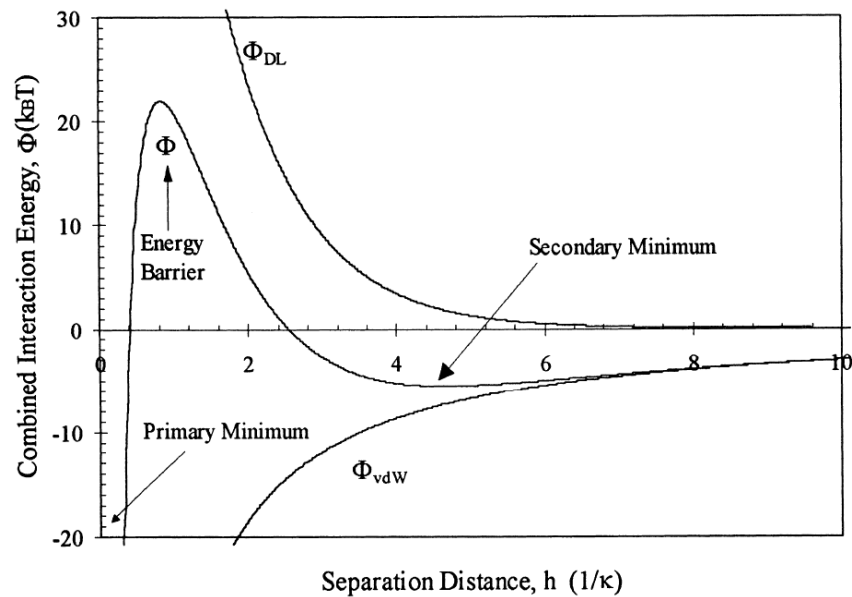


Abbildung 2-7: Typische Kurve für das Gesamtwechselwirkungspotential zwischen einem Teilchen (Größe = 500 nm) und eine Platte [Li 00]

Betrachtet man einen Tropfen wäßrige Kolloiddispersion auf einem Glaträger, so verdunstet langsam das Dispersionsmittel von außen nach innen. Am Tropfenrand unterschreitet die Höhe des Wasserspiegels den Durchmesser der Teilchen und die ersten Teilchen adsorbieren (s. Abbildung 2-8). Zwischen den adsorbierten Kugeln befindet sich noch Wasser, das je nach Beschaffenheit der Teilchenoberfläche benetzend oder entnetzend auf die Partikel wirkt. Der daraus resultierende Meniskus zieht die Partikel aneinander (s. Abbildung 2-8). Diese attraktive Wechselwirkung bezeichnet man als **laterale Kapillarkraft** [Nagayama 00]. Der Meniskus bewirkt außerdem eine höhere Verdunstungsrate am Tropfenrand und ein Wasserfluß vom Inneren des Tropfens treibt weitere Kolloide nach außen. Folglich wächst am Tropfenrand eine Latexschicht in Richtung Zentrum des Tropfens. Die Kapillarkraft bewirkt dabei eine hohe Ordnung in der Latexschicht. Falls monodisperse Kugeln (= Kugeln mit einheitlicher Größe) vorliegen, so können dadurch hexagonal gepackte Kolloidlagen entstehen. Die laterale Kapillarkraft ist proportional zum Quadrat der Teilchengröße und tritt signifikant zwischen Partikeln mit einem Radius größer als 2 nm auf [Nagayama 00].

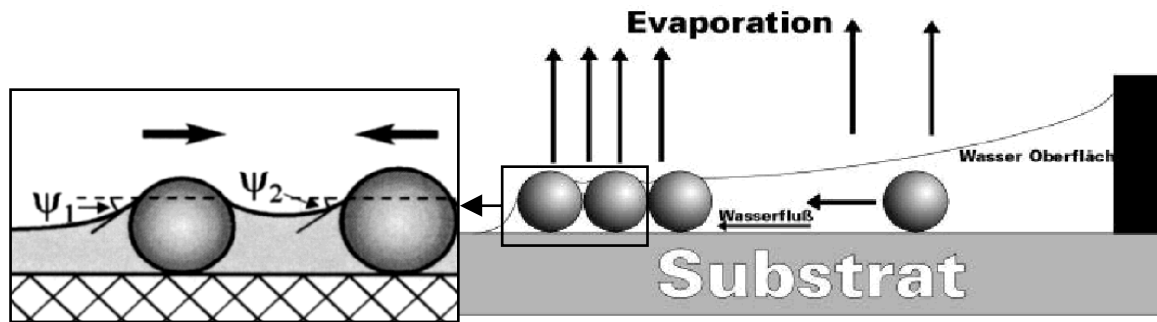


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Verhaltens von Kolloiden am Trocknungsrand einer Dispersion [Hexemer 99, Nagayama 00]

In flüssigen Systemen können noch weitere Wechselwirkungen wie hydrodynamische Kräfte und „Verarmungskräfte“ (engl.: depletion forces) auftreten. Für Interessierte wird in diesem Zusammenhang auf weitergehende Literatur verwiesen [Israelachvili 92].

2.4 Synthese von Polymerdispersionen

2.4.1 Einführung

In einer **Dispersion** ist ein Feststoff in einer Flüssigkeit fein verteilt. Ein klassisches Beispiel ist die Kalkmilch, welches aus Calciumhydroxidteilchen in Wasser besteht. Davon kann man die **Emulsionen** abgrenzen, in denen sowohl die fein verteilte als auch die kontinuierliche Phase flüssig sind. Dies ist in der Milch der Fall, die im wesentlichen aus Fetttropfchen, Proteinen und Wasser aufgebaut ist. Bei dispergierten Polymeren ist die Zuordnung dagegen schwierig. Polymere können sich wie viskose Flüssigkeiten oder ähnlich wie klassische Feststoffe (Kristalle oder Gläser) verhalten. Daher benutzt man für beide Fälle den Begriff **Polymerdispersion**. Als **Latex** bezeichnet man im allgemeinen eine wässrige Polymerdispersion, die heute im wesentlichen durch **Emulsionspolymerisation** hergestellt wird. Damit werden Teilchendurchmesser von 50-500 nm erreicht und liegen im **kolloidalen** Bereich.¹

Die erste Emulsionspolymerisation wurde 1909 in Deutschland patentiert [Hofmann 09]. Große industrielle Bedeutung erlangte sie aber erst während des zweiten Weltkrieges, in

¹ Im Rahmen dieser Arbeit werden dispergierte Teilchen mit Durchmessern zwischen 1 nm und 1 µm als Kolloide bezeichnet [Xia 00, Li 00].

welchem ein Lieferstopp von Naturkautschuk^I zur großtechnischen Produktion von synthetischen Styrol-Butadien-Latices in den USA führte. Heute finden sich Emulsionspolymerisate in vielen Anwendungen wie Papierbeschichtung, Anstriche für Innen- und Außenwände, Lacke, Klebstoffe, Textilien, Leder, Bindemittel in der Bauindustrie, Immunoassays etc. [Distler 99].

Die Emulsionspolymerisation bietet gegenüber anderen Herstellungsmethoden für Makromoleküle wie z.B. der Bulk- oder Lösungspolymerisation einige Vorteile. Das Produkt, die Polymerdispersion, kann noch selbst bei hohen Feststoffgehalten^{II} ohne Schwierigkeiten gerührt werden. Beispielsweise ist die Viskosität einer 50%igen Dispersion vergleichbar mit reinem Wasser, während bereits eine 20%ige wäßrige Polymerlösung einem hochviskosem Medium entsprechen kann. Außerdem ist die Viskosität eines Emulsionspolymerisates unabhängig vom Molekulargewicht der Makromoleküle. Ein einfaches Rühren erlaubt aber auch eine bessere Kontrolle der Reaktion, da die Reaktionswärme besser abgeführt werden kann. Emulsionspolymerisationen können bei relativ tiefen Temperaturen (<100°C) durchgeführt werden und als Reaktionsmedium wird im wesentlichen umweltfreundliches Wasser verwendet. Für die Herstellung von Polymerfilmen aus wäßrigen Dispersionen kann heute auch auf die Zugabe von organischen Lösungsmitteln verzichtet werden. So ist es nicht verwunderlich, daß beispielsweise für den Innenanstrich fast ausschließlich nur noch wasserbasierende Latexfarben im Handel erhältlich sind. In Kapitel 2.4.2 wird der Prozeß der Emulsionspolymerisation vorgestellt und in Kapitel 2.4.3 wird auf ihren Mechanismus näher eingegangen. Aufgrund der Komplexität werden nur diejenigen Aspekte der Emulsionspolymerisation ausführlicher diskutiert, welche für die Ergebnisse dieser Arbeit von Bedeutung sind. Für weitergehende Information wird auf die Standardwerke verwiesen [Piirma 82, Gilbert 95, El-Aasser 97-I].

2.4.2 Emulsionspolymerisation

Bei einer klassischen Emulsionspolymerisation liegt ein Reaktionsgemisch aus Emulgator, Initiator und Monomer in einem kontinuierlichen Wassermedium vor. Falls auf die

^I Naturkautschuk = kolloidale Dispersion aus Polyisoprenteilchen, Proteinen, Emulgatoren und Wasser

^{II} Feststoffgehalt = Verhältnis der Masse an Feststoff (= Polymere) in einer Dispersion zur Gesamtmasse der Dispersion

Verwendung von Emulgatoren verzichtet wird, bezeichnet man den Prozeß „**seifenfreie Emulsionspolymerisation**“. Als Additive können noch Fungizide, Rheologieveränderer und Regler für das Molekulargewicht der Polymere eingesetzt werden.

Als die bedeutendsten Produktklassen gelten heute Vinylacetate, Acrylate und Styrol/Butadien. Eine Übersicht über ihre molekulare Struktur gibt Abbildung 2-9. Die Hauptmonomere solcher Polymere bestimmen im wesentlichen die Stoffeigenschaften der Filme aus den entsprechenden Dispersionen: Die Glasübergangstemperatur, Wasseraufnahme, Elastizität etc.. Hilfsmonomere, die nur zu einem geringen Anteil (meist <5%) eingesetzt werden, steuern wichtige Eigenschaften wie beispielsweise die kolloidale Stabilität im Falle der Acryl- bzw. Methacrylsäure oder die Vernetzung in den Teilchen wie bei den difunktionellen Acrylaten oder Divinylbenzol. Als Emulgatoren werden meist anionische Tenside wie Dodecylsulfat verwendet. Zur Synthese von positiv geladenen Teilchen werden dagegen kationische Amphiphile eingesetzt, deren hydrophiler Teil häufig aus quartären Ammoniumgruppen besteht. Außerdem können nichtionische Emulgatoren, die beispielsweise aus Polyethylenoxideinheiten aufgebaut sind, verwendet werden, meist aber nur in Kombination mit ionischen. Damit die Polymerisation abläuft, benötigt man einen Initiator, der bei Temperaturen von 60-100°C Radikale bildet. Für die Synthese von anionischen Latices werden dazu beispielsweise Peroxodisulfatsalze verwendet. Aber auch organische Peroxide und Azoverbindungen sowie Redoxsysteme können eingesetzt werden.

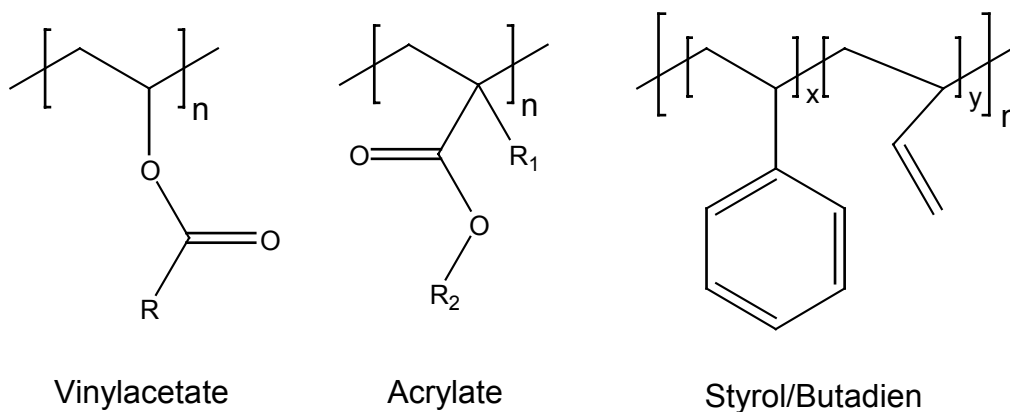


Abbildung 2-9: Molekulare Struktur der wichtigsten Produktklassen im Emulsionspolymerisationsprozeß

Den Ablauf einer klassischen Emulsionspolymerisation stellt man sich folgendermaßen vor: In einem System aus Wasser, Emulgatoren und einem mit Wasser nicht mischbaren Monomeren bilden sich Micellen aus den Tensidmolekülen und Monomertröpfchen, die mit

Emulgator stabilisiert werden (s. Abbildung 2-10). Durch Zusatz eines Initiators wird die Polymerisation gestartet und die gebildeten Radikale diffundieren in die Micellen. Durch Reaktion weiterer Monomere wachsen die Micellen und es bilden sich schließlich Polymerteilchen.

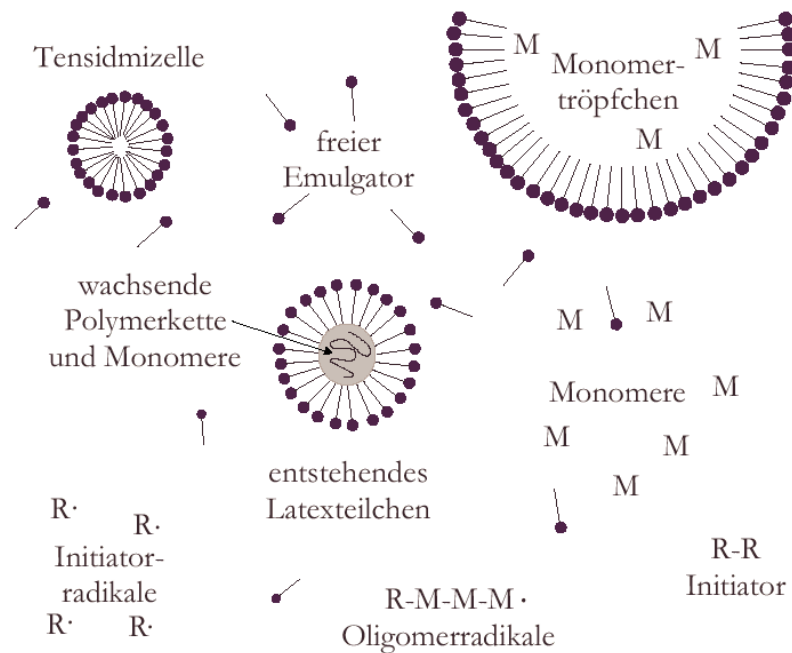


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der einzelnen Komponenten im Emulsionspolymerisationsprozess

Die Reaktionskomponenten können auf verschiedenen Wegen dem Reaktor zugeführt werden. In **Batch-Prozessen** werden alle Monomere und Hilfsreagenzien zu Beginn der Emulsionspolymerisation vorgelegt. Auf diesem Weg lassen sich häufig auf einfache Weise homopolymere Partikel herstellen. Nachteilig ist die schwierige Reaktionskontrolle über exotherm ablaufende Polymerisationen. So können bei mangelnder Wärmeabfuhr zu große Temperaturänderungen und -unterschiede in der Reaktionsmischung auftreten. Die Methode wird daher häufig nur in der Synthese von Saatpartikeln für die **gekeimte Emulsionspolymerisation**¹ verwendet. Als Alternative gilt die **semikontinuierliche Reaktionsführung**. Hier werden die Edukte und Hilfsreagenzien über eine gewisse Zeitspanne dem System

¹ Von einer gekeimten Emulsionspolymerisation spricht man, wenn in einer Mehrstufenreaktion Saatpartikel als Vorlage verwendet werden.

zugegeben. Damit lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeit, die Temperatur, die Teilchengröße und -verteilung besser kontrollieren [El-Aasser 90]. Ist die Zugabegeschwindigkeit von Monomer und Initiator langsamer als die Reaktionsgeschwindigkeit, so bezeichnet man den Prozeß als „**monomerverarmt**“. Die semikontinuierliche Reaktionsführung erlaubt außerdem die Synthese von mehrschaligen Teilchen, da verschiedene Monomere gezielt zu einem bestimmten Reaktionszeitpunkt der Mischung zugeführt werden können. Von Hoy und Lambla et al. wurden beispielsweise Synthesen für Partikel mit Gradienten entwickelt, bei denen sich die Monomerzusammensetzung im kontinuierlichen Zulauf verändert, so daß Partikel mit definiertem Konzentrationsgradienten synthetisiert werden können [Hoy 79, Lambla 85].

2.4.3 Mechanismus der Emulsionspolymerisation

Der Mechanismus der Emulsionspolymerisation läßt sich in drei Schritte einteilen: Nukleation, Partikelwachstum, Abbruch.

Charakteristisch für die **Nukleationsphase** ist die steigende Anzahl der Keime. In der Literatur werden je nach Hydrophobie der zu polymerisierenden Monomere oder der Menge an eingesetztem Emulgator zwei unterschiedliche Nukleationsmechanismen diskutiert [Gilbert 95]. Ein Reaktionsverlauf nach dem Mechanismus der **heterogenen** oder **micellaren Nukleation** ist dann wahrscheinlich, wenn die Emulgatorkonzentration oberhalb der kritischen micellaren Konzentration (= cmc) liegt oder sich der Emulgator in situ bildet [Vanderhoff 85, Song 89]. Weiter kann dieser Mechanismus bei Verwendung von hydrophoben Monomeren auftreten. Der Mechanismus wurde erstmals von Harkins [Harkins 47, Harkins 50] im Jahre 1946 beschrieben und von Smith-Ewart [Ewart 48] erweitert. Es liegen kugelförmige Micellen in Wasser vor, deren Größe 2-10 nm beträgt (bei hohen Seifenkonzentrationen bis zu 30 nm), die mit Monomer gequollen sind. Der Großteil des restlichen Monomers bildet Tröpfchen (Größe 1-10 µm) in Wasser. Je nach Hydrophobie der Monomere sind im Wasser mehr oder weniger kleine Mengen an Monomer gelöst. Durch Zugabe eines wasserlöslichen Radikalinitiators reagieren die gelösten Monomere zu Oligomerradikalen, die ab einer bestimmten Kettenlänge oberflächenaktiv sind und in die Micellen eindiffundieren und dort weiterpolymerisieren. Verbrauchte Monomere werden über die Monomertröpfchen nachgeliefert. Die Radikale können auch aus den Micellen herausdiffundieren, um neue Ketten zu starten oder in andere Micellen einzudringen [Gilbert 94-I, Gilbert 94-II]. Der Radius der Nuklei vergrößert sich und dadurch wachsen auch deren

Oberflächen. Weitere Emulgatormoleküle aus leeren Micellen werden nun dort adsorbiert. Die Nukleationsphase ist beendet, wenn keine freien Emulgatormoleküle mehr vorhanden sind und die maximale Anzahl an Teilchen erreicht ist. Die **homogene Nukleation** tritt auf, wenn die cmc unterschritten ist oder hydrophile Monomere verwendet werden [Hansen 78]. Die sich nach der Zugabe des Starters in der Wasserphase bildenden Oligomerradikale lagern sich ab einer sogenannten kritischen Kettenlänge zu Primärnuklei zusammen. Durch Anlagern weiterer Monomere und Oligomere vergrößert sich der Radius der Nuklei, die jetzt „precursor“-Partikel genannt werden [German 93]. Als Konsequenz des Wachstums dieser Partikel verringert sich die Oberflächenladungsdichte, welche eine geringere kolloidale Stabilität bewirkt, so daß es zur Zusammenlagerung mehrerer „precursor“-Partikel kommen kann. Die homogene Nukleation ist beendet, wenn keine oberflächenaktiven Oligomere mehr vorhanden sind.

In der **Wachstumsphase** diffundieren die Monomermoleküle aus den Monomertröpfchen über die Wasserphase in die Partikel. Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist über die gesamte Dauer der Phase konstant. Am Ende sind keine Monomertröpfchen mehr vorhanden, d.h. daß sich die gesamte Menge an Restmonomer in den Partikeln befindet. Die Größe der Teilchen hat jetzt bereits annähernd ihre Endgröße erreicht.

Die letzte Phase wird **Abbruchphase** genannt, in der das restliche Monomer in den Teilchen auspolymerisiert.

2.5 Filmbildung von Latexschichten

Der Prozeß der Filmbildung^I von Latexschichten kann in erster Näherung in drei Stufen unterteilt werden (s. Abbildung 2-11). In Stufe I verdunstet Wasser aus der Dispersion und bringt die Teilchen in Kontakt. Ist die Umgebungstemperatur größer als die MFT^{II}, so deformieren die Latices und bilden einen lückenlosen, transparenten Film (Stufe II). Falls $T < MFT$, so entsteht ein rissiger, trüber Film. Die Trübung wird dabei durch Lichtstreuung in den Poren zwischen den Teilchen (Zwickel) verursacht [Winnik 97-I]. In Stufe III

^I Ausführliche Informationen zum Filmbildungsprozeß können in den Übersichtsartikeln von Winnik, Keddie und Steward nachgelesen werden [Winnik 97, Keddie 97, Steward 00].

^{II} Die minimale Filmbildungstemperatur MFT hängt von der Glasübergangstemperatur T_g ab.

interdiffundieren die Polymere für $T > T_g$ und es bilden sich Verschlaufungen, die dem Film mechanische Stabilität verleihen.

Die Einteilung in drei voneinander unabhängige Schritte entspricht aber häufig nicht der Wirklichkeit. Daher wird im folgenden auf bestimmte Einflußparameter näher eingegangen, die für das Verständnis einiger experimenteller Ergebnisse dieser Arbeit hilfreich sind.

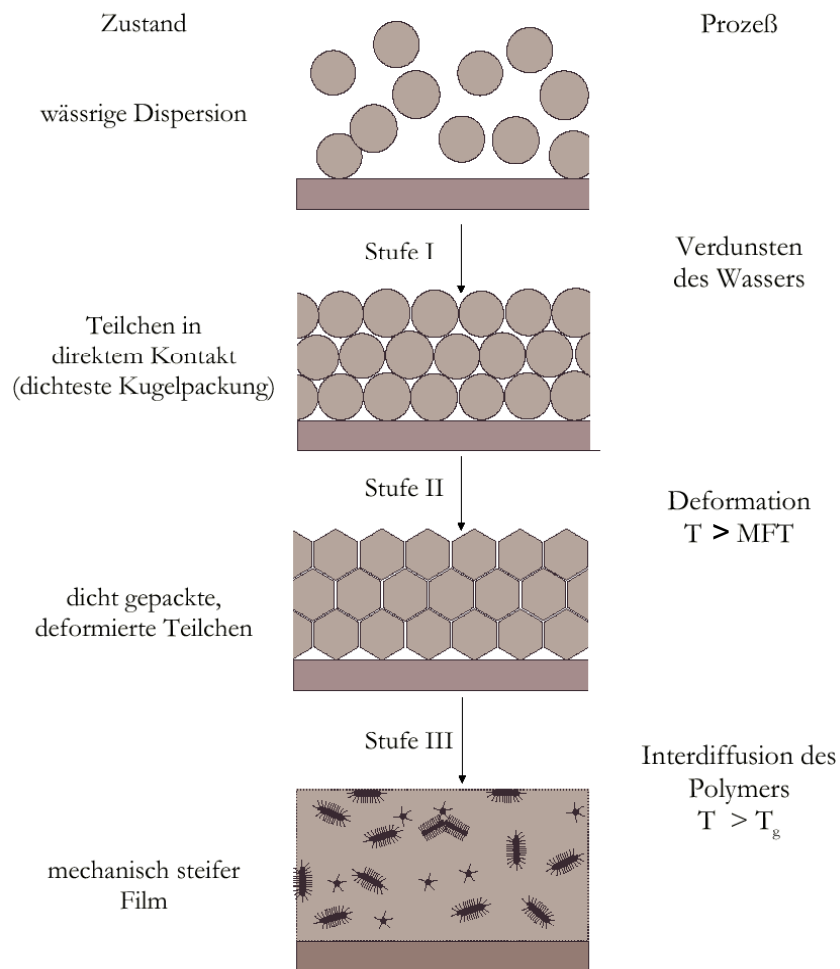


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Filmbildungsprozesses [Cramer 00, Winnik 97-II]

Monodisperse Latices mit niedriger Ionenstärke neigen zur Bildung von Kolloidkristallen. Ihre Ordnung wird durch langreichweitige elektrostatische Repulsion begünstigt. In geordneten Dispersionen kann auch die Deformation der Teilchen vor dem Kontakt erfolgen [Joanicot 90, Chevalier 92]. Bei höherer Ionenstärke bildet sich dagegen eine Ordnung erst bei höheren Feststoffgehalten aus. Falls sich in der Dispersion Teilchen mit verschiedenen Größen befinden, findet man häufig sogar keine Ordnung. Eine Beschreibung des

Filmbildungsprozesses ist in diesen Fällen, besonders im frühen Stadium, komplex [Winnik 97-II].

Polare und ionische Gruppen auf der Teilchenoberfläche stabilisieren die Partikel. Bei ausreichender Dicke dieser Schicht kann sie beim Verfilmungsprozeß als eine für Wasser penetrierbare Membran wirken [Chevalier 92], die erst bei vollständiger Entfernung des Wassers kollabiert.

Der Trocknungsprozeß hängt stark vom Meniskus des Tropfens ab, der sich durch Kontakt der Dispersion mit dem Substrat bildet [Nagayama 99, Nagayama 00]. Falls ein Tropfen wäßrige Dispersion auf einen Glasträger gebracht wird, beobachtet man eine Trocknungsfront, die von außen nach innen wandert. Dies ist durch die konvexe Tropfenform des Meniskus der Dispersion erklärbar, die die Verdampfung des Wassers hauptsächlich am Rand bewirkt. An der Trocknungsfront unterschreitet die Flüssigkeitshöhe den Durchmesser der Teilchen. Die Partikel adsorbieren dort auf dem Träger und eine lateral wirkende Kapillarkraft bewirkt die hohe Ordnung der Latexteilchen (s. auch Kapitel 2.3). Aufgrund des sich ausbildenden Meniskus zwischen den Teilchen erhöht sich dort die Verdampfungsrate und ein Wasserfluß setzt vom Inneren der Dispersion nach außen ein, der ein verstärktes Anlagern von Teilchen bewirkt. Ein konkaver Meniskus wirkt entsprechend umgekehrt, d.h. die Trocknungsfront wandert von innen nach außen [Nagayama 92].

Das Ausmaß der Interdiffusion wird durch den Diffusionskoeffizienten der Polymere bestimmt, welcher vom Molekulargewicht abhängt.¹ Eine Temperaturabhängigkeit wurde von Hahn et al. und Zhao et al. untersucht [Hahn 86, Zhao 90]. Dabei konnten sie neben einer Temperaturabhängigkeit auch eine Zeitabhängigkeit nachweisen. Falls sich darüber hinaus der Interdiffusionsprozeß mit einer Vernetzungsreaktion überlagert, kann sich das Ausmaß der Interdiffusion deutlich verringern [Winnik 99].

¹ Zu Beginn kann die Diffusion des Schwerpunktes der Polymerkette durch das Reptationsmodell ($D \sim M^{-2}$) beschrieben werden. Für niedermolekulare Polymere ist eher das Rouse-Modell ($D \sim M^{-1}$) gültig [Elias 97]. Da Emulsionspolymerisate breite Molekulargewichtsverteilungen aufweisen, ist experimentell nur ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} zugänglich, für dessen Abhängigkeit vom Molekulargewicht kein allgemein gültiges Skalengesetz abgeleitet werden kann.

2.6 Schädigung von Polymeren im Elektronenstahl

Die Elektronenstrahlung kann die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polymeren verändern.¹ Dazu wurden in den letzten 50 Jahren intensive Studien durchgeführt, welche gezeigt haben, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahlen und Polymeren ein komplexer und zufälliger Prozeß ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Energie der Elektronen größer als die Ionisierungsenergien von Atomen und Molekülen ist. Die Elektronenstrahlung wirkt daher im Vergleich zur UV-Strahlung relativ unselektiv auf Atome und Moleküle.

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Schädigung von Polymeren durch hochenergetische Elektronenstrahlung ($E > 100$ keV) behandelt, da über die Auswirkung von Energien unter 100 keV nur wenig bekannt ist [Dawes 96].

Die Elektronenstrahlung wird üblicherweise durch Beschleuniger erzeugt. Die Beschleunigungsspannung bestimmt dabei die kinetische Energie E der Elektronen (bis ca. 10 MeV) [Cleland 92] und beeinflußt damit die Eindringtiefe R in Materialien (Eindringvolumen eines Elektronenstrahls s. Abbildung 2-12). Quantitativ läßt sich dies durch die empirische Kanaya-Okayama-Formel beschreiben [Kanaya 72].

$$(2-3) \quad R = \frac{0,0276 \cdot A}{Z^{0,889} \cdot \rho} \cdot E^{1,67}, \quad \text{Einheiten: } [R] = \mu\text{m}, [A] = \text{g/mol}, [\rho] = \text{g/ml}, [E] = \text{keV},$$

wobei A dem Molgewicht, Z der Ordnungszahl und ρ der Dichte des Probenmaterials entsprechen. Für ein Polymer wird unter Einsetzen der Parameter von Kohlenstoff ($A = 12$ g/mol, $Z = 6$) mit der Dichte $\rho = 1$ g/cm³ eine Eindringtiefe von 67 nm bei 1 keV und von 3,2 μm bei 10 keV erhalten [Sawyer 96].

¹ Ausführliche Informationen zur Schädigung von Polymeren im Elektronenstrahl können in den Übersichtsartikeln von Grubb, Dawes und Sawyer et al. nachgelesen werden [Grubb 74, Dawes 96, Sawyer 96].

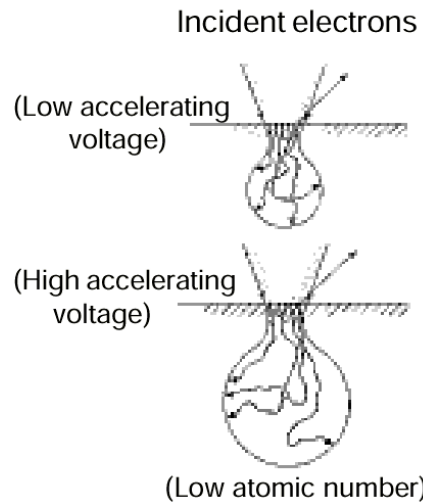


Abbildung 2-12: Abhängigkeit des Eindringvolumens des Elektronenstrahls von der Beschleunigungsspannung [JEOL 01]

Die Veränderungen in einem Polymer durch Elektronenstrahlen können in drei Schritte unterteilt werden. Zunächst wird die Energie der Elektronen hauptsächlich durch Kollision mit Elektronen im Material übertragen. Dadurch werden Bindungen gespalten und es entstehen Radikale. Diese Radikale lösen in Konkurrenz stehende Sekundärprozesse im Polymer aus, die u.a. die Bildung von Vernetzungspunkten oder Kettenspaltungen bewirken können. Als Konsequenz aus diesen Prozessen entweichen niedermolekulare Fragmente als Gase. In der Polymerschicht kann dies dann als Masseverlust nachgewiesen werden. In erster Linie bestimmt die chemische Struktur der Polymere, welcher der verschiedenen Sekundärprozesse überwiegend abläuft. So neigen Polymere mit Struktur I eher zu Vernetzung und mit Struktur II eher zu Kettenspaltung (s. Abbildung 2-13).

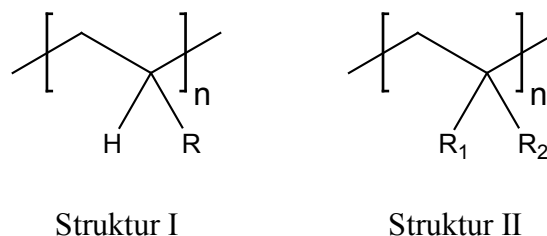


Abbildung 2-13: Chemische Struktur von vielen Polymeren

Schon geringe Unterschiede in der chemischen Struktur wie z.B. eine CH_3 -Gruppe kann das Verhalten im Elektronenstrahl bedeutend beeinflussen. Beispielsweise vernetzen Polymethylacrylate (= Struktur I, $\text{R} = \text{COOCH}_3$) unter Elektronenbestrahlung, während Polymethylmethacrylate (= Struktur II, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$) an der Hauptkette

fragmentieren. Sind ungesättigte Gruppen im Polymer vorhanden, so wird die Vernetzungstendenz im allgemeinen verstärkt. Dies konnte beispielsweise für Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren) nachgewiesen werden. Falls in Struktur I die R-Gruppe aus einem Halogenatom besteht, so wird im Elektronenstrahl häufig die Kohlenstoff-Halogen-Bindung unter Dehydrohalogenierung gespalten. Die entstehende ungesättigte Spezies verstärkt die Tendenz zur Vernetzung. Bekannt ist dieses Phänomen beispielsweise bei PVC (= Polyvinylchlorid). Sind in der Struktur aromatische Gruppen vorhanden, so sinkt die Tendenz zu jeder Sekundärreaktion, da die Resonanzstruktur im aromatischen Ring beträchtliche Mengen an Energien ohne Bruch von Bindungen absorbieren kann.

Steigende Temperaturen verstärken jeden Effekt einer Bestrahlung. Bei Temperaturen unter T_g können sich eine beträchtliche Anzahl an Radikalen bilden und im allgemeinen ist die Vernetzungsreaktion aufgrund der Immobilität der Polymere reduziert. Oberhalb von T_g steigt die Tendenz zur Vernetzung, aber auch zur Kettenspaltung, an.

3. Methoden der Charakterisierung

3.1 Gravimetrische Analyse von Emulsionspolymerisaten

Mittels Gravimetrie können der Feststoffgehalt einer Dispersion und der Umsatz der Emulsionspolymerisation bestimmt werden. Der Feststoffgehalt wird hier als die Menge des Dispersionspulvers nach Eintrocknen der Dispersion bei über 100°C definiert. Zum Feststoffgehalt gehören prinzipiell polymerisierte Monomere, Emulgatoren und nicht-volatile Anteile des Initiators. Der Initiator kann aber aufgrund seiner geringen Menge vernachlässigt werden.

Für die Messung wurde eine kleine Menge m_1 einer Dispersion (typischerweise 1-2 g) bei 120°C eine Nacht unter Vakuum erhitzt und der Rückstand wurde ausgewogen (m_2).

Der praktische Feststoffgehalt FG berechnet sich dann nach folgender Formel:

$$(3-1) \quad FG = \frac{m_2}{m_1}.$$

Der Umsatz U der Emulsionspolymerisation berechnet sich aus dem Quotienten des praktischen und des theoretischen Feststoffgehaltes FG_{th} , der sich wiederum aus der Menge der zugegebenen Monomere und Emulgatoren zusammensetzt (s. Gleichung 3-2).

$$(3-2) \quad U = \frac{FG}{FG_{th}}.$$

3.2 Dynamische Lichtstreuung

3.2.1 Allgemeines zur Teilchengrößenbestimmung durch Lichtstreuung

Die verschiedenen Lichtstreutechniken erlauben die Größenbestimmung flüssigkeits-dispergierter Teilchen über den weiten Bereich von 5 nm bis etwa 1 mm. Diese Technik setzt voraus, daß die Probe das Licht nicht absorbiert und in ausreichender Verdünnung vorliegt, damit Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilchen und Mehrfachstreuung vernachlässigt werden können. Als Ergebnis erhält man mittlere Größen und Größenverteilungen. In diesem Teilkapitel soll nur kurz auf die Theorie der Lichtstreuung

eingegangen werden. Für einen tiefergehenden Einblick wird auf die Literatur verwiesen [Pecora 76, Pecora 85, Schmitz 90, Wiese 92, Brown 93].

Elektromagnetische Strahlung, die ein Medium durchläuft, kann elastisch bzw. inelastisch gestreut oder absorbiert werden. Inelastische Streuung, wie z.B. die Ramanstreuung, ist immer mit einer Frequenzverschiebung des gestreuten Strahls verbunden. Die quasielastische Streuung ist als Spezialfall der inelastischen zu betrachten. Hier ist die Frequenzverschiebung klein im Vergleich zur Ramanstreuung und tritt bei Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit molekularen oder partikulären Einheiten unter Translationsbewegung auf (Doppler-Effekt). Zur Anwendung der Lichtstreuung auf Dispersionssysteme zur Teilchengrößenanalyse sind bei der Wahl der Meßbedingungen einige Voraussetzungen zu berücksichtigen:

Die Streuung der Teilchen muß größer als die des Mediums sein. Dies läßt sich über die Anzahl der Teilchen kontrollieren (Mindestkonzentration). Zugleich darf die Konzentration nicht zu hoch gewählt werden, da sonst interpartikuläre Wechselwirkungen (und Mehrfachstreuung) nicht vernachlässigt werden können und eine unabhängige Teilchenbewegung im System nicht gewährleistet wird. Intrapartikuläre Interferenzeffekte (optische Wechselwirkungen innerhalb eines Partikels) sind dagegen unvermeidlich. Sie lassen sich aber minimieren, wenn der Teilchendurchmesser d klein gegenüber der Wellenlänge λ ist.

3.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) eignet sich zur Bestimmung von Teilchengrößen im kolloidalen Bereich. Sie wird auch als Photonenkorrelationsspektroskopie oder quasielastische Lichtstreuung bezeichnet.

Die Brownsche Bewegung von kolloidalen Teilchen ruft zeitliche Fluktuationen in der Streuintensität hervor. Da kleinere Teilchen schneller als größere diffundieren, ist die zeitliche Änderung der Intensität teilchengrößenabhängig und kann mit Hilfe eines Korrelators analysiert werden. Dieser vergleicht die Intensitätsschwankungen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten, $t_1 = \tau$ und $t_2 = \tau + \delta\tau$. Für kurze Zeitintervalle $\delta\tau$ sind die Positionen der Teilchen mit ihrer Grundposition hoch korreliert, während im Gegensatz zu langen Intervallen ihre Positionen vollständig zufällig sind.

Durch den Korrelator ist die auf die Streustrahlintensität normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ zugänglich:

$$(3-3) \quad g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_S(t) \cdot I_S(t+\tau) \rangle_t}{\langle I_S(t) \rangle_t^2},$$

wobei I_S der Streuintensität, $\langle \dots \rangle$ dem Zeitmittel und τ der Korrelationszeit entsprechen.

Für kugelförmige Teilchen einheitlicher Größe erhält man aus Gl. 3-3 eine Abhängigkeit von $g^{(2)}(\tau)$ vom Diffusionskoeffizient D der Teilchen und dem Betrag des Streuvektors q [Wiese 92]:

$$(3-4) \quad g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \cdot e^{-2Dq^2\tau},$$

Die experimentelle Konstante β kann Werte zwischen 0 und 1 einnehmen. Der Betrag des Streuvektors q ist gegeben durch:

$$(3-5) \quad q = \frac{4\pi \cdot n_D}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

wobei n_D dem Brechungsindex des Mediums, λ der Wellenlänge des Primärstrahls und θ dem Streuwinkel entsprechen.

Polydisperse kugelförmige Teilchen in freier Diffusion können nicht mit Gleichung 3-4 beschrieben werden. Die Exponentialfunktion in Gleichung 3-4 wird daher durch eine Summe von Exponentialfunktionen verschiedener Relaxationsraten $\Gamma_i = D_i q^2$ ($D_i =$ Diffusionskoeffizient der Partikelfraktion i) ersetzt [Wiese 92]:

$$(3-6) \quad g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \left[\sum_i G(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i \tau} \right]^2,$$

$G(\Gamma_i)$ ist eine Verteilung der Relaxationsraten, durch die die Intensität der verschiedenen Partikelfraktionen unter dem betrachteten Streuwinkel gewichtet ist.

Die einfachste Methode, aus der Korrelationsfunktion die Partikelgröße zu bestimmen, ist die sogenannte Kumulantenanalyse. Dabei wird die logarithmierte Autokorrelationsfunktion $\ln[g^{(2)}(\tau)-1]$ in eine Potenzreihe entwickelt, die meist nach dem dritten Term abgebrochen wird:

$$(3-7) \quad \frac{1}{2} \ln \left[\frac{g^{(2)}(\tau) - 1}{\beta} \right] = -K_1 \cdot \tau + \frac{1}{2} K_2 \cdot \tau^2 - \frac{1}{6} K_3 \cdot \tau^3.$$

Die Koeffizienten K_1 , K_2 und K_3 nennt man Kumulanten. Aus dem ersten Kumulanten läßt sich der intensitätsgewichtete mittlere Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle$ bestimmen:

$$(3-8) \quad \langle D \rangle = \frac{K_1}{q^2}.$$

Über die Stokes-Einstein-Gleichung kann dann der hydrodynamische Radius r_H aus dem Diffusionskoeffizienten berechnet werden:

$$(3-9) \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H},$$

wobei k_B der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur und η der Viskosität des Dispersionsmediums entsprechen. Die Breite der Teilchengrößenverteilung (= Polydispersitätsindex oder PDI) wird aus dem zweiten und dritten Kumulanten bestimmt:

$$(3-10) \quad PDI = \frac{K_2}{K_1^2}.$$

Nachteilig ist an der Kumulantenmethode, daß sie nicht zwischen einer sehr breiten und einer bimodalen Verteilung unterscheiden kann. Daher erhält man nur einen mittleren Teilchendurchmesser und einen Wert für die Breite der Verteilung. Der hydrodynamische Radius r_H und die Polydispersität PDI werden dabei vom Hardware-Korrelator über die Kumulantenanalyse direkt berechnet.

Zur Durchführung der Messung wurde ein Tropfen Dispersion in einer Meßküvette mit Millipore-Wasser verdünnt (resultierender Feststoffgehalt $<0,1\%$). Als Gerät wurde ein Malvern Zetasizer 5000 verwendet. Der Hardware-Korrelator entsprach Typ 7132 mit 62 Korrelationskanälen. Die Messungen wurden mit einem HeNe-Laser (5 mW, $\lambda = 633$ nm) bei einem Detektorwinkel von 90° durchgeführt.

3.3 Differentialkalorimetrie

Differentialkalorimeter (DSC) dienen der Messung von Phasenübergängen fester und flüssiger Substanzen [Wiese 99]. Dabei wird die Wärmemenge (spezifische Wärme) gemessen, die einer Probe als Funktion der Temperatur (konstante Temperaturänderung) zugeführt oder entnommen wird. Im Bereich von Phasenumwandlungen treten deutliche und charakteristische Abweichungen in der resultierenden Kurve auf (s. Abbildung 3-1). Endotherme Umwandlungen, wie z.B. Schmelzprozesse oder Modifikationsänderungen im festen Zustand, erfordern die zusätzliche Zufuhr von Wärme. Dies wird als positiver Ausschlag registriert. Negative Peaks treten bei exothermen Umwandlungen wie z.B. Kristallisation in Erscheinung. Glasübergänge sind mit einem Sprung in der spezifischen Wärme und damit mit einer Stufe in der Aufzeichnung verbunden.

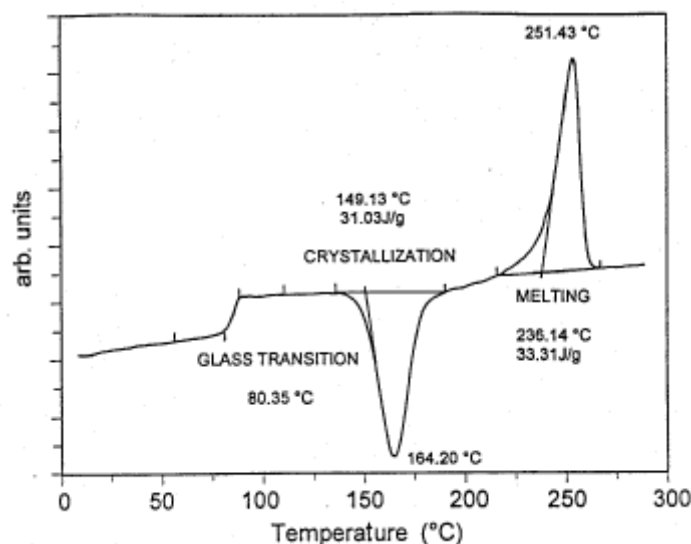


Abbildung 3-1: Glasübergang, Kristallisieren und Schmelzen von Polyethylenterephthalat (PET)

Die Funktionsweise des Differentialkalorimeters sei folgendermaßen erläutert: Die Probe wird üblicherweise in einen Aluminiumtiegel gepackt und in eine der beiden Heizpfannen im Meßkopf gelegt. In die zweite Heizpfanne positioniert man ein leeres Aluminiumtöpfchen (= Referenz). Beim Aufheizen wird den beiden Heizpfannen die gleiche Wärmemenge zugeführt, so daß ihre mittlere Temperatur nach der vorgegebenen Heizrate ansteigt. Die Temperaturunterschiede zwischen Probe und Referenzprobe werden permanent gemessen und ausgeglichen. Während einer endothermischen Umwandlung müssen der Probe zusätzliche Wärmemengen zugeführt werden, um die Heizrate konstant zu halten. Dies wird als positiver

Ausschlag in der aufgetragenen Funktion Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz und der Temperatur registriert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Differentialkalometrie zur Bestimmung des Glasübergangs von Polymeren verwendet. Damit versteht man das Einfrieren von „mikrobrownschen“ Bewegungen von Kettensegmenten. Unterhalb der Glasumwandlungstemperatur T_g sind in erster Näherung nur noch lokale Umlagerungen und Schwingungen um feste Lagen möglich.

Dazu wurden 10-20 mg eines getrockneten Polymerfilms in einem Aluminiumtiegel eingewogen. Die Messungen wurden an einem Mettler DSC30-Gerät durchgeführt. Als Heizrate wurde 10 K/min und als Temperaturbereich -100 bis 160°C gewählt. Zur Bestimmung des T_g wurde der Wendepunkt des Kurvenverlaufs beim zweiten Aufheizen mittels eines Auswerteprogrammes (Mettler TA72AT.1) bestimmt.

3.4 Polyelektrolyttitration

Mittels Polyelektrolyttitration unter der Wirkung eines Strömungspotentials wurde die Oberflächenladung von Latexteilchen bestimmt [Fischer 88, Osterhold 95]. Die Messung erfolgte mit einem Partikel-Ladungs-Detektor der Fa. Mütek Typ PCD 03 pH.

Dazu wird die zu untersuchende Dispersion in ein zylindrisches Gefäß aus Teflon gegeben, in dem sich ein Kolben periodisch bewegt (Aufbau des Gerätes s. Abbildung 3-2).

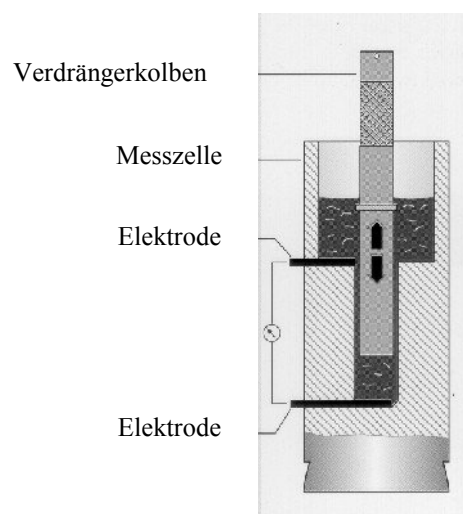


Abbildung 3-2: Aufbau des Partikelladungsdetektors [Mütek 99]

Durch die Bewegung des Kolbens wird eine Flüssigkeitsströmung erzeugt, die die Adsorption von kolloidalen Ladungsträgern an die Oberfläche der Meßzelle und des Verdrängerkolbens bewirkt. Die diffuse Ionenwolke in der Umgebung der adsorbierten Teilchen wird dadurch abgeschert, nicht jedoch die fest gebundenen Ionen (s. Abbildung 3-3). Durch die Verschiebung der Ladungen wird ein sogenanntes Strömungspotential induziert, welches über zwei Meßelektroden abgegriffen wird (s. Abbildung 3-2). Die Ladungsbestimmung erfolgt nun durch Titration von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten. Die Polyelektrolytlösung wird solange zugegeben, bis die Oberflächenladung der Teilchen vollständig kompensiert und damit das am Gerät detektierte Potential null wird. Der Ladungsgehalt der Dispersion kann dann aus dem Verbrauch an Polyelektrolytlösung bestimmt werden.

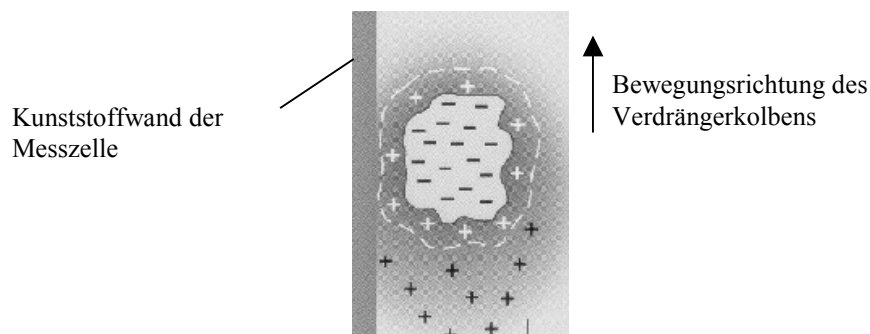


Abbildung 3-3: Adsorbiertes kolloidales Teilchen mit verzerrter, diffuser Ladungswolke [Mütek 99]

Aus dem Volumen V_T und der Ladungskonzentration c_T der zugegebenen Titratorlösung läßt sich die entsprechende Äquivalenzladungsmenge n_L berechnen, die am Neutralpunkt der Oberflächenladung aller Partikel in der Dispersion entspricht.

$$(3-11) \quad n_L = c_T \cdot V_T.$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Partikelladungsdetektor ausschließlich Teilchen mit monovalenten Säuregruppen auf deren Oberflächen analysiert. Die Stoffmenge der Ladung in Gleichung 3-11 entspricht daher der Stoffmenge an Säuregruppen. Die Anzahl der Säuregruppen N_s wird dann durch Gleichung 3-12 bestimmt:

$$(3-12) \quad N_s = N_A \cdot n_L,$$

mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol.

Die Masse eines Partikels m_p berechnet sich unter der Annahme einer Kugelform durch

$$(3-13) \quad m_p = \rho_{Pol} \cdot V_p = \rho_{Pol} \cdot \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot \pi,$$

wobei ρ_{Pol} der Dichte des Polymers, V_p dem Volumen eines Partikels und D dem Durchmesser eines Partikels entsprechen. Die Anzahl der Partikel N_p in der analysierten Dispersion berechnet sich aus dem Quotienten der Gesamtmasse der Polymere m_{Pol} und der Masse eines Partikels m_p .

$$(3-14) \quad N_p = \frac{m_{Pol}}{m_p}.$$

Die Anzahl der Säuregruppen $N_{L/P}$ pro Partikel wird durch den Quotienten aus der Anzahl der Säuregruppen N_S und der Anzahl der Partikel N_p bestimmt.

$$(3-15) \quad N_{L/P} = \frac{N_S}{N_p},$$

Die Flächenladungsdichte F_L einer Säuregruppe auf der Oberfläche der Partikel errechnet sich aus dem Quotienten von $N_{L/P}$ und der Oberfläche der Partikel O_K (= Kugel).

$$(3-16) \quad F_L = \frac{N_{L/P}}{O_K} = \frac{N_{L/P}}{4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}.$$

Aus den Gleichungen 3-11 bis 3-16 erhält man einen Ausdruck für F_L aus experimentell zugänglichen Größen.

$$(3-17) \quad F_L = \frac{N_A \cdot c_T \cdot V_T \cdot \rho_{Pol} \cdot D}{m_{Pol} \cdot 6}.$$

Der Kehrwert von F_L wird als Parkfläche P einer Säuregruppe bezeichnet und entspricht dem durchschnittlichen Flächenbedarf (in \AA^2) einer Säuregruppe auf den Latexkugeln.

Typischerweise wurden 500µl ultrafiltrierte Dispersion (Feststoffgehalt ca. 1%) in die Meßzelle gegeben. Der pH-Wert der Dispersion wurde dann mit 1 N NaOH-Lösung auf 10 eingestellt, um die vollständige Dissoziation der schwach sauren COOH-Gruppen zu gewährleisten. Anschließend wurde mit einer Polyanionlösung (üblicherweise 0,001 N Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Lösung) bis zum Neutralpunkt titriert. Die Titration wurde zweimal wiederholt und der durchschnittlicher Verbrauch an Polyelektrolytlösung aus den drei Messungen wurde zur Auswertung verwendet.

3.5 Optische Mikroskopie

In der optischen Mikroskopie wird ein Bild durch die Wechselwirkung von Licht mit einer Probe erzeugt. Damit können feine Strukturen in oder auf einer Probe mit 2 bis 2000-facher Vergrößerung visualisiert werden. Die maximal erreichbare Auflösung^I beträgt ca. 0,5 µm, die hauptsächlich durch die Objektivlinse^{II} und optische Wellenlänge limitiert ist.

Das allgemeine Funktionsprinzip eines konventionellen Mikroskopes sei im folgenden nur kurz erläutert. Für weitergehende Informationen wird auf die Literatur verwiesen [Sawyer 96, Davidson 01, Elliot 01]. Ein Lichtstrahl wird durch die sogenannte Feldlinse gesammelt und durch die Kondensorlinse auf die Probe fokussiert. Der Strahl wird durch die Probe absorbiert und gestreut, so daß nur der mit der Probe nicht wechselwirkende Teil über die Objektivlinse das Abbildungssystem des Mikroskopes erreichen kann und damit zur Bildgebung beiträgt. Diesen Abbildungsmodus nennt man **Hellfeld**. Der Kontrast wird dabei durch Unterschiede in der optischen Dichte und Farbe im Probenmaterial erzeugt.

Typische Forschungsmikroskope können in Auflicht- und Durchlichtanordnung betrieben werden (s. Abbildung 3-4). In der Durchlichtanordnung wird der Lichtstrahl über die Kondensorlinse zur Probe und anschließend zum Abbildungssystem gelenkt, die aber nur für transparente Proben verwendet werden kann. Die Kondensorlinse und das Abbildungssystem befinden sich dabei auf gegenüberliegenden Seiten der Probe. Dickere Proben oder Licht

^I Als Auflösung bezeichnet man die minimale Entfernung zwischen zwei Objekten, bei welcher sie noch als zwei Objekte erkannt werden können.

^{II} Der entscheidende Parameter für die Auflösung der Objektivlinse ist ihre sogenannte numerische Apertur, die vom Brechungsindex des Mediums vor der Objektivlinse und Aperturwinkel des Objektivs (= Öffnungswinkel des Objektivs) abhängt.

absorbierende Trägermaterialien (z.B. Si-Wafer) können dagegen besser im Auflichtmodus analysiert werden. Hier wird der Lichtstrahl durch das Objektiv auf die Probe projiziert und von der Probe wieder in das Objektiv reflektiert.

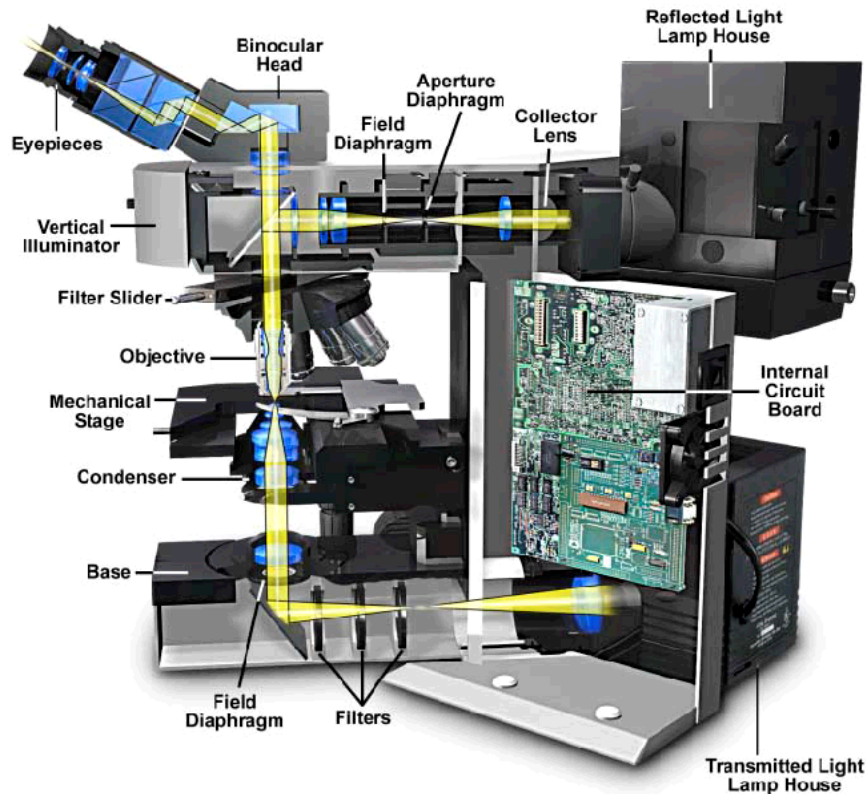


Abbildung 3-4: Aufbau eines modernen Mikroskopes [Davidson 01]

Das Mikroskop ist für transmittierendes sowie für reflektierendes Licht konfiguriert. Der Schnitt zeigt die verschiedenen Strahlenwege sowie die wichtigsten Komponenten wie Objektiv- und Kondensorenlinse, Filter, Strahlenquellen und Probenstisch.

Der Kontrast kann aber auch durch andere Methoden erzeugt werden. Im **Dunkelfeldmodus** werden im Gegensatz zum Hellfeld nur gestreute Strahlen zur Abbildungsebene durchgelassen. Damit läßt sich häufig ein besserer Kontrast als im Hellfeld erreichen (s. Abbildung 3-5). In einem Differentialinterferenzkontrastmikroskop (DIC-Mikroskop) wird ein polarisierter Lichtstrahl in zwei Hälften geteilt, die in der Probenebene voneinander verschoben sind. Nach dem Durchgang der Probenebene werden sie wieder zusammengeführt, so daß ein Interferenzmuster entsteht, das für den Kontrast verantwortlich ist (s. Abbildung 3-5). Da die geteilten Strahlen nur durch einen sehr kleinen Abstand voneinander entfernt sind, können geringe Änderungen in der Dicke oder im Brechungsindex der Probe einen starken Kontrast hervorrufen. Daher eignet sich beispielsweise ein DIC-Mikroskop in Reflektion hervorragend zur Analyse von Oberflächenrauigkeiten.

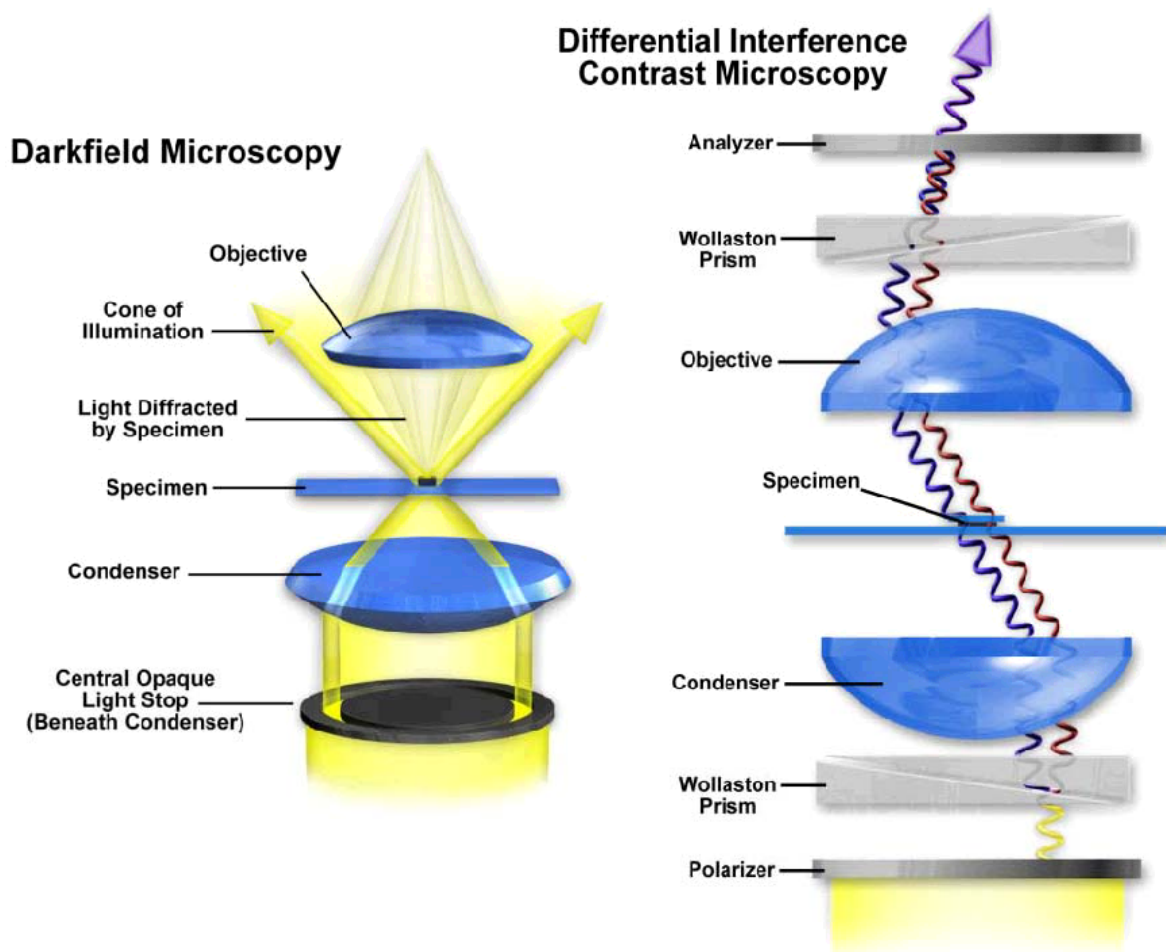


Abbildung 3-5: Funktionsschema eines Dunkelfeld- und DIC-Mikroskopes [Davidson 01]

Die **Fluoreszenzmikroskopie** dient zum Abbilden von Fluoreszenz auf der Probenoberfläche. Die Probe kann dabei entweder selbst fluoreszieren (primäre oder Autofluoreszenz) oder mit Fluorophoren spezifisch markiert werden (sekundäre Fluoreszenz). Eine extrem geringe Oberflächenkonzentration der Fluoreszenzmoleküle reicht bereits für ihre mikroskopische Detektion aus (ca. 50 Moleküle pro μm^2) [Rost 92, Abramowitz 93, Herman 98]. Die Fluoreszenzmoleküle emittieren Licht bei einer spezifischen Wellenlänge, während sie kürzerwellig angeregt werden. Das optische Bild wird durch einen Emissionsfilter analysiert, der das Anregungslicht blockiert und nur die längerwellige Fluoreszenzstrahlung durchläßt. Damit werden nur diejenigen Regionen abgebildet, in welchen die fluoreszierenden Moleküle konzentriert sind.

Die mikroskopischen Untersuchungen von Glas- und Siliziumträgern wurden an einem Zeiss Axioskop im Auflichtmodus (Strahlenquelle: HBO-Lampe) durchgeführt, das mit einer Digitalkamera (Zeiss AxioCam) ausgestattet ist. Als Abbildungsmodus wurde neben dem

Hellfeld auch Dunkelfeld, DIC und Fluoreszenz verwendet. Für die Fluoreszenzmikroskopie wurde ein Fluoreszenzfiltersatz eingesetzt (Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Ex}} = 450\text{-}490\text{ nm}$, Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{Em}} > 515\text{ nm}$). Die Oberfläche wurde dafür mit einem speziellen Fluoreszenzfarbstoff markiert (Markierung s. Kapitel 8.2.3)

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Für die genaue Analyse von Materialien reicht häufig die Auflösung der optischen Mikroskopie nicht mehr aus. Für diesen Zweck werden leistungsfähigere Instrumente eingesetzt, wie beispielsweise das Rasterelektronenmikroskop (SEM oder REM). Das SEM bietet unter moderaten Kostenaufwand umfangreiche Informationen über die Zusammensetzung und Topographie der Probe mit Auflösung von bis zu ca. 5 nm in relativ kurzer Zeit.^I Das Kernstück eines SEMs stellt die sogenannte Elektronensäule dar, die im wesentlichen aus einer Elektronenkanone und mehreren magnetischen Linsen, die sich im Vakuum befinden, besteht. Die Elektronenkanone erzeugt Elektronen und beschleunigt diese auf Energien im Bereich von 0,2-30 keV. Magnetische Linsen reduzieren den Durchmesser des Elektronenstrahls und transferieren einen schmalen, fokussierten Strahl auf die Probe, die sich in einer Vakuumkammer befindet. Ein Ablenkungssystem in der Elektronensäule führt den Strahl auf der Probenoberfläche punktförmig über die Oberfläche. Aus dieser Rasterung wird dann das Bild zusammengesetzt. Ein Punkt des Bildes wird dabei durch Analyse der Emission von Elektronen und Photonen von der Oberfläche generiert, die aus der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe resultieren (s. Abbildung 3-6). Diese Emissionen werden durch spezifische Detektoren eingesammelt. Am häufigsten werden Detektoren für Sekundärelektronen (SE) und von der Probe rückgestreuten Elektronen (BSE) verwendet.^{II} Die hochenergetischen, rückgestreuten Elektronen stammen nicht nur von der Oberfläche, sondern hauptsächlich von tieferen Regionen der Probe (s. Abbildung 3-6). Ihr Kontrast hängt von der Topographie der Probe und von der durchschnittlichen Ordnungszahl der Probensubstanz ab. Die Sekundärelektronen stammen dagegen aufgrund ihrer geringen

^I Ausführliche Informationen zur Rasterelektronenmikroskopie können in der Standardliteratur nachgelesen werden [Bindell 92, Goldstein 92, Sawyer 96].

^{II} Per Definition werden alle Elektronen mit Energien kleiner als 50 eV als Sekundärelektronen bezeichnet [Sawyer 96]. Rückgestreute Elektronen weisen daher höhere Energien auf.

Energie ausschließlich von den ersten paar Nanometern der Probenoberfläche ab und beinhalten daher überwiegend Informationen über die Topographie der Probe.

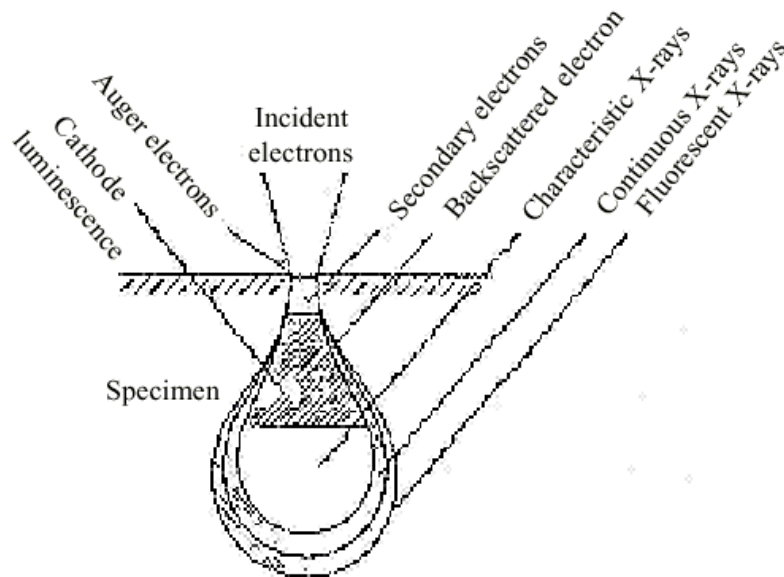


Abbildung 3-6: Wechselwirkungsvolumen zwischen Primärstrahl und Probe [JEOL 01]

Polymerproben können mit konventionellen SEMs aufgrund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Neigung zu ausgeprägter Strahlenschädigung nicht direkt abgebildet werden. Daher werden sie üblicherweise mit einem dünnen Schutzfilm aus Gold überzogen. Darauf kann durch Verwendung von modernen SEMs verzichtet werden, die mit niedriger Beschleunigungsspannung (< 5 keV) betrieben werden [Butler 95, Thomas 95, Jaksch 95, Joy 96]. Die Untersuchung bei niedrigen Beschleunigungsspannungen begrenzt die bei Polymeren ausgeprägte Strahlenschädigung auf die Probenoberfläche (Strahlenschädigung bei Polymeren s. auch Kapitel 2.6). Das Volumen des Materials bleibt dagegen von der niederenergetischen Elektronenstrahlung verschont. Zusätzlich weisen die Oberflächen der Polymerproben bei Beschleunigungsspannungen zwischen 0,8 und 1,6 keV einen Ladungsneutralpunkt auf, bei welchem die Anzahl der „emittierenden“ Elektronen gleich der Anzahl an eingehenden (= Primärstrahlelektronen) ist. Als Folge lädt sich die zu untersuchende Polymerprobe an diesem Punkt im Elektronenstrahl nicht auf. Bei sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen (< 1 keV) kommt es jedoch zu einer geringen Verbreiterung des Primärstrahls, so daß hochauflösende Bilder (Auflösung < 10 nm) in der Regel nicht mehr realisierbar sind.

Die Messungen wurden an einem Niedrigspannungs-SEM (LV-SEM) der Fa. LEO (Typ Gemini 1530) mit SE-Detektor durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung wurde von 0,2 bis 3 keV variiert. Das Gerät wurde primär zur Untersuchung der kugelförmigen Morphologie

von Latexteilchen verwendet. Dazu wurden die Partikel durch einfaches Eintrocknen aus ihrer Dispersion auf Siliziumträger gebracht. Diese wurde dann mit doppelseitigen Klebeband auf einen Probenhalter fixiert und direkt analysiert.

3.7 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM = „Atomic Force Microscopy“ oder SFM = „Scanning Force Microscopy“) lassen sich Oberflächenprofile von Materialien im μm -Bereich bis hin zu molekularen Dimensionen charakterisieren [Goh 95, Sawyer 96]. Dazu wird mit einer scharfen Spitze (Krümmungsradius: 20-50 nm), die an einer 100 μm langen Blattfeder (= Kantilever) befestigt ist, die Probenoberfläche abgerastert (s. Abbildung 3-7). Die Spitze besteht normalerweise aus einem Silizium- oder Siliziumnitrideinkristall, deren Ende idealerweise die Dicke eines Atoms besitzt, was aber praktisch nicht erreicht wird. Die Blattfeder ist im AFM fixiert und die Probe wird durch ein Piezostellelement bewegt. Oberflächenkräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche bewirken die Auslenkung des Kantilevers im Mikro- und Nanometerbereich, welche durch einen von der Blattfeder reflektierten Laserstrahl detektiert wird (s. Abbildung 3-7). Die Auslenkung des Laserstrahls in Abhängigkeit der Position des Piezoelementes werden durch die Elektronik des AFMs in eine dreidimensionale Oberflächentopographie umgewandelt.

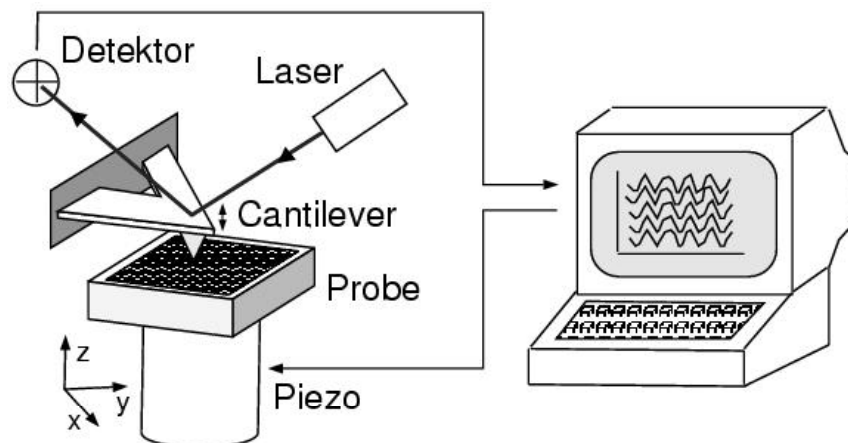


Abbildung 3-7: Funktionsschema eines Rasterkraftmikroskopes [Jonas 96, Goh 95]

Die einfachste Meßmethode bezeichnet man als **Kontaktmodus**, in welchem die Spitze die Probenoberfläche permanent berührt. Man unterscheidet hier zwischen einer Messung bei konstantem Abstand und konstanter Kraft. Im ersten Fall schwingt das Piezoelement nur in

der x-y-Ebene und aus der Auslenkung der Blattfeder ergibt sich ein Kraftprofil der Probenoberfläche. Im zweiten Fall wird die Auslenkung der Blattfeder konstant gehalten. Daraus erhält man dann ein echtes Höhenprofil der Probenoberfläche. Im Kontaktmodus wird aber eine hohe Kraft auf die Probe ausgeübt, welche zu mechanischen Zerstörungen führen können. Daher eignet sich die Methode nur für harte Proben. Für weiche Materialien benutzt man dagegen häufig den Klopfmodus (**Tapping Mode™**), in welchem durch Oszillation der Blattfeder die Spitze die Probenoberfläche nur zeitweise berührt [DI 98].

Aus dem Höhenprofil der Probenoberfläche läßt sich die Oberflächenrauigkeit Δd_{rms} (= Standardabweichung oder **rms-Wert**) bestimmen.

$$(3-18) \quad \Delta d_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (d_i - d)^2}{m-1}},$$

wobei d_i die einzelnen Höhen im abgerasterten Bereich und m die Anzahl der Werte darstellen.

Eine Erweiterung des „Tapping Mode™“ stellt das sogenannte „**Phase Imaging**“ dar [DI 99]. Damit kann man Unterschiede in der Zusammensetzung, Adhäsion, Reibung und Viskoelastizität der Probenoberfläche analysieren. Das Phasenbild erhält man durch Analyse der Kantileveroszillation, welche über die Bewegung des Piezoelementes (Anregungssignal) sowie direkt aus der Bewegung des Federbügels (Antwortsignal) analysiert wird. Vergleicht man beide Schwingungen, so gleichen sie sich in Frequenz und Amplitude. Jedoch zeigt sich eine von den Materialeigenschaften der Probenoberfläche abhängige Phasenverschiebung. Im Phasenbild werden klebrige und weiche Materialoberflächen dunkel und harte Oberflächen hell dargestellt.

Mit dem Kontakt-AFM lassen sich auch die Reibungseigenschaften von Materialoberflächen bildlich darstellen (LFM = „**Lateral Force Microscopy**“) [DI 01]. Der Kantilever bewegt sich dabei abhängig vom Höhenprofil der Probe in vertikaler Richtung, die vom Laserstrahl detektiert wird. Durch die Bewegung der Spitze in x-y-Richtung entstehen aber auch Reibungskräfte, die die laterale Auslenkung bzw. Torsion der Blattfeder bewirken, welche durch den Laserstrahl angezeigt wird und damit visualisiert werden kann. Damit kann ein Kontakt-AFM simultan die Topographie und die Reibungseigenschaft der Probenoberfläche abbilden.

Das AFM wurde zur Oberflächenanalyse von molekülbeschichteten Siliziumträgern eingesetzt. Dazu wurde ein Gerät von Digital Instrument (Typ: Nanoscope IIIa MultiMode) mit einer Siliziumspitze (Federkonstante 14 N/m) verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und Luftumgebung durchgeführt.

3.8 Kontaktwinkelgoniometrie

Die Bestimmung des Kontaktwinkels einer Probenflüssigkeit auf einem Substrat in Luft stellt heute eine beliebte Charakterisierungsmethode für die schnelle Abschätzung der Qualität und chemischer Zusammensetzung von Festkörperoberflächen dar [Whitesides 89, Ulman 91, Chan 94, Ulman 95, Kwok 99]. Die Technik basiert auf der Messung der Form eines Flüssigkeitstropfens (normalerweise Wasser) auf der Festkörperoberfläche. Der Kontaktwinkel θ resultiert aus den beteiligten Grenzflächenenergien (gas-fest γ_{SV} , gas-flüssig γ_{LV} , fest-flüssig γ_{SL}), deren Zusammenhang durch die Young'sche Gleichung gegeben ist:

$$(3-19) \quad \gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta.$$

Der Kontaktwinkel ist sehr sensitiv auf die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche und kann für Wasser Werte zwischen annähernd 0° (= hydrophile Oberfläche z.B. aus Silica) und ca. 110° (= hydrophobe Oberfläche z.B. aus Methylgruppen) annehmen. Damit eignet sich die Methode sehr gut für die Verfolgung der Abscheidung von Molekülen auf Festkörperoberflächen [Whitesides 89].

Als **statisch** bezeichnet man den Kontaktwinkel am ruhenden Tropfen. Wird mit einer fein regulierbaren Spritze ein Wassertropfen auf der Probenoberfläche langsam aufgebläht, so nennt man den resultierenden dynamischen Kontaktwinkel als **fortschreitend** (engl.: advancing). Beim Einsaugen des Wassers läßt sich der **rückschreitende** (receding) Kontaktwinkel messen, der im Idealfall mit dem fortschreitenden identisch sein sollte (s. Abbildung 3-8). Im Experiment erhält man aber fast ausschließlich eine Differenz, die sogenannte Hysterese, welche u.a. von Oberflächenrauigkeiten [Buscher 84], chemische Heterogenitäten [McCarthy 99] und dem Ordnungsgrad der terminalen Gruppen und Verunreinigungen abhängt.

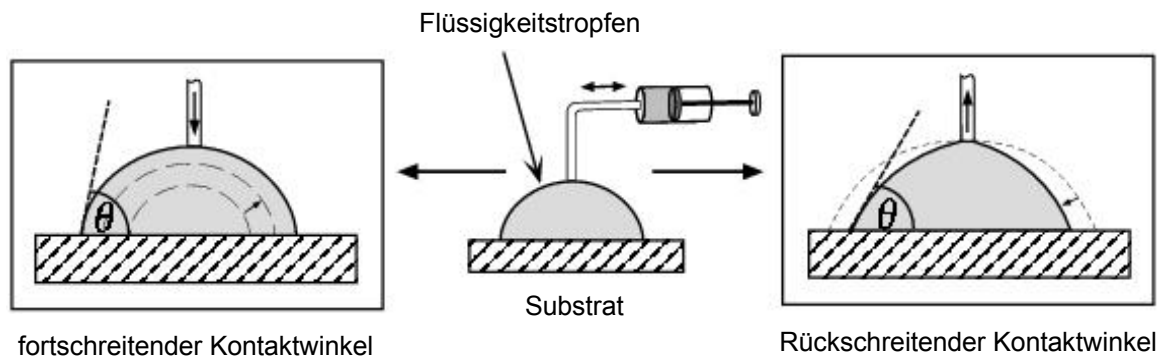


Abbildung 3-8: Messung des fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkels [Kwok 99]

Die Bestimmung der Kontaktwinkel von Wassertropfen wurden an einem Krüss G1-Gerät (Goniometertyp) unter Umgebungstemperatur durchgeführt. Um experimentelle Fehler zu minimieren, wurde an drei verschiedenen Stellen des Substrates jeweils 3x gemessen.

3.9 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie dient zur Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindices dünner Filme auf planaren Substraten [Tompkins 93, Ulman 95]. Das Prinzip basiert auf der Messung der Änderung der Phasenverschiebung und des Polarisationszustandes einer ebenen monochromatischen Welle bei der Reflektion an einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen optischen Brechungsindices. Die Schichtdicke läßt sich dabei über ein angenommenes Schichtsystem mit bekannten Brechungsindices bestimmen.

Die Messungen wurden an einem selbstgebauten Nullellipsometer durchgeführt (Meßanordnung s. Abbildung 3-9). Monochromatisches Licht eines Helium-Neon-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$, 5 mW) wird durch einen Polarisator unter dem Winkel α_1 linear polarisiert. Dieser trifft unter einem Winkel θ auf die Oberfläche des zu untersuchenden Schichtsystems. Durch unterschiedliche Reflektionen der p- bzw. s-Anteile des eingestrahltten Lichtes¹ ist das Licht nach der Reflektion elliptisch polarisiert. Ein Kompensator ($\lambda/4$ -Platte) polarisiert das Licht unter einem Winkel α_2 wieder linear, der über einen weiteren Polarisator (= Analysator) bestimmt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Kompensator vor die Probe

¹ Einen Lichtstrahl bezeichnet man als s-polarisiert, wenn der elektromagnetische Feldvektor des Lichtes senkrecht zur Einfallsebene des Strahls schwingt. Ist er parallel zur Einfallsebene, so spricht man von p-polarisiertem Licht. Die Einfallsebene wird dabei vom einfallenden und reflektierenden Strahl aufgespannt.

positioniert (s. Abbildung 3-9). Dann wurde der Polarisatorwinkel α_1 so verstellt, daß das Licht nach der Reflektion am Schichtsystem linear polarisiert ist. Der Analysator in gekreuzter Stellung löscht dann den Strahl aus.

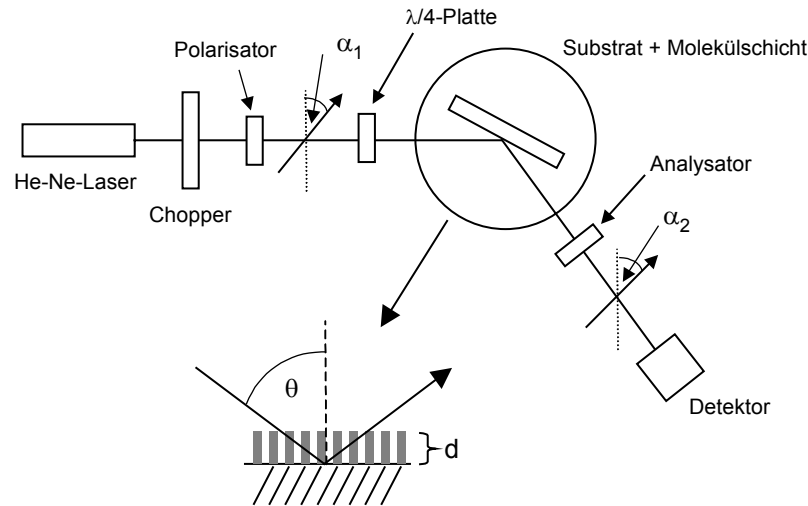


Abbildung 3-9: Prinzip der Ellipsometrie [Biesalski 99, Tompkins 93]

Als Meßergebnis erhält man aus den Winkeln α_1 und α_2 die beiden ellipsometrischen Größen Δ und ψ . Δ definiert sich über die Differenz der einzelnen Phasenverschiebungen zwischen der senkrechten und parallelen Komponente des einfallenden und reflektierenden Lichtes:

$$(3-20) \quad \Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (-180^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ).$$

Als δ_1 bezeichnet man die Phasenverschiebung des einfallenden Lichtstrahls und als δ_2 die des reflektierenden Lichtstrahls. Neben der Phasenverschiebung ändern sich auch noch die Amplituden der s- und p-Komponenten des Lichtes. Über das Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten R^p und R^s wird eine weitere ellipsometrische Komponente Ψ definiert, welche die Änderung dieser Amplituden infolge der Reflexion beschreibt:

$$(3-21) \quad \tan \psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad (0 \leq \Psi \leq 90^\circ).$$

Beide Größen Δ und ψ sind durch die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie verknüpft:

$$(3-22) \quad \exp(i\Delta) \cdot \tan \psi = \frac{R^p}{R^s}$$

Trägt man in einem Diagramm anhand der Fundamentalgleichung Δ gegen ψ auf, so erhält man bei einem festen Einfallswinkel θ und Brechungsindex n_D der Schicht unter Variation der Schichtdicke d_0 der betrachteten Schicht eine ellipsenförmige Δ - ψ -Trajektorie (s. Abbildung 3-10). Aus den gemessenen Größen Δ_{ex} und ψ_{ex} kann nun anhand der Δ - ψ -Modelltrajektorie eine periodische Schichtdicke d abgelesen werden.

$$(3-23) \quad d = d_0 + m \cdot d_p,$$

wobei m einer ganzen Zahl und d_p der Periodizität entsprechen. d_p hängt von der Wellenlänge λ , dem Brechungsindex n_D und dem Einfallswinkel θ ab:

$$(3-24) \quad d_p = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_D^2 - \sin^2 \theta}}.$$

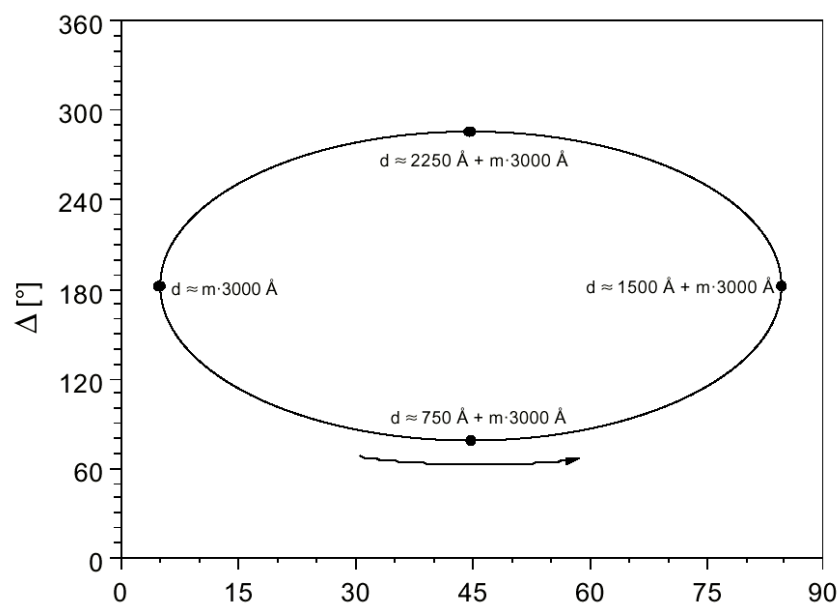


Abbildung 3-10: Schematische Δ - ψ -Trajektorie bei variabler Schichtdicke d [Stöhr 00, Tompkins 93]

Beispielsweise liegt für $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $n_D = 1,4$ und $\theta = 70^\circ$ die periodische Schichtdicke bei $d_p \approx 300 \text{ nm}$ (s. Abbildung 3-10). Für die Messung der Dicke von Molekülschichten ist daher für diese Parameter $m = 0$ und damit $d = d_0$.

Die Ellipsometrie wurde zur Bestimmung der Dicke von Silansichten auf Siliziumträgern eingesetzt. Dazu wurde der Einfallswinkel auf 70° eingestellt und die relative Phasenverschiebung Δ der Siliziumträger an drei verschiedenen Stellen jeweils 3x gemessen. Als Referenz wurden unbeschichtete Si-Wafer verwendet.

4. Strukturierte Silanschichten auf Silicaoberflächen

Ein Ziel in dieser Arbeit bestand darin, durch kontrollierte Organisation von Modellobjekten auf strukturierten Silanschichten Oberflächen zu modifizieren. Dazu sind attraktive Wechselwirkungen zwischen Objekt und Silanschicht notwendig, die durch komplementäre Funktionalitäten auf den jeweiligen Oberflächen realisiert werden können. Silanschichten eignen sich hierzu besonders gut, da sie einerseits einfach hergestellt werden können [Ulman 96] und andererseits Silane mit vielen verschiedenen Kopfgruppen kommerziell erhältlich sind [Gelest 00]. In Kapitel 4.1 werden die Ergebnisse einiger Silanabscheidungen behandelt, die später für den Aufbau lateral strukturierter Molekülschichten verwendet wurden oder prinzipiell verwendet werden können.

Die laterale Strukturierung der Silanschichten wurde mittels Lithographie realisiert. Dazu wurden die Methoden von Kleinfeld et al. und Bourgoïn et al. weiterentwickelt [Kleinfeld 88, Bourgoïn 00]. Dabei wurde aus präparativen Gründen die UV-Lithographie als Modellsystem gewählt. Die Beschreibung der Methode und die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 4.2 vorgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht, Modellobjekte auf silanisierten Oberflächen kovalent zu fixieren. Reaktionen an Oberflächen verhalten sich aber häufig anders als in Lösung. Je nach Bedingung können sie schneller oder langsamer ablaufen [Chechik 00]. Daher wurden Modellreaktionen von Molekülen an Oberflächen als Test für die Reaktivität der Silanschichten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.3 beschrieben.

4.1 Herstellung und Charakterisierung von unstrukturierten Silanschichten

Für die Herstellung der Silanschichten wurden meist Alkoxysilane verwendet. Im Vergleich zu den Chlorsilanen hydrolysieren sie langsamer, wodurch die Bildung von Kondensationsaggregaten auf der Oberfläche zurückgedrängt wird [Arkles 77]. Es ist sogar bekannt, daß Alkoxysilane bei neutralen Bedingungen in Wasser u.U. mehrere Wochen stabil sein können [Gelest 00]. Die Silane wurden mit den beiden gängigen Methoden, der Gasphasen- (GPD) und Flüssigphasenabscheidung (SA), auf die Silicaoberflächen (Glas und Siliziumwafer) chemisorbiert.

Die erhaltenen Schichten wurden primär mittels Kontaktwinkelgoniometrie auf deren Benetzbarkeit mit Wasser untersucht. Daraus können Aussagen über die Polarität der

Oberfläche erhalten werden. Die gemessenen Kontaktwinkel sind stark empirischer Natur, d.h. eine eindeutige Interpretation hinsichtlich einer vollständigen Bedeckung bzw. molekularer Ordnung ist nur durch Vergleich mit Referenzwerten aus der Literatur möglich [Whitesides 89]. Die Dicken der erhaltenen Schichten wurden exemplarisch an repräsentativen Trägern durch Ellipsometrie gemessen. Dabei wurde die Phasenverschiebung eines reflektierten Laserstrahles analysiert. Mikroskopisch wurde die Topographie von silanisierten Oberflächen an ausgesuchten Beispielen mit dem AFM untersucht, wodurch sich beispielsweise Kondensationsaggregate oder Schichtdefekte nachweisen lassen. In Verbindung mit der ellipsometrischen Schichtdicke kann auch eine Aussage über den Schichtaufbau (Monolage – Multilage) getroffen werden.

4.1.1 Gasphasenabscheidung von HMDS

Zur Hydrophobisierung von hydrophilen Silicatträgern wurde zuerst Hexamethyldisilazan (HMDS) ausgewählt. Durch dessen hohen Dampfdruck bzw. niedrigen Siedepunkt (126°C) ist es möglich, die Abscheidung aus der Gasphase durchzuführen [Jonas 96]. Dazu wurden Glasträger dem Dampf von HMDS für 30 min bei Raumtemperatur ausgesetzt. Anschließend wurde der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf dem Träger gemessen (Ergebnis: $a84^\circ/s75^\circ/r65^\circ$ ¹). Der Unterschied zum Kontaktwinkel eines unbeschichteten Trägers ($a29^\circ/s27^\circ/r<10^\circ$) zeigt die erfolgreiche Hydrophobisierung der Glasträger. HMDS reagiert mit SiOH-Gruppen zu Trimethylsilyletherfunktionen auf der Trägeroberfläche. Daraus entsteht eine hydrophobe Monolage bzw. eine „CH₃-terminierte“ Oberfläche mit deutlich geringerer Polarität als die der Glasoberfläche. Das Ausmaß der Hysterese (19°) deutet auf Nanoporen hin, in die zwar kein HMDS, sondern nur kleine Moleküle wie Wasser eindringen können [McCarthy 99]. Für dichte Octadecylthioloberflächen wurden Kontaktwinkel von 110° gemessen [Whitesides 89], die ca. 25° höher liegen im Vergleich zur erhaltenen HMDS-Schicht. In organischen Schichten bestimmen die obersten 0,5-1 nm die Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise die Benetzung [Ulman 96]. Daher ist zu erwarten, daß die unter der HMDS-Monolage liegende polare Silicaschicht für den niedrigeren Kontaktwinkel verantwortlich ist.

¹ 1. Wert (a) = fortschreitender, 2. Wert (s) = statischer, 3. Wert (r) = rückschreitender Kontaktwinkel

4.1.2 Gasphasenabscheidung von OTE

Octadecyltriethoxysilan (OTE) ist ein Silan mit trifunktionalisierter Ankergruppe. Bei der Abscheidung auf Oberflächen bildet es durch Kondensationsprozesse ein mehrdimensionales Netzwerk aus. Eine Silanisierung aus der Gasphase hat den Vorteil, daß das Silan hauptsächlich in monomerer Form auf der Oberfläche adsorbiert. Folglich werden Schichten mit geringer Rauigkeit erhalten.

Der Siedepunkt von OTE liegt im Vergleich zu HMDS bedeutend höher (165°C bei 2,7 mbar). Um eine flächendeckende Abscheidung zu erhalten, muß die Gasphasenreaktion unter drastischen Bedingungen durchgeführt werden. Dazu wurde ein selbstgebauter, mit Glas- und Siliziumträgern und etwas OTE gefüllter Reaktor evakuiert und über den Siedepunkt von OTE erhitzt. Nach 1,5 h Reaktionszeit und Reinigung der Träger wurde die Kontaktwinkel ($\alpha_{111^\circ}/s_{109^\circ}/r_{91^\circ}$) gemessen. Eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom Trägermaterial (Si-Wafer, Glasträger) konnte nicht festgestellt werden. Ein statischer Kontaktwinkel von 109° dokumentiert eine flächendeckende „octadecylterminierte“ Oberfläche [Whitesides 89]. Die Hysterese (20°) deutet wiederum auf Nanoporen hin [McCarthy 99]. Die ellipsometrische Dicke der Schicht beträgt 1,1 (+/- 0,1) nm, was auf eine Monolage hinweist. Die Topographie wurde durch Kontakt-AFM analysiert (s. Abbildung 4-1). Dort erkennt man eine flache Oberfläche mit wenigen Erhebungen (Höhen max. 1 nm). Der rms-Wert¹ der Rasterlinie in Abbildung 4-1 beträgt 0,28 nm und liegt in der selben Größenordnung eines frisch gereinigten und polierten Siliziumwafer (0,13 nm). Nun kann noch die Frage nach der Ordnung innerhalb der Schicht gestellt werden. Die Höhe einer perfekt gepackten OTE-Monoschicht mit 0° Neigungswinkel würde maximal 2,5 nm betragen. Ellipsometrisch wurden 1,1 nm nachgewiesen. Damit müßten die Moleküle bei perfekter Packung um 61° geneigt sein, was sterisch nicht möglich ist. Folglich weist die Probe großflächig keine Ordnung auf.

¹ rms-Wert (= root mean square) = quadratischer Mittelwert der Höhen aller Pixel auf der Rasterlinie

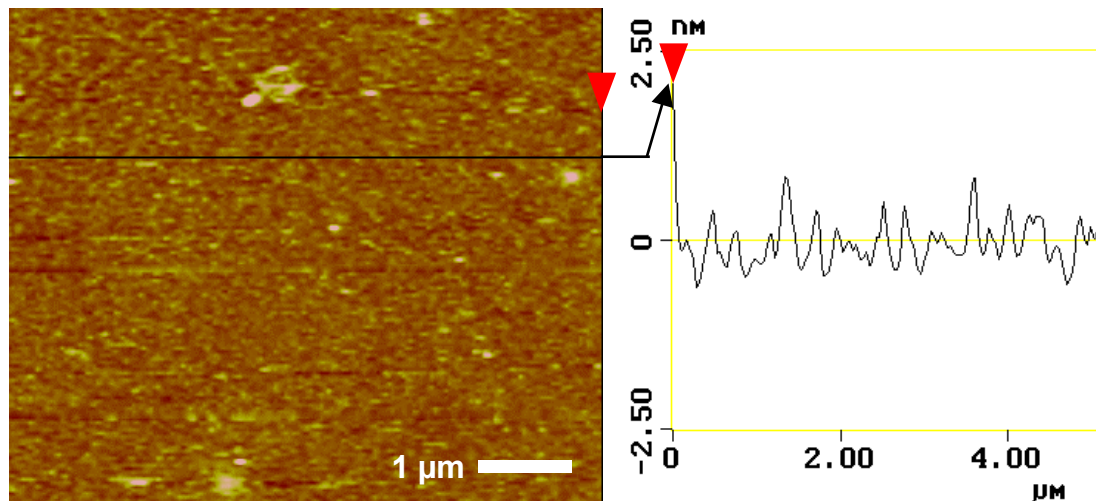


Abbildung 4-1: AFM-Untersuchung eines OTE-modifizierten Siliziumträgers

Das linke Bild zeigt die Topographie der Probe im Kontaktmodus. Das genaue Höhenprofil wird durch den Rasterquerschnitt aufgelöst (rechtes Bild).

4.1.3 Flüssigphasenabscheidung von hydrophoben Silanen

Um die Silanisierung von hydrophoben Silanen wie OTE unter milden Bedingungen durchzuführen, wurde die Flüssigphasenabscheidung nach Goss et al. verwendet [Goss 91]. Dazu wurden die Silane zunächst in einem Lösungsmittel mit katalytischen Mengen an Säure für eine bestimmte Dauer gerührt (= Prähydrolyse). Nach Verdünnen der Lösung mit Cyclohexan wurden die Substrate eingetaucht. Nach einem Temperschnitt, der die Reaktion zwischen Silan und Silicaoberfläche vervollständigt, wurden die Träger gereinigt und der Kontaktwinkel gemessen. Die Reaktion der Silane mit der Silicaoberfläche konkurriert dabei mit Kondensationsprozessen zwischen den Silanmolekülen. Dies bedeutet, daß sich unter Verwendung von Silanen mit trifunktionalisierten Ankergruppen wie OTE Kondensationsaggregate unterschiedlichen Molekulargewichts (Dimere, Trimere, Oligomere, ...) abscheiden [Arkles 97, Ishida 84]. Um hierfür ein Optimum zu finden, wurde die Abscheidung von OTE auf Glasträger unter Variation der Prähydrolysedauer durchgeführt. Die Kontaktwinkel wurden gemessen und gegen die Dauer der Prähydrolyse in einem Diagramm aufgetragen (s. Abbildung 4-2). Man erkennt eine mit steigender Prähydrolysedauer zunehmende Hydrophobizität bzw. Silanbelegungsichte. Der maximale erreichbare statische Kontaktwinkel beträgt 109° für 75 h Prähydrolysedauer, welcher mit einer dichten OTE-Schicht [Whitesides 89] und mit dem Ergebnis der Gasphasenabscheidung von OTE vergleichbar ist (s. Kapitel 4.1.2). Dichtere Schichten sind durch längere Prähydrolyse kaum zu erreichen, da die Polykondensation der Silane die Bildung von noch

größeren Aggregaten bewirkt, welche die Rauigkeit erhöhen. Die Hysterese zwischen fort- und rückschreitendem Kontaktwinkel ($= 20^\circ$) dokumentiert wieder eine nanoporöse Schicht [McCarthy 99].

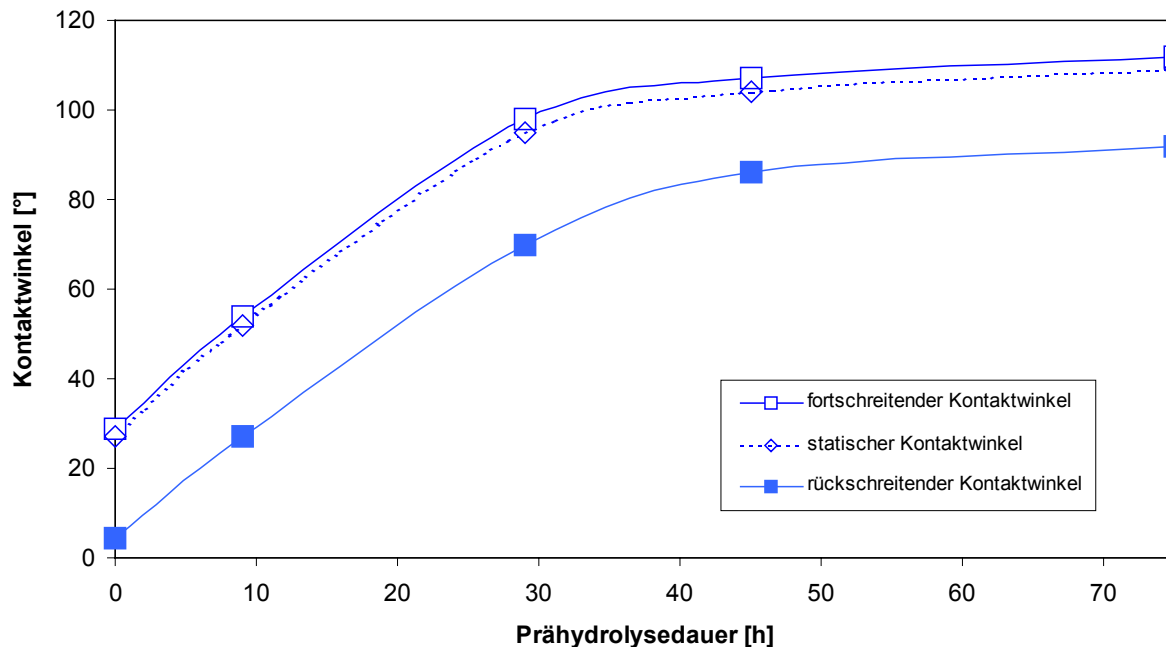


Abbildung 4-2: Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Dauer der Prähydrolyse von OTE

Der gleiche Versuch wurde auch für Octadecyltrimethoxysilan (OTM) durchgeführt. Es konnten aber keine signifikanten Unterschiede im resultierenden Kontaktwinkel im Vergleich zu OTE-Schichten gefunden werden. Methoxysilylgruppen hydrolysieren schneller als Ethoxysilylgruppen [Arkles 97, Gelest 00]. Daher ist bei OTM die Abscheidung von größeren Kondensationsaggregaten als bei OTE zu erwarten.

Weiterhin wurde die Beschichtung der Substrate mit Octadecyldimethylmethoxysilan (ODMM) untersucht. ODMM besteht aus einer Monomethoxysilylgruppe als Anker. Für den statischen Kontaktwinkel einer solchen Schicht auf Glasträgern wurden 63° erhalten, welcher im Vergleich zu OTE/OTM bedeutend geringer ist. Dies deutet offensichtlich auf eine unvollständige Bedeckung der Oberfläche hin. Aime et al. konnten für Monoethoxysilane bei ähnlichen Bedingungen nur wenig chemisorbiertes Silan im Gegensatz zu Triethoxysilanen nachweisen [Aime 96], was auf geringe Mengen an reaktiven Silanol in der Reaktionslösung hindeutet. Möglicherweise ist die Hydrolyse von ODMM bedeutend langsamer als bei OTM/OTE. Zusätzlich können reaktive Silanole von bereits adsorbierten sterisch daran gehindert werden, mit freien Oberflächen-SiOH-Gruppen zu kondensieren, da der

Flächenbedarf von adsorbierten ODDM ($4,9 \times 4,9 \text{ \AA}^2$) dem von SiOH-Gruppen auf SiO₂-Oberflächen ($2,9 \times 2,9 \text{ \AA}^2$) übersteigt. Dagegen ist bei Silanen mit trifunktionalen Ankergruppen wie bei OTM und OTE eine Abscheidung von 2D- und 3D-Kondensationsaggregaten zu erwarten, d.h. nicht jedes monomere Silanol muß eine Bindung mit der Oberfläche für eine flächendeckende Abscheidung eingehen.

Mit Phenyltriethoxysilan (PTE) ist es möglich, Silicaoberflächen mit einer Phenylgruppe zu modifizieren. Dazu wurde wieder die Methode nach Goss et al. verwendet [Goss 91]. Der statische Kontaktwinkel wurde mit 75° gemessen, was auch annähernd von Calvert et al. (65°) berichtet wurde [Calvert 91]. Der Wert liegt im Vergleich zur OTE-Schicht bedeutend niedriger, was auf den Einfluß der Kopfgruppe zurückzuführen ist. Aromatische Substituenten erniedrigen aufgrund ihrer höheren Polarisierbarkeit den Kontaktwinkel mit Wasser. Zusätzlich ist noch ein Einfluß der polaren Silicaschicht zu erwarten, da PTE-Schichten in der Regel dünner als OTE-Schichten sind.

4.1.4 Silanoberflächen mit funktionellen chemischen Gruppen

Bisher wurde die Modifizierung von Silicaoberflächen mit hydrophoben Silanen beschrieben. Um aber die Möglichkeiten der Objektorganisation effizient zu nutzen, ist es notwendig, funktionelle Gruppen in die Silanschichten einzubauen. Dafür können funktionelle Silane mit verschiedenen präparativ interessanten Kopfgruppen kommerziell erhalten werden [Gelest 00].

So können beispielsweise Silicaoberflächen durch Abscheidung von Aminopropyltriethoxysilan (APTE) mit Aminogruppen modifiziert werden. Die Silanisierung ist sogar aus wäßriger Lösung möglich, da oligomeres APTE durch intermolekulare Wechselwirkung der Aminogruppen mit den SiOH-Gruppen stabilisiert wird [Gelest 00].

Der Ablauf der Reaktion entspricht der bereits beschriebenen Abscheidung der hydrophoben Silane. Nach einer Prähydrolyse werden die Substrate in die Silanlösung eingetaucht. Anschließend werden die Träger getempert und gereinigt. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt. Der fortschreitende Kontaktwinkel beträgt 58° , welcher von Haller et al. bestätigt wird [Haller 78]. Im Vergleich zu OTE ist er niedriger, da die Aminogruppe und ein kürzerer Methylenspacer die Polarität der Oberfläche erhöhen. Nach nur einwöchiger Lagerung der APTE-Substrate in Cyclohexan oder Luft erhöhte sich der fortschreitende Kontaktwinkel auf 70° , was auf eine Änderung der Struktur innerhalb der Schicht durch Alterungsprozesse schließen läßt. In der Literatur ist

bekannt, daß die Aminogruppe in APTE mit Oberflächen-SiOH-Gruppen durch H-Brückenbindung rückbinden kann [MacDonald 94]. Diese Umorientierung führt zu einer niedrigeren Polarität der Oberfläche (s. Abbildung 4-3). Diese Erklärung wird auch durch die „Alterung“ der Hysterese unterstützt. Sie beträgt für frisch hergestellte Schichten 33° , was auf eine ausgeprägte Durchdringung der Schicht mit Wassermolekülen aufgrund polarer Aminogruppen hinweist. Die Hysterese sinkt nach einer Woche auf 20° , d.h. durch die Rückbindung von NH_2 auf die Silicaoberfläche können die Wassermoleküle die Schicht weniger gut penetrieren.

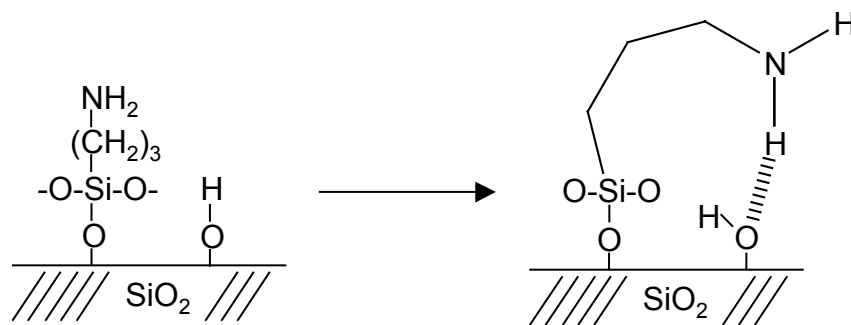


Abbildung 4-3: Möglichkeit der Umorientierung der chemisorbierten APTE-Moleküle auf Silicaoberflächen (Rückbindung der Aminogruppe)

Die Topographie der APTE-Schichten wurde durch oszillierende AFM im intermediären Kontakt (Tapping-AFM) analysiert. Die homogene Schicht und die geringe Rauigkeit (rms-Wert¹ = 0,039 nm) deuten auf eine sehr glatte Schicht hin. Die ellipsometrische Dicke der Schicht wurde mit 0,6 (+/- 0,1 nm) gemessen. Die Dicke wurde an drei unterschiedlichen Stellen auf dem Substrat gemessen. Die Standardabweichung liegt bei 0,1 nm. Daher kann von einer gleichmäßigen Abscheidung von APTE ausgegangen werden. Die Höhe der Schicht deutet auf eine Monolage hin. Eine gleichmäßige Orientierung der Silane innerhalb der Schicht ist nicht zu erwarten, da wässrige Prähydrolysatlösungen verwendet wurden, d.h. es ist eine Abscheidung von 2D- und 3D-Kondensationsaggregaten zu erwarten.

¹ rms-Wert (= root mean square) = quadratischer Mittelwert der Höhen aller Pixel auf der Rasterlinie

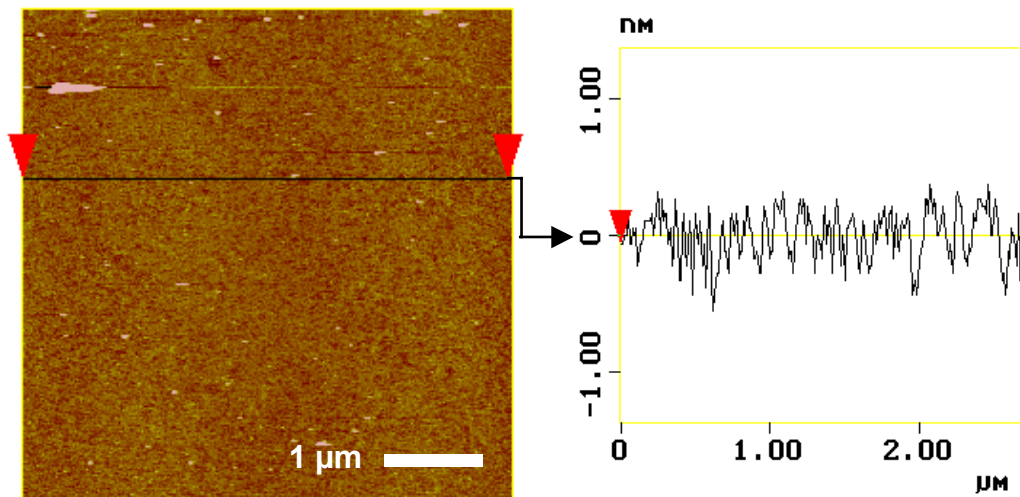


Abbildung 4-4: AFM-Untersuchung an einer APTE-Schicht auf Siliziumträger

Das linke Bild zeigt die Topographie der Probe im Tapping-Modus. Rechts ist der Rasterquerschnitt einer Linie gezeigt.

Bei niedrigen pH-Werten sind die Aminoschichten positiv geladen. Die Ladungsdichte ist jedoch vom pH des Mediums abhängig, was sich für die elektrostatisch getriebene Objektorganisation in wässriger Lösung als ungünstig erwiesen hat (s. Kapitel 6). Daher wurden die Silicaträger auch mit N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid (NR_4^+) modifiziert, welches eine permanente positive Ladung am quartären Stickstoffatom trägt, die nicht durch den pH-Wert verändert werden kann. Die Ergebnisse aus der Kontaktwinkelmessung sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Der fortschreitende Kontaktwinkel wurde mit 72° gemessen, was auf eine ausgeprägte Silanisierung hinweist. Die Hysterese (25°) deutet wieder auf für Wassermoleküle penetrierbare Nanoporen hin. Im Vergleich zu frisch hergestellten APTE ist der fortschreitende Kontaktwinkel um 15° größer, was auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann:

(1) Struktureller Unterschied zwischen NR_4^+ und APTE

Die drei Methylgruppen bei NR_4^+ „schirmen“ die Polarität am N-Atom ab.

(2) Rückbindung der Ammoniumgruppe auf die Silicaoberfläche

Die Abscheidung wurde aus wässriger Lösung bei $\text{pH} = 7$ durchgeführt. Die Silicaoberfläche ist in dieser pH-Umgebung schwach negativ geladen. Dies begünstigt die Attraktion der positiven Ammoniumkopfgruppe und steht in Konkurrenz zur Reaktion der Ankergruppe mit der Silicaoberfläche. Wie bei APTE sind dann mehr hydrophobe CH_2 -Gruppen an der Grenzfläche zu Luft bzw. Wasser lokalisiert, was eine geringere Polarität der Oberfläche bewirkt.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Charakterisierung der funktionellen Silanschichten

Silan	Reaktive Kopfgruppe	Kontaktwinkel ^a			Schichtdicke [nm]
		Adv.	Stat.	Rec.	
APTE	NH ₂	58°	55°	26°	0,6 ± 0,1
		70° ^b	66° ^b	50° ^b	
NR ₄ ⁺	N(CH ₃) ₃ ⁺	72°	69°	47°	-
GLYMO	Epoxy	66°	62°	42°	2,3 ± 0,1
COOCH ₃	Ester	74°	72°	62°	-

^a adv = fortschreitender, stat = statischer, rec = rückschreitender Kontaktwinkel

^b gealtertes APTE (= nach ca. zwei Wochen Lagerung in Cyclohexan oder Luft)

Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) ist ein Silan mit einer Epoxygruppe in ω -Position, die aus präparativer Sicht für Additionsreaktionen von Nucleophilen interessant ist. Die Abscheidung wurde nach Stamm et al. aus Toluol durchgeführt [Stamm 99]. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelgoniometrie und Ellipsometrie sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt. Der fortschreitende Kontaktwinkel beträgt 66°, was im Vergleich zu OTE (112°) auf eine polarere Oberfläche aufgrund der Epoxygruppe schließen läßt. Ein Einfluß der polaren Silicaschicht ist nicht zu erwarten, da die ellipsometrische Schichtdicke 2,3 (\pm 0,1) nm beträgt. Die Dicke einer hypothetischen Monolage würde maximal 0,9 nm betragen. Daraus läßt sich das Vorliegen einer Multilage folgern. Im AFM erkennt man eine homogene Schicht mit Erhebungen von maximal 3 nm Höhe (s. Abbildung 4-5). Die Rasterlinie in Abbildung 4-5 (rms-Wert¹ = 0,80 nm) zeigt eine hohe Rauigkeit im Vergleich zum polierten Siliziumwafern (0,13 nm) und allen bisher untersuchten Silanschichten (maximal 0,28 nm). Dies dokumentiert die vermehrte Abscheidung von 3D-Kondensationsaggregaten.

¹ rms-Wert (= root mean square) = quadratischer Mittelwert der Höhen aller Pixel auf der Rasterlinie

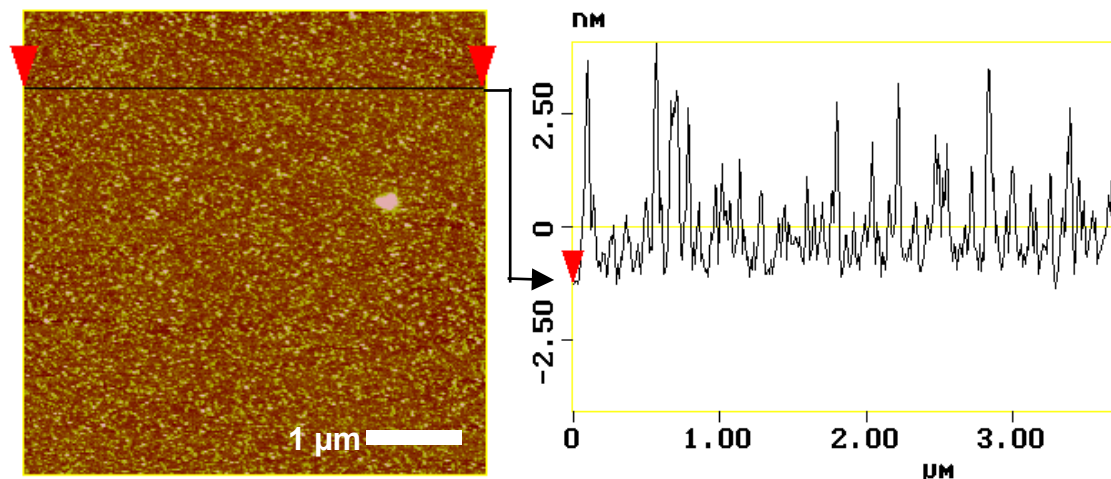


Abbildung 4-5: AFM-Untersuchung an einer GLYMO-Schicht auf Siliziumträger

Das linke Bild zeigt die Topographie der Probe im Tapping-Modus. Das genaue Höhenprofil wird durch einen Rasterquerschnitt aufgelöst (rechtes Bild).

Als letztes Silan wurde 10-(Carbomethoxy)-decyldimethylchlorsilan (COOMe) auf die Silicaoberfläche abgeschieden. COOMe besitzt eine Methylestergruppe in ω -Position, wodurch man nach Hydrolyse den Zugang zur präparativ interessanten COOH-Gruppe erhält. Die Abscheidung wurde wieder in bekannter Reihenfolge durchgeführt. Die Träger wurden zunächst in ein ethanolisches Prähydrolysat eingetaucht, getempert und gereinigt. Die Ergebnisse aus der Kontaktwinkelsonometrie sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Der fortschreitende Kontaktwinkel beträgt 74° , welcher auf eine dichte Estersilanschicht hinweist [Whitesides 89]. Die geringe Hysterese (12°) deutet auf sehr kleine Nanoporen hin [McCarthy 99]. Trotz der schwach polaren Kopfgruppe ist der Kontaktwinkel dieser Schicht sogar größer als der maximal erreichbare Kontaktwinkel bei Octadecyldimethylmethoxysilan, was auf eine ausgeprägte Chemisorption des Monochlorsilans COOMe aufgrund schnellerer Hydrolyse im Vergleich zu Monoalkoxysilanen zurückzuführen ist [Aime 96].

4.2 Lithographische Strukturierung von Silanschichten

4.2.1 Methode

Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.1 gezeigt haben, können Silicaoberflächen durch Silanisierung mit vielen chemischen Funktionen flächendeckend funktionalisiert werden. Um die Silane auch für die Herstellung von strukturierten Molekülschichten anzuwenden, wurde eine Variante der Lithographie von Kleinfeld et al. und Bourgoïn et al. dahingehend

weiterentwickelt [Kleinfeld 88, Bourgoïn 00], daß auf Ätzprozesse, der Verwendung von „Primern“ und zusätzlicher Plasmabehandlung verzichtet werden konnte. Damit können strukturierte Silanschichten ohne Stufen oder größere Rauigkeiten hergestellt werden (Schema s. Abbildung 4-6).

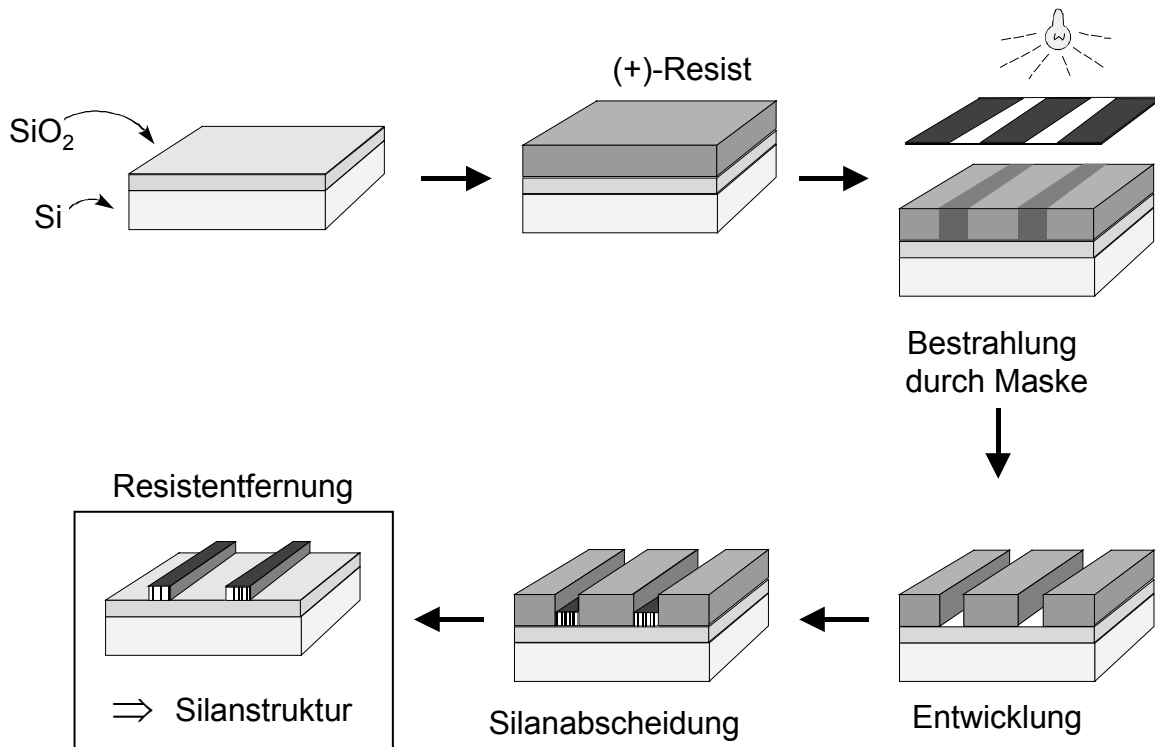


Abbildung 4-6: Weiterentwickelte Variante der Lithographie zur Herstellung von strukturierten Silanschichten

Hier ist die Anwendung von (+)-Resists gezeigt. (-)-Resists würden das invertierte Silanmuster ergeben.

In einem ersten Schritt wird ein strahlensensitiver Resist¹ direkt auf einem Siliziumwafer oder Glasträger durch Aufschleudern („spin coating“) aufgebracht. Durch eine Maske werden dann die Träger mit Partikeln oder Photonen bestrahlt. Im Falle der (+)-Resists wird anschließend der bestrahlte Resist durch einen Entwickler („Developer“) weggelöst. Die frei werdenden Silicabereiche können nun mit einem Silan modifiziert werden. Nach Entfernung des restlichen Resists von der Oberfläche durch eine „Remover“-Lösung erhält man ein Silan-Silica-Muster auf der Oberfläche. Die Musterform entspricht dem Negativ der Maske. Falls ein (-)-Resist verwendet wird, so erhält man das Positiv der Maske. Die strukturierten

¹ Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich ein UV-sensitiver (+)-Photolack („positive tone“) verwendet.

Substrate können noch weiter mit einem zweiten Silan modifiziert werden. Die resultierende Oberfläche wird dann als orthogonale Silanstruktur bezeichnet.

Prinzipiell können mit dieser Methode alle üblichen Partikel- und Photonenstrahlen wie UV, DUV, Röntgen und Elektronen verwendet werden. Entsprechende Resists, Developer und Remover sind kommerziell erhältlich [Bowden 84, Broers 84, Allen 97]. Das unterste Limit der lateralen Strukturbildung wurde bisher mittels Elektronenstrahlolithographie erreicht (2 nm) [Whitesides 99] und könnte theoretisch auch mit dieser Methode umgesetzt werden.

Aus experimentellen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit die UV-Lithographie als Modellsystem mit kommerziellem Resist, Developer und Remover ausgewählt (Details s. Kapitel 8.2.4), da entsprechende Erfahrungen und apparative Ausstattung im Institut bereits bestanden.

4.2.2 Entwicklung von belichtetem Photolack

Silane können nur dort mit der Oberfläche reagieren, wo es frei zugängliche Silanolgruppen gibt. Dazu ist es wichtig, daß durch Entwicklungsschritt der Photoresist an den belichteten Bereichen komplett entfernt wurde. Darüber hinaus ist es interessant, die Qualität der Abbildung der Maske auf den Träger zu überprüfen, indem man die Struktur der Maske mit der des entwickelten Trägers vergleicht. In Abbildung 4-7 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Maske^I (Bild 1) und des entwickelten Trägers (Bild 2) gezeigt. In erster Näherung sind die Strukturen equivalent. Der unscharfe Rand des entwickelten Trägers deutet auf eine „schräge“ Stufe hin, was vom AFM durch einen Rasterquerschnitt bestätigt wird (s. Abbildung 4-8 Bild 3 und 4).^{II} Die Rasterlinie zeigt außerdem auf den entwickelten Bereichen eine glatte Schicht, was auf einen vollständig entfernten Photolack an den belichteten Stellen hinweist.

^I Die Maske besteht aus UV-undurchlässigen Goldquadraten auf einem Quarzträger. Sie wurde von Dr. Kenichi Morigaki am MPI für Polymerforschung hergestellt.

^{II} Möglicherweise ist die Form der Stufe u.a. auf zu lange Entwicklungszeiten zurückzuführen. Da im Rahmen dieser Arbeit primär das Freisetzen der Silicaoberfläche wichtig ist, wurde auf ein Optimieren der Parameter zur Verbesserung der Form der Stufe verzichtet.

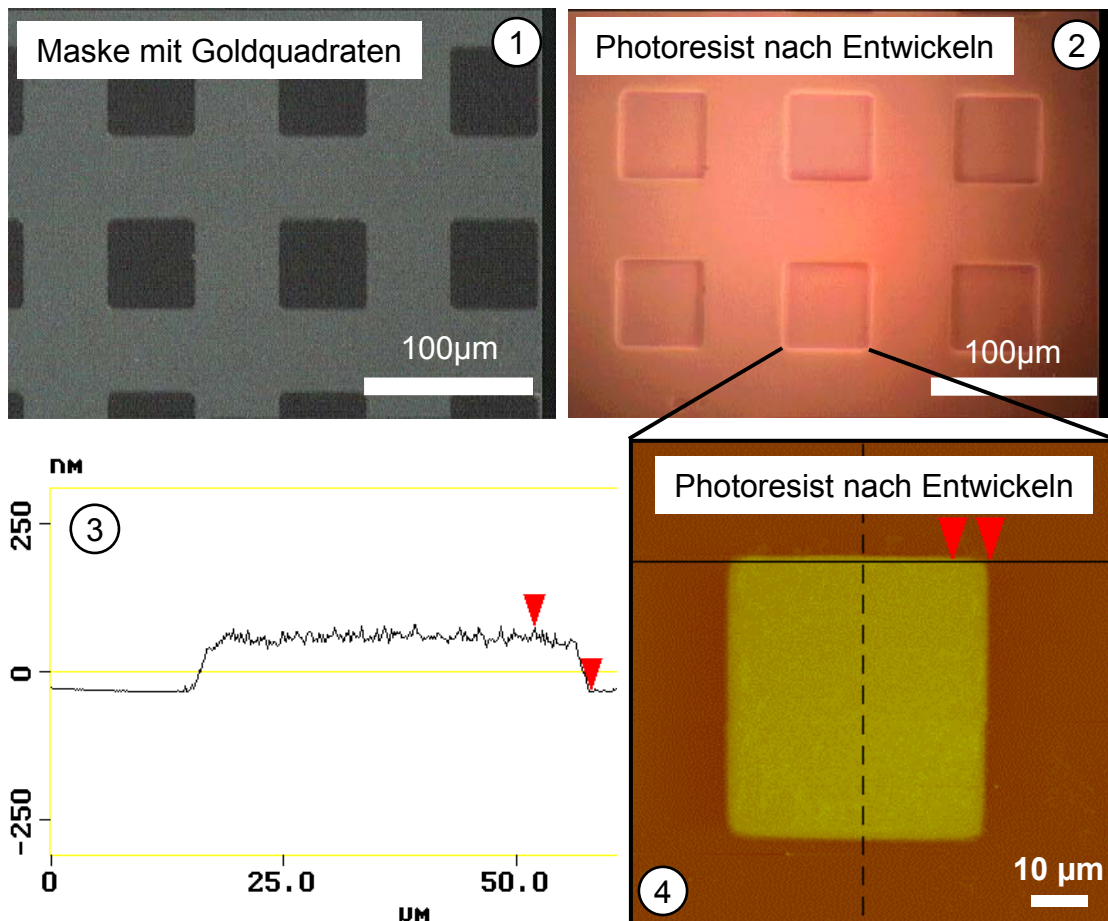


Abbildung 4-7: Oberflächenanalyse nach Entwicklung des Photolacks

Bild 1 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme der Goldmaske. In Bild 2 sieht man die entwickelte Photolackschicht im Lichtmikroskop. In Bild 4 ist ein Photolackquadrat im AFM (Tapping-Modus) gezeigt. Aus dem Rasterquerschnitt (Bild 3) kann die Höhe der Photolackschicht abgelesen werden (hier 106 nm).

4.2.3 Herstellung von hydrophob-hydrophilen Substraten (OTE-SiOH)

Die entwickelten Substrate wurden anschließend mit Octadecylsilan über die Gasphase bedeckt (s. auch Kapitel 4.1.2). Durch anschließendes Entfernen des restlichen Photolacks mit spezieller „Remover“-Lösung wurden die sogenannten hydrophob-hydrophilen **OTE-SiOH**-Träger erhalten. Eines dieser Substrate auf Si-Wafer-Basis wurde zunächst im SEM untersucht, wo das quadratische Muster der Silanmonoschicht als Abbild der Maskengeometrie klar erkennbar ist (s. Abbildung 4-8 Bild 1).

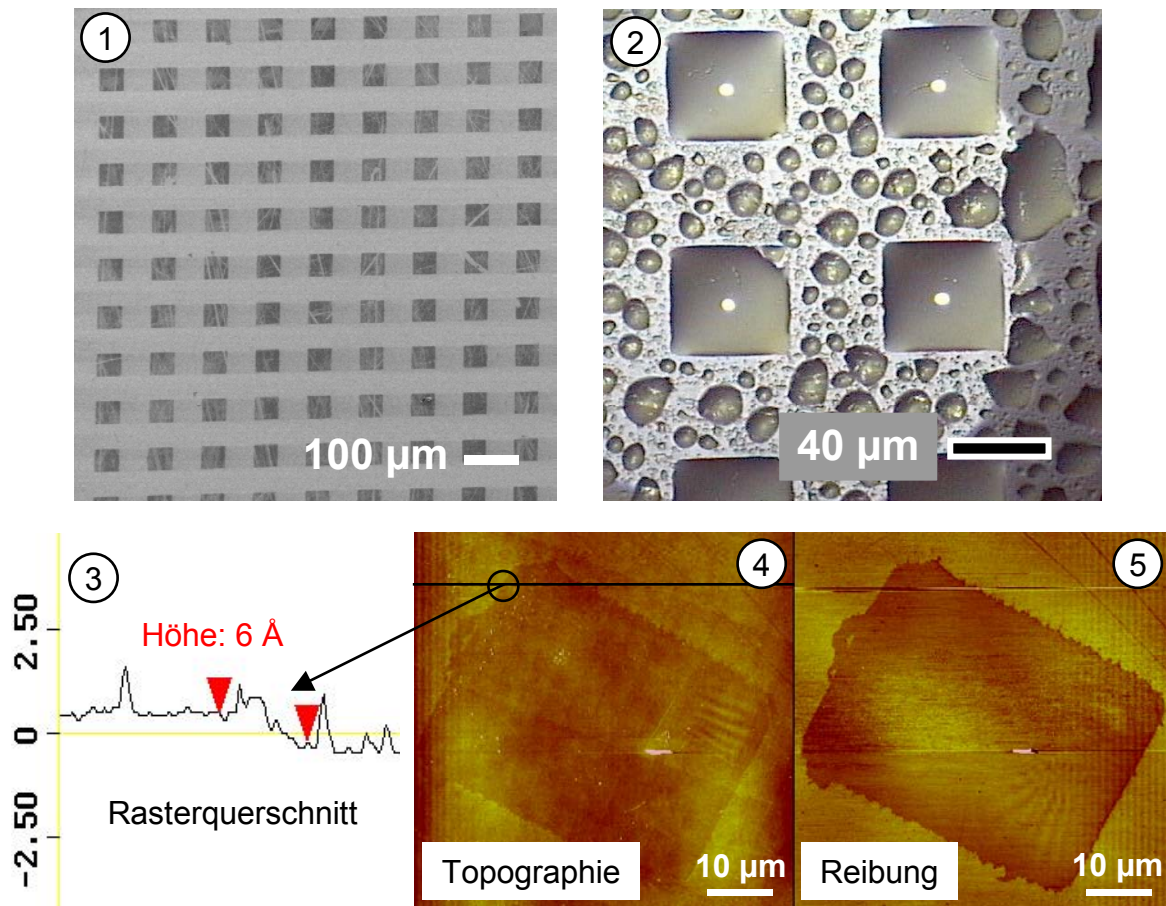


Abbildung 4-8: Oberflächenanalyse eines hydrophob-hydrophilen Substrates (OTE-SiOH)

Im Bild 1 sieht man eine SEM-Aufnahme der Probe, die das quadratische Muster einer OTE-Monoschicht über einen großen Bereich zeigt (Beschleunigungsspannung = 3 keV, auf Si-Wafer). Die mikroskopische Benetzungseigenschaft konnte in Bild 2 aufgelöst werden. Der Glaträger wurde durch ein Peltier-Element unter dem Taupunkt von Wasser gekühlt. Das kondensierte Wasser benetzt hauptsächlich die hydrophilen Silicaquadrate. Im AFM können dann Topographie (Bild 4) und Reibungseigenschaft (Bild 5) überprüft werden. Aus dem Rasterquerschnitt (Bild 3) kann die Höhe der Molekülschicht abgelesen werden (hier 6 \AA).

Die hellen Bereiche zeigen die Stellen mit hoher, die dunklen mit geringer Elektronenkonzentration. Im Vergleich zu den unbedeckten Silicaquadraten wirkt die organische Monoschicht auf der Silicaoberfläche hier offensichtlich als stärkerer Isolator, durch den die Elektronen nicht schnell genug abfließen können. Der Polaritätsunterschied zwischen OTE und Silica konnte durch Kondensation von Wasser auf dem gekühlten Substrat im Lichtmikroskop abgebildet werden, wobei das Wasser vorzugsweise die hydrophilen Silicaquadrate benetzt (s. Abbildung 4-8 Bild 2). Um evtl. Reste an Photoresist auf der Oberfläche auszuschließen, wurde der gleiche Träger, der bereits mit dem SEM untersucht worden war, mit dem AFM analysiert (s. Abbildung 4-8, Bilder 3-5). Im Reibungsbild erkennt man eindeutig ein Silicaquadrat, das auch im Topographiebild aufgelöst werden konnte. Die Rasterlinienrauigkeit im Silicaquadrat gleicht dem eines frisch gereinigten Si-

Wafers, was auch großflächige Reste von Photolack ausschließt. Durch einen Rasterquerschnitt konnte sogar die Stufe an der Grenze zwischen silanisierter und freier Silicaoberfläche aufgelöst werden (Höhe 0,6 nm). Die geringe Höhe wurde durch Ellipsometrie an unstrukturierten OTE-Trägern bestätigt (1,1 (\pm 0,1) nm; s. auch Kapitel 4.1.2). Der geringe Unterschied erklärt sich aus dem Zusammendrücken der Silanschicht durch die Spitze im Kontakt-AFM [Scheumann 00].

Zusammenfassend läßt sich folgern, daß mit **OTE-SiOH** eine erste lateral strukturierte Silanschicht hergestellt werden konnte. Die Silanolgruppen sind dabei in Quadraten lokalisiert, die von hydrophoben OTE umgeben sind.

4.2.4 Herstellung von geladenen strukturierten Substraten (OTE-NR₄⁺)

Die **OTE-SiOH**-Substrate konnten weiter mit einem positiv geladenen NR₄⁺-Silan zur orthogonalen OTE-NR₄⁺-Oberfläche modifiziert werden (s. auch Kapitel 4.1.4). Die Abscheidung wurde aus wäßriger Lösung durchgeführt (Details s. Kapitel 8.2.4.3) und die Oberflächenstruktur mit dem Tapping-AFM untersucht. Im Phasenbild sieht man eindeutig den Materialkontrast in bekannter quadratischer Form (s. Abbildung 4-9). Im Topographiebild konnte dagegen kein Höhenkontrast wie in der Vorstufe aufgelöst werden. Dies bedeutet, daß sich NR₄⁺ offensichtlich auf die Silicaquadrate abgeschieden hat.

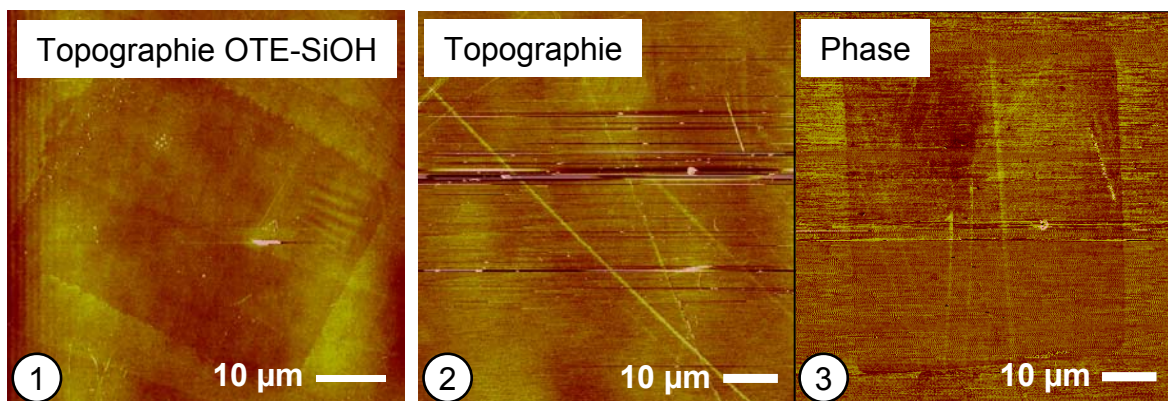


Abbildung 4-9: AFM-Analyse eines ungeladenen-geladenen Substrates (OTE-NR₄⁺)

Das Topographiebild ist in Bild 2, das Phasenbild in Bild 3 gezeigt. Als Vergleich ist das Topographiebild der Vorstufe gezeigt (OTE-SiOH, Bild 1).

4.2.5 Herstellung von aminofunktionalisierten strukturierten Substraten (HMDS-NH₂)

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, sind strukturierte Silanschichten interessant für die selektive Adsorption von Objekten. Aminofunktionen sind dabei besonders interessant, da damit Objekte durch Coulomb-Attraktion [Braun 00, Hammond 00], Koordinationsbindung [Calvert 95, Whitesides 96, Vossmeier 98] und Kovalenzbindung [Slomkowski 99, Nagai 00] fixieren werden können.

Mittels Photolithographie wurde eine Struktur aus NH₂-Quadraten umgeben von hydrophoben HMDS hergestellt. Dazu wurden photolackbeschichtete, entwickelte Glasträger (Herstellung s. Kapitel 4.2.2) über die Gasphase mit HMDS bedeckt. Nach Entfernung des Photolacks wurden die Silanolquadrate mit Aminopropylgruppen durch Eintauchen der Träger in wäßrige APTE-Lösung funktionalisiert. Das Produkt, der sogenannte **HMDS-NH₂**-Träger, wurde im Lichtmikroskop analysiert. Dazu wurde die Probe kurz angehaucht, um die hydrophileren Aminopropylbereiche mit Kondenswasser zu benetzen, und sofort ein Bild aufgenommen (s. Abbildung 4-10 Bild 1). Darin erkennt man eindeutig die mit Wasser benetzten Quadrate (hell). Zusätzlich wurden die Aminogruppen mit dem Fluoreszenzfarbstoff FITC angefärbt und der Träger im Fluoreszenzmikroskop analysiert. In Abbildung 4-10 (Bild 2) sieht man wieder eindeutig das Abbild der Lithographiemaske. Die hellen Bereiche sind hoher Fluoreszenz zuzuordnen. Dies bedeutet, daß auf den hydrophoben Bereichen die Fluoreszenz mit höherer Intensität zu sehen ist. Im Fluoreszenzmikroskop wurden die Quadrate bei höherer Auflösung (100-er Objektiv) fokussiert und man erkennt nun auch Fluoreszenz innerhalb der Quadrate (s. Abbildung 4-10, Bild 3). Der schwarze Punkt im Bild 3 ist auf die Bestrahlung mit hoher Intensität zuzuordnen, bei dem der Fluoreszenzfarbstoff zerstört wurde (Photobleaching). Dies beweist die Existenz des Farbstoffes innerhalb der Quadrate.

Daraus ergeben sich zwei Fragen:

(1) Warum findet man Fluoreszenz auf den inerten HMDS-Regionen?

Fluorescein ist ein Molekül mit polaren und unpolaren Gruppen. Deshalb ist es leicht vorstellbar, daß die Fluoresceinmoleküle attraktiv mit der HMDS-Oberfläche durch beispielsweise van-der-Waals-Anziehung wechselwirken. Folglich ist FITC nicht nur auf den Aminobereichen, sondern auch auf den hydrophoben Bereichen unspezifisch adsorbiert.

(2) Warum findet man höhere Intensität in den HMDS-Bereichen?

Ab einer bestimmten Belegungsdichte von Fluorescein auf der Oberfläche nimmt die Intensität durch „Self-Quenching“ ab [Mol Probes 96]. Es ist daher durchaus möglich, daß die

tatsächliche Konzentration von FITC auf den APTE-Bereichen höher als in den HMDS-Regionen ist.

Aus diesen Überlegungen und der Beobachtung aus dem Benetzungsversuch kann man folgern, daß mit dem **HMDS-NH₂**-Substrat ein lateral strukturierter Aminoträger hergestellt werden konnte.

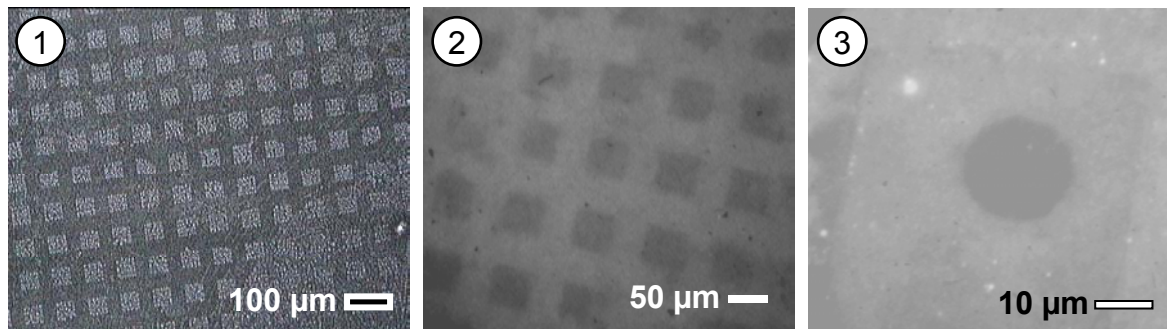


Abbildung 4-10: Lichtmikroskopie an aminostrukturierten Substraten (APS-HMDS-Muster)

Das Bild 1 wurde nach Anhauchen in Auflichtanordnung aufgenommen. Das Muster konnte auch im Fluoreszenzmikroskop (Anregung: 450-490 nm, Emission: >515 nm) nach Anfärben der Aminogruppen mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) beobachtet werden (Bild 2). Bild 3 zeigt die Stelle, die mit hoher Dosis und Auflösung bestrahlt wurde (Photobleaching).

4.3 Modellreaktionen an silanisierten Oberflächen

Um die chemische Anbindung von Modellobjekten (s. Kapitel 6.2) zu testen, wurden Modellreaktionen von Molekülen an silanisierten Oberflächen durchgeführt. Dazu wurde die Carbodiimidkupplung von Carboxyl- und Aminogruppen ausgewählt, da von diesem Reaktionstyp in Lösung quantitative Ausbeuten unter milden Bedingungen zu erwarten sind [Merrifield 85] und er auch in wäßriger Lösung angewendet werden kann.

4.3.1 Modifizierung von oberflächenfixierten Carbonsäureestern zu Säureamiden

In Kapitel 4.1.4 ist die Modifizierung einer Silicaoberfläche mit einem esterfunktionalisierten Silan beschrieben. Diese Substrate wurden in einem ersten Schritt sauer hydrolysiert. Dazu wurde Essigsäure als „weicher“ Katalysator verwendet, da auch Siloxanbrücken prinzipiell sauer hydrolysiert werden können. Um eine Aussage über den Erfolg der Reaktion treffen zu können, wurde die Kontaktwinkelgoniometrie verwendet, da sich die Benetzungseigenschaft der Oberfläche durch die Reaktion aus einem polaren Ester zu einer hydrophilen Säure

drastisch ändern wird [Whitesides 89]. Der statische Kontaktwinkel wurde jeweils vor und nach der Reaktion gemessen und sank von 75° auf 40° (s. Abbildung 4-11). In der Literatur findet man Referenzwerte für die terminale Methylestergruppe mit Decylspacer (67°) und terminale COOH-Gruppen mit $(\text{CH}_2)_{15}$ -Spacer ($<10^\circ$) [Whitesides 89]. Vergleicht man diese mit den experimentellen Ergebnissen, so kann man eine partielle Hydrolyse der Estergruppe folgern. Ein Ablösen des Silans ist unwahrscheinlich, da als Blindprobe versucht wurde, eine OTE-Schicht mit den gleichen Reaktionsbedingungen zu hydrolysieren. Der statische Kontaktwinkel veränderte sich durch die Reaktion nicht, was auf ein Verbleiben des Silans auf der Oberfläche und dadurch auf stabile Siloxanbrücken schließen lässt.

Der hydrolysierte COOMe-Träger wurde anschließend nach Diisopropylcarbodiimid-Aktivierung (DIPC) mit Dodecylamin umgesetzt. Der statische Kontaktwinkel stieg durch die Reaktion von 40° auf 65° , welcher auf eine Umsetzung hindeutet. Für eine vollständige Umsetzung wären hingegen Kontaktwinkel von ca. 104° (typischer Kontaktwinkel einer dichten Dodecylsilylschicht auf Silicaoberfläche [McCarthy 00-II]) erwartet worden. Möglicherweise waren durch unvollständige Hydrolyse nicht genügend reaktive COOH-Gruppen für die DIPC-Kupplung an der Oberfläche.

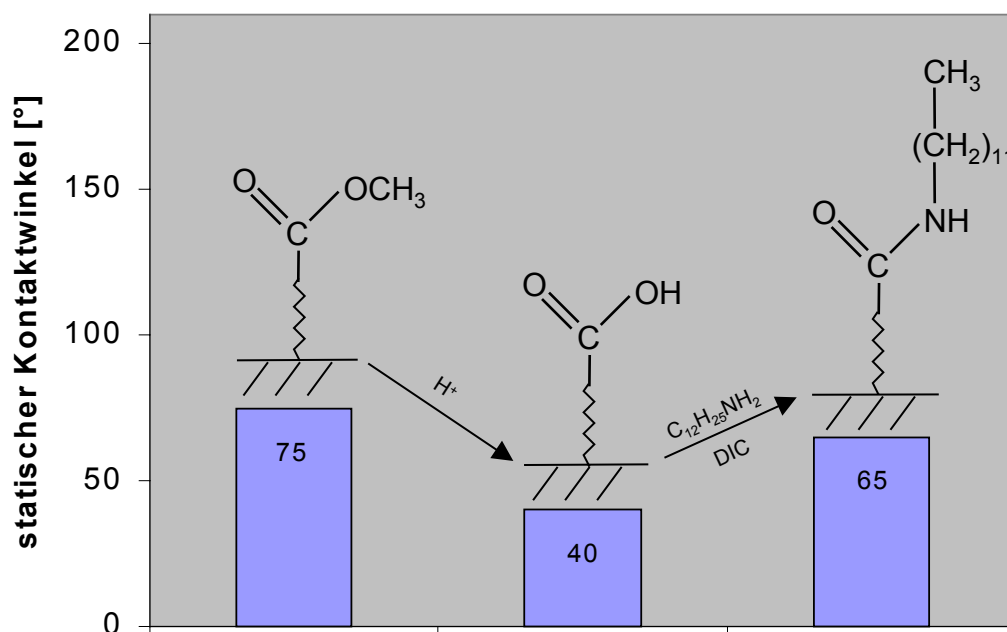


Abbildung 4-11: Esterhydrolyse und Carbodiimidkupplung an silaniserten Oberflächen

4.2.3 Carbodiimidkupplung von oberflächenfixierten Aminen zu Säureamiden

Aminofunktionalisierte Träger können einfach durch Silanisierung in einem Schritt hergestellt werden (s. Kapitel 4.1.4). Carboxylierte Objekte sind ebenso leicht beispielsweise durch Emulsionspolymerisation zugänglich (s. Kapitel 5). Durch Carbodiimidkupplung könnte man solche Objekte direkt auf die Aminooberflächen kovalent fixieren. Daher wurde die Anwendbarkeit dieses Reaktionstyps auf Oberflächen getestet. Dazu wurden frisch hergestellte APTE-Träger (statischer Kontaktwinkel 50°) in eine Lösung mit DIPC-aktivierter Stearinsäure getaucht. Nach dem Reinigungsvorgang wurde sofort der statische Kontaktwinkel gemessen. Dieser stieg durch die Reaktion auf 82° (s. Abbildung 4-12), was eine erfolgreiche Umsetzung aufzeigt. Ein Ablösen des Silans ist hier nicht zu erwarten, da die Stearinsäure als Aktivester zugegeben wurde, von dem keine Katalysatoraktivität für die Spaltung von Siloxanbindungen ausgeht.

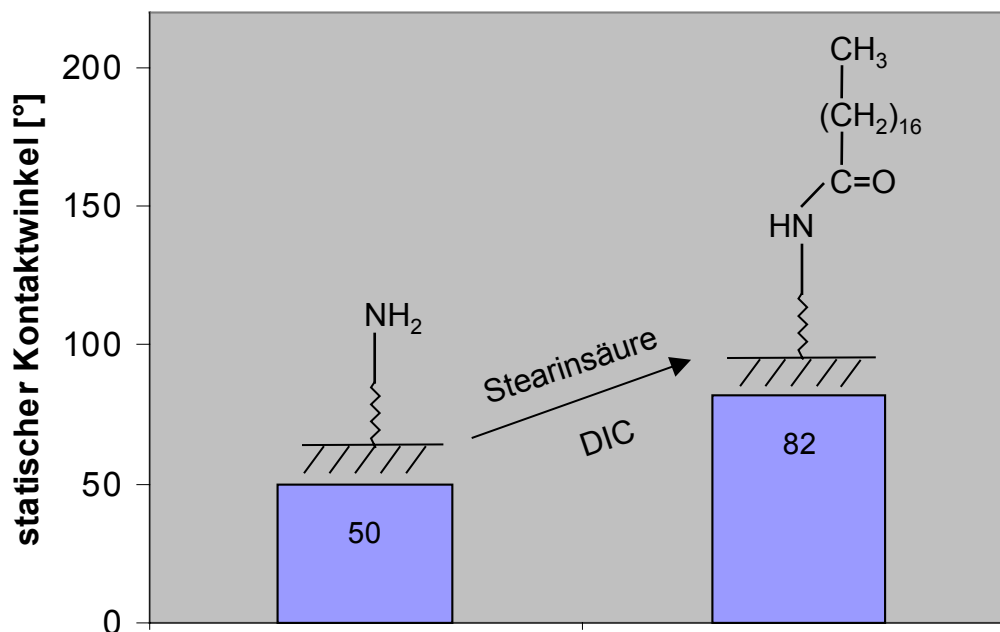


Abbildung 4-12: Carbodiimidkupplung an aminofunktionalisierten Oberflächen

5. Synthese von Latexteilchen als Modellobjekte

5.1 Synthese von Latexteilchen mit kontrollierter Oberflächenladung

5.1.1 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden funktionelle Latexteilchen als Modellobjekte zum Aufbau von Oberflächenstrukturen durch Selbstorganisation dieser Modellobjekte auf strukturierten Substraten verwendet (s. Kapitel 6). Die Oberflächen des Substrats und der Latexteilchen sollten so zueinander komplementär funktionalisiert sein, damit die Selbstorganisation durch attraktive Coulomb-Wechselwirkungen gesteuert wird. Daher wurden Latices mit unterschiedlichen negativen Oberflächenladungsdichten hergestellt. Die Teilchengröße sollte im Submikrometerbereich liegen, da Teilchen mit kolloidaler Dimension kaum sedimentieren und damit eine effiziente Selbstorganisation auf Oberflächen ermöglichen. Für die Synthese solcher Teilchen bietet sich die Emulsionspolymerisation (Theorie s. Kapitel 2.4) an. Dabei können die Oberflächenladungen auf unterschiedliche Weise eingeführt werden: durch Initiatoren (hier: SO_4^- -Gruppe), durch Emulgatoren (hier: SO_3^- und SO_4^- -Gruppen) und durch ionische Monomere (hier: COOH -Gruppe). Die Carboxylgruppe spielt in diesem Kapitel die größte Rolle, da sie in großen Konzentrationen in den Latexpartikeln eingebaut werden kann. Sie ist kovalent ans Polymerteilchen gebunden und daher nicht ablösbar. Als ionisches Monomer wurde die Methacrylsäure (MAS) verwendet, da im Vergleich zur Acrylsäure stabilere Teilchen synthetisiert werden können [Krüger 99]. Einige Teilchen wurden intrapartikulär durch Zugabe von speziellen Comonomeren vernetzt (s. Kapitel 5.1.3). Dies hat den Vorteil, daß solche Partikel in organische Lösungsmittel überführt werden können, ohne sich aufzulösen. Darüber hinaus wurde die Größe der Teilchen genau eingestellt, um einerseits den Einfluß der Sedimentation zu begrenzen und andererseits Oberflächenstrukturen mit unterschiedlicher lateraler Dimension aufzubauen. Dies gelang durch Zugabe von ionischen Emulgatoren (SDS und Dowfax 2A1) und insbesondere durch kontrollierte Zugabe der Reaktionskomponenten (s. eigenes Kapitel 5.3).

Die synthetisierten Latices wurden mit unterschiedlichen kolloid- und polymeranalytischen Verfahren untersucht, um einerseits den Erfolg der Synthese¹ abzuklären und andererseits

¹ Kriterien für Erfolg der Emulsionspolymerisation: hoher Umsatz, stabile kugelförmige Teilchen, Größe der Teilchen wie vorausberechnet

festzustellen, ob die Teilchen den o.g. Anforderungen (Größe, Oberflächenladung, Vernetzung) entsprechen. Die makroskopische Beobachtung (Farbe der Dispersion, Koagulat- bzw. Sedimentmenge) läßt in erster Näherung eine Aussage über den Erfolg der Synthese zu. Beispielsweise deutet eine bläulich-milchige oder milchige Dispersion mit vernachlässigbarer Sediment- bzw. Koagulatmenge auf eine stabile Dispersion mit kleinen Teilchen (100-300 nm im Durchmesser) hin. Der Umsatz der Polymerisation wurde mittels Gravimetrie bestimmt. Die Morphologie der Teilchen wurde im SEM nachgewiesen, mit dem auch die Trockengröße^I abgeschätzt werden kann. Die Naßgröße^{II} wurde mittels DLS gemessen. Eine Aussage zur Größenverteilung läßt der Polydispersitätsindex aus der DLS und auch eine Analyse der SEM-Bilder zu. Bei manchen Latices wurde die Glasübergangstemperatur (T_g) und die Qualität der Copolymerisation mit Hilfe der DSC bestimmt. Die Oberflächenladungsdichte wurde durch Polyelektrolyttitration an durch Scherung von Ionenwolken entschirmten Latices erhalten. Als charakteristische Größe wurde die sogenannte Parkfläche berechnet, welche sich aus dem Flächenbedarf pro Ladungseinheit ergibt.

5.1.2 Anionische PBMA-Latex

Winnik et al. publizierten 1999 die Synthese von carboxylierten PBMA-Latices durch gekeimte 3-Stufen-Emulsionspolymerisation [Winnik 99]. In der 1. Stufe wurden in einem Batch-Prozeß die Saatteilchen hergestellt, die als Vorlage für die Synthese der Kernteilchen (2. Stufe) durch semikontinuierliche Monomer- und Initiatorzugabe dienten. Die Kernteilchen wurden aus 100% BMA gefertigt. Die Schale (3. Stufe) wurde analog zur 2. Stufe in einem semikontinuierlichen Prozeß polymerisiert. In der Literaturvorschrift wurde zum Hauptmonomer (BMA) noch 5 mol% MAS und 5 mol% Hydroxyethylmethacrylat dem Monomerzulauf beigemischt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Latices wurde die Literaturvorschrift dahingehend modifiziert, daß neben 90 mol% BMA auch 10 mol% MAS dem Reaktor

^I Trockengröße der Latexteilchen: Größe im Vakuum ohne niedermolekulare Anteile wie z.B. Lösungsmittel, Restmonomer

^{II} Naßgröße der Latexteilchen: Größe in der Dispersion, d.h. Teilchen sind aufgrund niedermolekularer Anteile gequollen => Naßgröße > Trockengröße

zugegeben wurde. Als anionischer Stabilisator wurde SDS und als Initiator KPS verwendet. Detaillierte Synthesevorschriften sind im Kapitel 8.3 aufgeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse der Charakterisierung sind in Tabelle 5-1 zusammengefaßt. Makroskopisch konnten in allen drei Stufen stabile milchige Dispersionen (bläulich-milchig bei **37-1**) mit vernachlässigbarer Koagulat- und Sedimentmenge beobachtet werden. Die Polymerisationsumsätze entsprachen üblichen Werten bei der Emulsionspolymerisation (s. Tabelle 5-1). Der Teilchendurchmesser aus der Lichtstreuung stieg von 106 nm (Saat) über 197 nm (Kern) auf 217 nm (Kern-Schale). Sehr wahrscheinlich wuchsen die Saatpartikel während der 2. und 3. Stufe ohne Zweitnukleation an (s. dazu genauer Kapitel 5.3).

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Charakterisierung der Dispersionsserie 37

Latex	Zusammensetzung des Monomerzulaufs	Umsatz Polymerisation	D _{DLS}	Parkfläche [Å ² /Säuregr.]	T _g [°C]
37-1 (Saat)	100% BMA	102% ¹	106 nm	k.A.	k.A.
37-2 (Kern)	100% BMA	83%	197 nm	k.A.	29,0
37-3 (Kern-Schale)	94% BMA 6% MAS	85%	217 nm	203	30,3

¹ Abweichung über 100% stammt möglicherweise vom Verdampfen von Wasser aus dem Reaktor durch N₂-Strom.

Die Kern-Schale-Dispersion **37-3** wurde näher mit speziellen Analysemethoden untersucht. Im SEM erkennt man Kugeln mit homogener Größenverteilung (s. Abbildung 5-1). Die Trockengröße (ca. 200 nm) ist dabei wie erwartet kleiner als die Naßgröße (217 nm). Das SEM-Bild wurde in einer Hochvakuumkammer aufgenommen, d.h. es ist zu erwarten, daß alles Restmonomer und Lösemittel (Wasser) sowie evtl. andere vorhandene niedermolekulare Anteile aus den Teilchen entweichen und sie dadurch schrumpfen. Die innere Morphologie der Teilchen kann aufgrund der begrenzten Penetrationsdichte des Elektronenstrahls im SEM nicht bestimmt werden. Es ist aber zu erwarten, daß das in das Polymer eingebaute hydrophile Monomer MAS eher in den Randzonen der Partikel zu finden ist [El-Aasser 97-II]. Für ähnliche Teilchen konnte dies auch experimentell durch Staining-TEM aufgeklärt werden [Winnik 99].

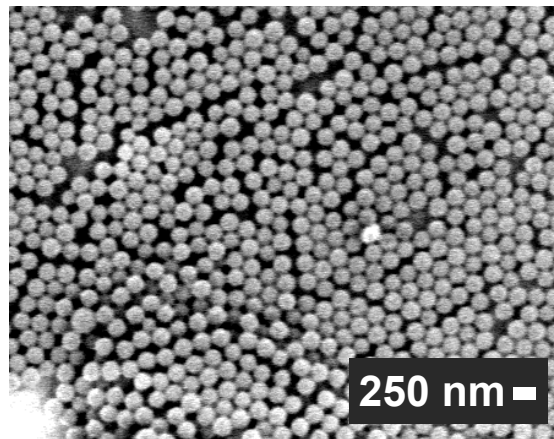


Abbildung 5-1: LV-SEM an PBMA-Latexprobe **37-3**

Das Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen.

Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC ermittelt (s. Tabelle 5-1). Die Polymere in **37-2** bestehen zu 100% aus BMA-Einheiten, während in **37-3** BMA mit MAS copolymerisiert wurde (molares Verhältnis im Monomerzulauf = 1:9). Für **37-3** ($30,3^{\circ}\text{C}$) liegt T_g etwas höher als für **37-2** ($29,0^{\circ}\text{C}$). Der geringe Unterschied kann durch den Einfluß der MAS erklärt werden, deren T_g des Homopolymers (228°C) weit über dem von reinen PBMA liegt [Brandrup 89]. Für die dritte Stufe (**37-3**) konnte nur ein T_g festgestellt werden, was auf eine statistische Copolymerisation von BMA und MAS hinweist.

Die Oberflächenladung der ultrafiltrierten Latices wurde mittels quantitativer Polyelektrolyttitration bestimmt. Aus dem Ergebnis der Titration wurde die Parkfläche berechnet und beträgt für **37-3** $203 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$ ($= 14 \times 14 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$). Dies bedeutet, daß eine Säuregruppe an der Oberfläche der Teilchen eine Fläche von $14 \times 14 \text{ \AA}^2$ besetzt. Theoretisch stammen die Säuregruppen vom Initiator ($-\text{SO}_4\text{H}$), vom Restemulgator ($-\text{SO}_4\text{H}$), und von der MAS ($-\text{COOH}$). Die Menge an Initiator kann bei den verwendeten Säuregruppenverhältnissen vernachlässigt werden [Krüger 96]. Die Menge an Restemulgator kann dagegen nicht immer vollständig mittels Ultrafiltration und anderen Methoden wie der Behandlung mit Ionentauschern entfernt werden [Puri 01-II, Schöpe 01]. Es ist daher möglich, daß geringe Mengen an Restemulgator zur Oberflächenladung beitragen.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so kann gefolgert werden, daß stabile anionische Kugeln mit definierter Größe und Ladung synthetisiert werden konnten.

5.1.3 Anionische PnBA-Mikrogele

In der Diplomarbeit von C. Krüger ist die Synthese von PnBA-Mikrogelen mit sehr hoher COOH-Funktionalität beschrieben [Krüger 99]. Diese Arbeit diente als Grundlage für die Synthese der Dispersionen **104-2** und **129-3**. Wie bei der Herstellung der Dispersionsserie **37** wurde wieder die gekeimte Mehrstufen-Emulsionspolymerisation verwendet. Entsprechend den Syntheseschritten bestehen die Teilchen **104-2** und **129-3** schematisch aus einem PBMA-Kern und einer vernetzten Schale auf Basis von PnBA.

5.1.3.1 Synthese kleiner PnBA-Mikrogele

Die Mikrogeldispersion **104-2** wurde in zwei Stufen hergestellt. Im ersten Schritt wurde wieder die Standard-PBMA-Saat synthetisiert (**104-1**, gleicher Ansatz wie **37-1**), aus denen dann die Kern-Schale-Teilchen **104-2** entstanden. Die Monomere verteilen sich auf 15% in der Saat und 85% in der Schale. Als anionische Emulgatoren wurden SDS (1. Stufe) und Dowfax 2A1 (2. Stufe) und als Initiator KPS verwendet. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Charakterisierung der Dispersionsserie 104

Latex	Zusammensetzung des Monomerzulaufs	Umsatz Polymerisation	D_{DLS}	Parkfläche [$\text{\AA}^2/\text{Säuregr.}$]
104-1 (Saat)	100% BMA	101% ¹	81 nm	k.A.
104-2	70% nBA 10% AMA 20% MAS	99%	155 nm	44

¹ Abweichung über 100% stammt möglicherweise vom Verdampfen von Wasser aus dem Reaktor durch N_2 -Strom.

Makroskopisch konnten wieder milchige und stabile Dispersionen mit vernachlässigbarer Koagulatmenge erhalten werden. Die Polymerisationsumsätze waren in beiden Stufen praktisch quantitativ (s. Tabelle 5-2) und lieferten Teilchen mit Durchmessern von 81 nm (**104-1**) bzw. 155 nm (**104-2**). Das SEM zeigte für die **104-2**-Kugeln eine homogene Größenverteilung (s. Abbildung 5-2). Aus dem Ergebnis der Titration an der ultrafiltrierten

Dispersion **104-2** konnte eine Parkfläche von $44 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$ ($6,6 \times 6,6 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$) berechnet werden. Da die Menge an Initiator- SO_4H vernachlässigt werden kann [Krüger 96], stammen die Säuregruppen von den COOH -Gruppen und von Restemulgatoren. Die Ladungsdichte liegt um das Fünffache höher als bei **37-3** ($203 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$). Dies ist primär auf die höhere Konzentration an MAS im Monomierzulauf (20% bei **104-2** im Vergleich zu 10% bei **37-3**) zurückzuführen. Um den Einfluß der Säuregruppen ($\text{COOH} = \text{Monomer}$, SO_4H & $\text{SO}_3\text{H} = \text{Emulgator}$) unterscheiden zu können, wurde die maximale Belegungsdichte an Restemulgator P_E auf der Teilchenoberfläche abgeschätzt (Berechnung s. Anhang E). Sie basiert auf der hypothetischen Annahme des ungünstigsten Falls, daß sich die gesamte zugegebene Menge an Tensid auf der Partikeloberfläche befände und nicht abwaschbar wäre. Die daraus resultierende Parkfläche aus reinen Emulgatorkopfgruppen liegt mit $131 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$ deutlich über der Parkfläche aus der Titration. Dies bedeutet, daß mindestens die Differenz eindeutig den COOH -Gruppen zuzuordnen ist. Die reale Oberflächenladungsdichte der COOH -Gruppen liegt sehr wahrscheinlich noch höher, da die Abschätzung von P_E von nicht abwaschbaren Emulgatoren ausgeht, was sicher nicht der Wirklichkeit entspricht (genauer s. Anhang E).

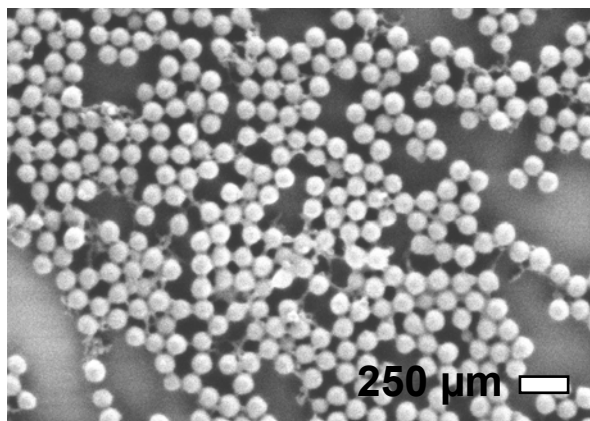


Abbildung 5-2: LV-SEM an PnBA-Latexprobe **104-2**

Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen.

Zusammenfassend läßt sich aus den Ergebnissen der Charakterisierung folgern, daß mit **104-2** anionische, kugelförmige PnBA-Mikrogele mit hoher Oberflächen- COOH -Funktionalität hergestellt wurden.

5.1.3.2 Synthese großer PnBA-Mikrogele

Ziel der Synthese war es, carboxylierte PnBA-Mikrogele von mehr als 200 nm Durchmesser herzustellen. Diese sollte analog der Herstellung von **104-2** in einem Mehrstufenprozeß mit dem Unterschied der Synthese von größeren PBMA-Kernen realisiert werden.

Dazu wurde wieder eine Standard-PBMA-Saat verwendet (**129-1**, analog **37-1** und **104-1**), aus denen dann in einer 2. Stufe die PBMA-Kerne entstanden. In der 3. Stufe (Schalensynthese) wurden neben dem Hauptmonomer nBA (80%) noch 10% AMA und 10% MAS zugegeben. Als Emulgatoren und Initiator wurden wieder SDS (1. und 2. Stufe) und Dowfax 2A1 (3. Stufe) bzw. KPS verwendet. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt.

Tabelle 5-3: Ergebnisse der Charakterisierung der Dispersionsserie 129

Latex	Zusammensetzung des Monomerzulaufs	Umsatz Polymerisation	D _{DLS}	Parkfläche [Å ² /Säuregr.]
129-1 (Saat)	100% BMA	k.A.	80 nm	k.A.
129-2 (Kern)	100% BMA	98%	159 nm	k.A.
129-3 (Kern-Schale)	70% nBA 10% AMA 20% MAS	107% ¹	250 nm	7

¹ Abweichung über 100% stammt möglicherweise vom Verdampfen von Wasser aus dem Reaktor durch N₂-Strom.

Makroskopisch konnten wieder stabile milchige Dispersionen mit vernachlässigbarer Koagulat- und Sedimentmenge beobachtet werden. Die quantitativen Polymerisationsumsätze deuten auf vernachlässigbare Mengen an Restmonomeren hin (s. Tabelle 5-3). Mittel DLS konnten Teilchendurchmesser von 159 nm (**129-2**) und 250 nm (**129-3**) gemessen werden. Damit liegen die Partikel im Zielbereich von über 200 nm (genauer zu Größenkontrolle s. Kapitel 5.3). Das SEM bestätigt die Teilchengröße und man erkennt dort Kugeln mit homogener Größenverteilung (s. Abbildung 5-3). Im rechten Bild (**129-3**) sind die Partikel sogar hexagonal angeordnet, was auf Monodispersität hindeutet. Die COOH-Gruppen werden wahrscheinlich, wie bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben, in den Randschichten der Teilchen angereichert sein. Unklar ist die Verteilung der Polymere aus der ersten und zweiten Stufe (PBMA) und des Polymernetzwerkes aus der dritten Stufe (P(nBA-co-AMA-co-MAS))

innerhalb des Partikels. Dazu läßt sich laut El-Aasser et al. empirisch keine Vorhersagen treffen [El-Aasser 97-II]. Für **129-3** wurde noch die Parkfläche der Säuregruppe bestimmt ($7 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe} = 2,6 \times 2,6 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$). Dies bedeutet, daß eine Säuregruppe eine Fläche von $2,6 \times 2,6 \text{ \AA}^2$ besetzt. Auf den ersten Blick erscheint dieser Wert recht hoch, wenn man den Wert mit typischen Längen einer Kovalenzbindung ($1,5 \text{ \AA}$) vergleicht. Berücksichtigt man jedoch, daß die COOH-Gruppen bei $\text{pH} = 2$ (= pH-Wert während Synthese der Latices) nicht dissoziiert sind und H-Brücken ausbilden, erscheint der Wert 7 \AA^2 für eine Säuregruppe sinnvoll. Die maximal mögliche Belegungsdichte an Restemulgator liegt bei $99 \text{ \AA}^2/\text{Säuregruppe}$ und ist damit wesentlich geringer als die Parkfläche aus der Titration. Die Differenz kann daher sicher den COOH-Gruppen zugewiesen werden (genauer s. Anhang E).

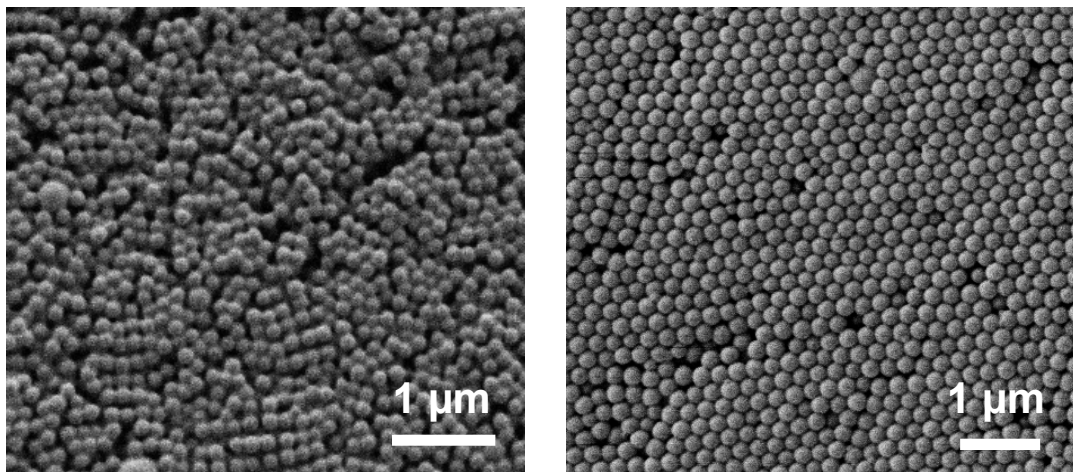


Abbildung 5-3: LV-SEM an der PBMA-Latex 129-2 (links) und PnBA-Latex 129-3 (rechts)
Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen.

Zusammenfassend läßt sich folgern, daß mit Dispersion **129-3** große kugelförmige Mikrogele mit homogener Größenverteilung synthetisiert wurden, an deren Oberfläche sich bedeutende Mengen an COOH-Gruppen befinden.

5.1.4 Schwach geladene PS-Mikrogele

Für die Synthese der PS-Mikrogele dispersion **84** wurde auf die Zugabe von Emulgator als Stabilisator und von MAS verzichtet, um eine geringere Oberflächenladung (nur vom Initiator KPS) zu erhalten. Technisch wurde dies in einem Einstufenprozeß mit Batch-Reaktionsführung umgesetzt. Als Monomer wurden 98% S und 2% DVB (= Vernetzermomomer) verwendet.

Makroskopisch konnte eine stabile, milchige Dispersion mit vernachlässigbarer Koagulatmenge erhalten werden. Der Polymerisationsumsatz lag mit 96% sehr hoch. Nach einigen Stunden Standzeit erkennt man deutlich Sediment, was auf große Teilchen schließen läßt. Mittels DLS wurde dies später bestätigt ($D_{DLS} = 593 \text{ nm}$). Im SEM wurden die Teilchen dann auf ihre Morphologie untersucht (s. Abbildung 5-4). Man erkennt deutlich eine uneinheitliche Teilchenform mit rauher Oberfläche und auch kleine Teilchen mit glatter Oberfläche (Größe ca. 100 nm). Da hier kein stabilisierender Emulgator verwendet wurde, entstanden die großen Teilchen wahrscheinlich durch Agglomeration von kleinen 100 nm-Primärpartikeln. Mittels der Polyelektrolyttitration konnte keine ausgeprägte Oberflächenladung nachgewiesen werden. Eine möglicherweise geringe Oberflächenladung stammt von kovalent gebundenen Sulfatgruppen des Initiators, welche die Teilchen in Suspension stabilisieren.

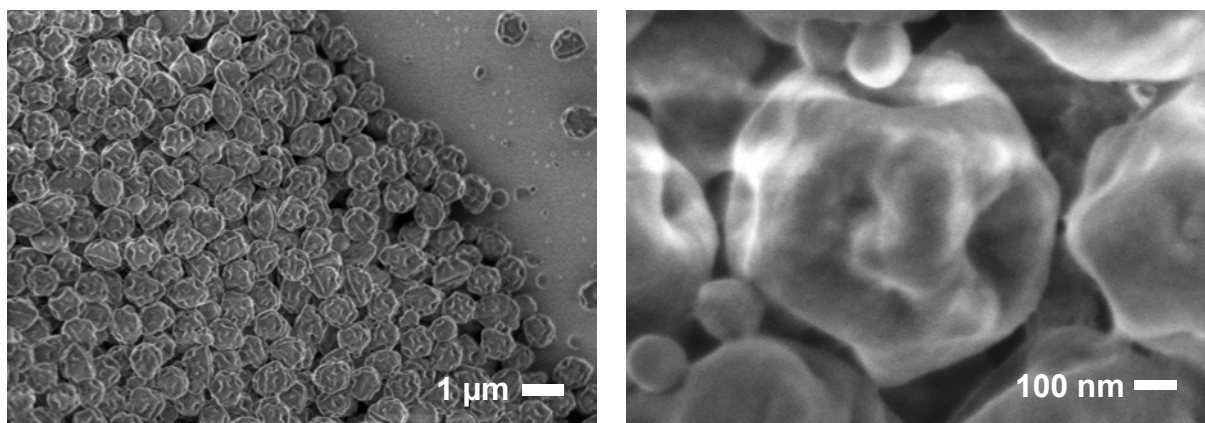


Abbildung 5-4: LV-SEM an der PS-Latexprobe 84

Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen.

5.2 Synthese von Latexteilchen mit unterschiedlichen Filmbildungseigenschaften

5.2.1 Problemstellung

Im Kapitel 7 wird das Verhalten der Morphologie von Polymerteilchen im Elektronenstrahl behandelt. Die dort beschriebene systematische Untersuchung über den Einfluß des Polymertyps auf diesen Effekt konnte nur durch maßgeschneiderte Latices realisiert werden (Systematik der Synthesen s. Abbildung 5-5), deren Synthesen in diesem Kapitel (5.2) behandelt werden. Die hergestellten Polymerteilchen unterscheiden sich kaum in ihrer Größe (140-240 nm im Durchmesser), sondern in ihrer Polymerzusammensetzung.

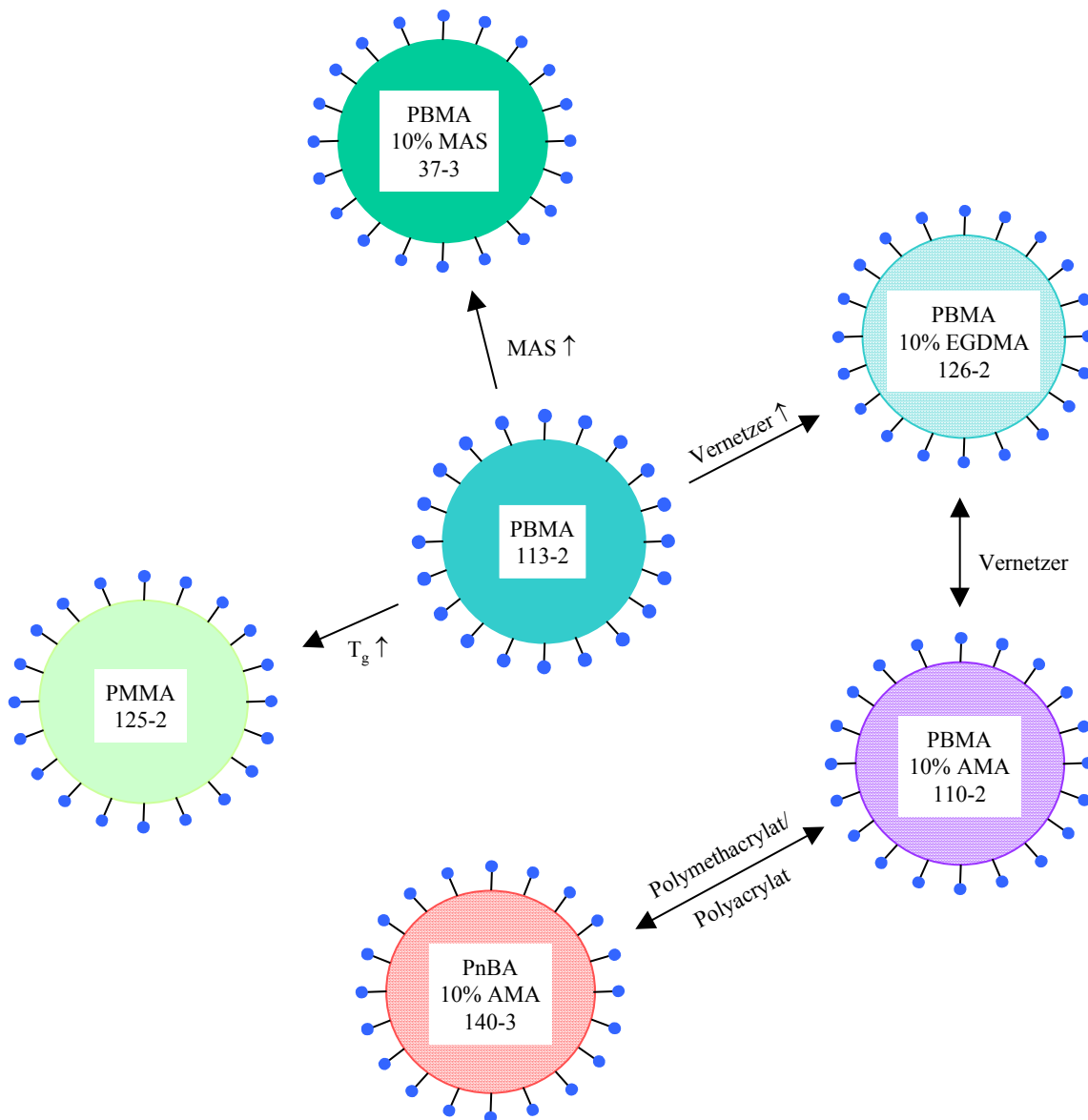


Abbildung 5-5: Systematik der Synthese ausgehend von Partikel **113-2** (100% PBMA)

Die anionischen Latexteilchen wurden durch 2- bzw. 3-Stufen-Emulsionspolymerisation hergestellt. Die Größe der Partikel bewegt sich zwischen 140 und 240 nm.

Ausgehend von der Synthese der Dispersion **113-2** (Teilchen aus 100% BMA) wurden Teilchen mit Unterschieden im MAS-Gehalt (**37-3**, Schale aus 10% MAS, Synthese bereits in Kapitel 5.1.2 behandelt), im Vernetzungsgrad (**126-2** aus 10% EGDMA und **110-2** aus 10% AMA) und in der T_g (**125-2** aus 100% PMMA) hergestellt. Zusätzlich wurden noch Teilchen mit „weicherem“ Polymer (**140-3**; PnBA statt PBMA) polymerisiert. Die Latices **140-3** sind intrapartikulär durch AMA vernetzt, da Partikel aus 100% PnBA aufgrund der tiefen T_g (T_g (PnBA) $\approx -40^\circ\text{C}$) beim Eintrocknen bei Raumtemperatur sofort verfilmen würden.

Folglich würde im Elektronenmikroskop nur noch ein homogener Film erkennbar sein, d.h. eine elektronenstrahlinduzierte Morphologieänderung könnte dann nicht mehr verfolgt werden.

Die diversen Teilchen wurden standardmäßig mit folgenden analytischen Methoden charakterisiert: Gravimetrie (Umsatz), DLS (Naßgröße), SEM (Morphologie, Trockengröße). Durch Kombination dieser Methoden läßt sich eine detaillierte Aussage über das Ergebnis der Emulsionspolymerisation treffen (s. auch Kapitel 5.1).

5.2.2 PBMA-Teilchen mit verschiedenen Vernetzungsgraden

Hoch vernetzte Teilchen können thermisch nicht verfilmt werden. Um dies mit der Verfilmung im Elektronenstrahl zu vergleichen (s. Kapitel 7), wurden Teilchen mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden (0% und 10%) hergestellt. Technisch wurde dies durch Mehrstufen-Emulsionspolymerisation mit SDS als anionischen Stabilisator und KPS als Initiator realisiert.

5.2.2.1 Latexteilchen mit 100% BMA (0% Vernetzungsgrad)

Die Latices **113-2** wurden durch gekeimte Emulsionspolymerisation mittels einer Standard-PBMA-Saat (**113-1**, Synthese analog **37-1**) hergestellt. Im Monomierzulauf befand sich ausschließlich BMA, so daß unvernetzte Teilchen mit PBMA-Homopolymeren erhalten wurden.

Makroskopisch konnte eine stabile und milchige Dispersion mit vernachlässigbarer Koagulat- und Sedimentmenge beobachtet werden. Die Polymerisation verlief quantitativ (Umsatz = 107%).¹ Die Naßgröße der Teilchen beträgt 137 nm. Im SEM können Kugeln mit homogener Größenverteilung festgestellt werden, welche die hexagonale Packung aufweisen (s. Abbildung 5-6).

¹ Der Umsatz über 100% stammt vom Verdunsten von Wasser aus dem Reaktor während der Reaktion.

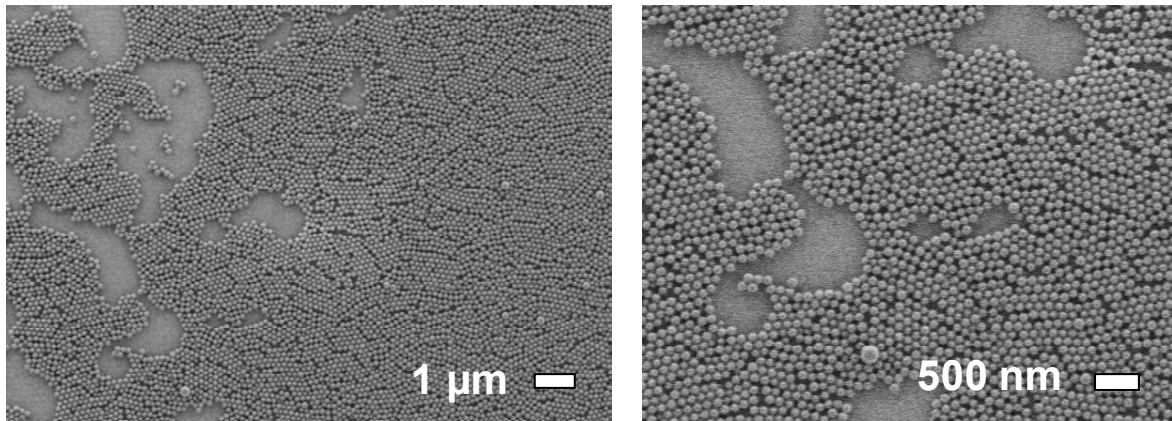


Abbildung 5-6: LV-SEM an PBMA-Latexprobe 113

Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,4 keV aufgenommen.

5.2.2.2 PBMA-Mikrogele mit 10% EGDMA (10% Vernetzungsgrad)

Mittels einer Standard-PBMA-Saat (**126-1**) als Vorlage wurde die Dispersion **126-2** synthetisiert. Im Monomerzulauf wurde neben 90% BMA noch 10% EGDMA (Vernetzermomomer) zugegeben. Als Ergebnis der Polymerisation sind hochvernetzte Teilchen zu erwarten.

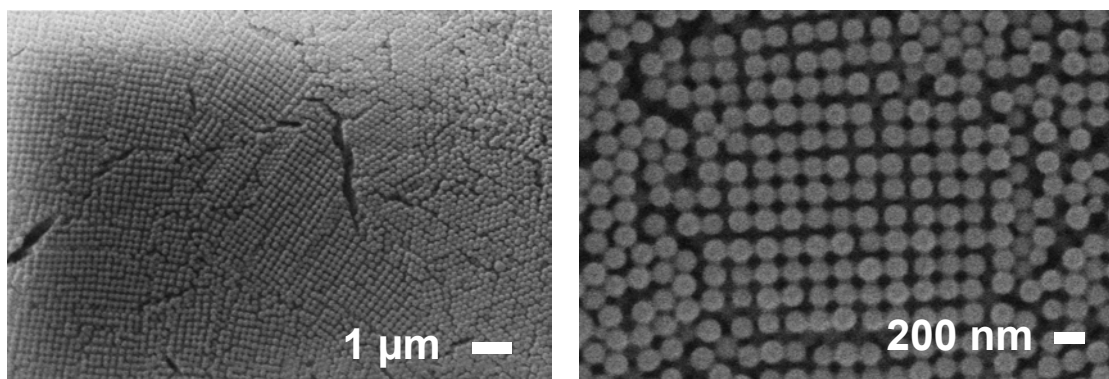


Abbildung 5-7: LV-SEM an P(BMA-co-EGDMA)-Latexprobe 126-2

Beide Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen.

Makroskopisch konnte wieder eine stabile Dispersion mit vernachlässigbarer Koagulat- und Sedimentmenge beobachtet werden. Die Polymerisation verlief quantitativ (Umsatz = 102%).¹ Die Größe aus der DLS betrug 176 nm. Im SEM können Kugeln erkannt werden, deren hexagonale und tetragonale Packung auf Monodispersität hindeuten (s. Abbildung 5-7).

Thermisch lassen sich die Teilchen bei 100°C (T_g des Homopolymers des Hauptmonomers \approx 30°C) nicht verfilmen, was durch die hohe Vernetzungsdichte bedingt ist.

5.2.2.3 PBMA-Mikrogele mit 10% AMA (10% Vernetzungsgrad)

Die Dispersion **110-2** wurde analog **126-2** synthetisiert. Als einziger Unterschied wurde im Monomerzulauf 10% AMA statt 10% EGDMA zugegeben.

Makroskopisch konnte wieder eine stabile Dispersion mit vernachlässigbarer Koagulat- und Sedimentmenge beobachtet werden. Die Polymerisation verlief annähernd quantitativ (Umsatz = 97%). Die Größe aus der DLS betrug 149 nm. Im SEM können Kugeln erkannt werden, deren hexagonale Packung auf Monodispersität hinweist (s. Abbildung 5-8). Thermisch lassen sich die Teilchen bei 100°C (T_g des Homopolymers des Hauptmonomers ca. 30°C) aufgrund der hohen Vernetzungsdichte nicht verfilmen.

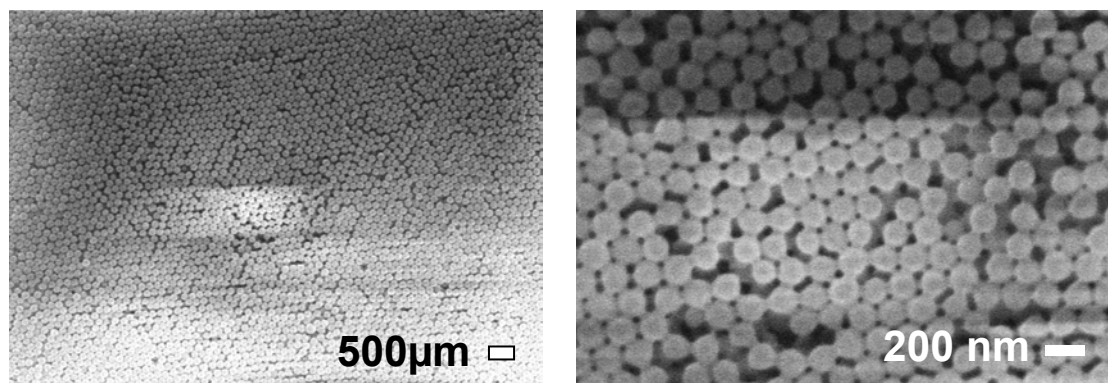


Abbildung 5-8: LV-SEM an P(BMA-co-AMA)-Latexprobe **110-2**

Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen.

5.2.3 PnBA-Mikrogele

Um den Einfluß der Methylgruppe am Hauptstrang von Polymethacrylaten im Elektronenstrahl zu untersuchen (s. Kapitel 7), wurde die Latexdispersion 140-3 synthetisiert, welche hauptsächlich aus Polyacrylaten (hier PnBA) besteht. Da solche Teilchen aber bei

¹ Der Umsatz über 100% stammt vom Verdunsten von Wasser aus dem Reaktor während der Reaktion.

Raumtemperatur sofort verfilmen würden ($T_g(\text{PnBA}) \approx -40^\circ\text{C}$), wurde dem Monomerzulauf noch 10% AMA zugesetzt, um eine hohe intrapartikuläre Vernetzungsdichte zu erreichen.

Als „Saat“ wurden PBMA-Teilchen (**129-2**) eingesetzt, deren Synthese bereits in Kapitel 5.3.2 beschrieben worden ist. Als Basis für das Rezept zur Herstellung von **140-3** diente **129-3**, wobei jedoch vollständig auf MAS im Monomerzulauf verzichtet wurde.

Makroskopisch konnte wieder eine stabile und milchige Dispersion ohne nennenswerte Koagulat- bzw. Sedimentmengen beobachtet werden. Der Polymerisationsumsatz lag bei 91%. Die Partikelgröße entwickelte sich von 159 nm (**129-2**) zu 238 nm (**140-3**). Die SEM-Bilder in Abbildung 5-9 zeigen über große Bereiche hexagonal gepackte Kugeln, die auf homogene Größenverteilung hindeuten. Thermisch sind sie bei 100°C nicht verfilmbar, was eine hohe intrapartikuläre Vernetzung beweist.

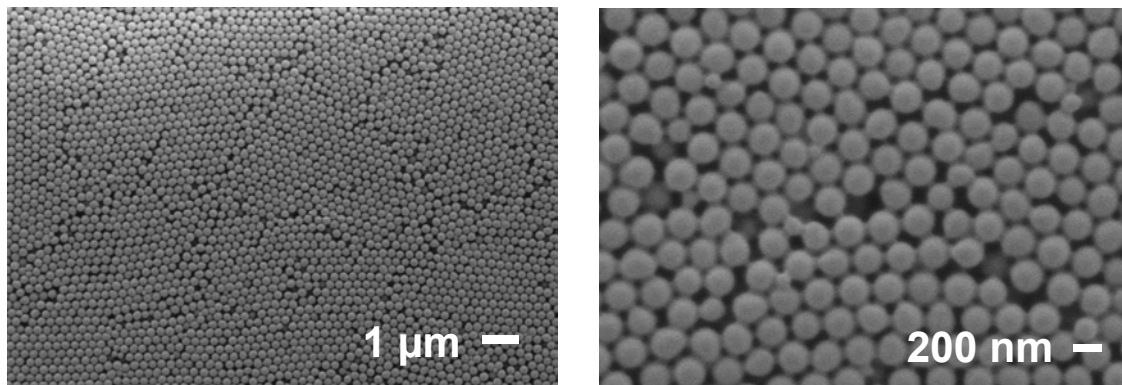


Abbildung 5-9: LV-SEM an PnBA-Latexprobe **140-3**

Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen.

5.2.4 PMMA-Latices

Die Latexteilchen **125-2** wurden aufgrund ihrer hohen T_g ($T_g(\text{PMMA}) \approx 110^\circ\text{C}$) synthetisiert. Analog dem Rezept einer Standard-PBMA-Saat wurde eine PMMA-Saat hergestellt, aus der dann in einer 2. Stufe die PMMA-Teilchen entstanden.

Makroskopisch konnte wieder eine milchige und stabile Dispersion beobachtet werden. Die Größe aus der DLS betrug 225 nm und der Umsatz $108\%^1$. Im SEM können etwas deformierte Kugeln erkannt werden (s. Abbildung 5-10). Die Deformation entstand wahrscheinlich durch Schädigung des Polymers aufgrund Elektronenbestrahlung (s. dazu auch Kapitel 7).

¹ Der Umsatz über 100% stammt vom Verdunsten von Wasser aus dem Reaktor während der Reaktion.

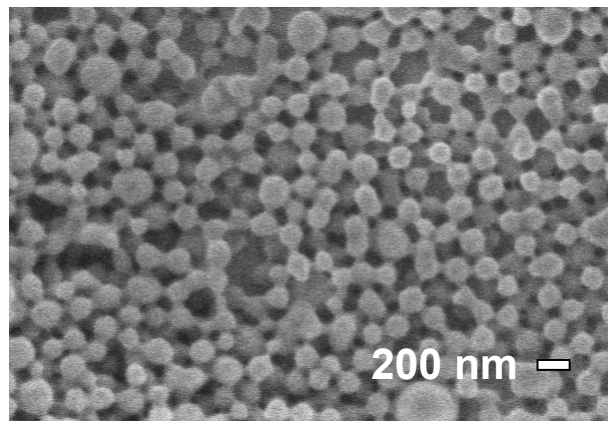


Abbildung 5-10: LV-SEM an PMMA-Latexprobe 125

Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 1 keV aufgenommen.

5.3 Gezielte Größenherstellung durch kontrollierte Monomerzugabe

5.3.1 Modellvorstellung

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln behandelt, gliedert sich die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Technik der gekeimten Emulsionspolymerisation in zwei Stufen: Während der 1. Stufe wird in einem Batch-Prozeß die Saadispersion hergestellt, die dann in der 2. Stufe als Vorlage dient. Falls das Monomer dann kontrolliert dem Reaktor zugeführt wird (= semikontinuierlicher Prozeß), kann bei Vorliegen von monomerverarmten Bedingungen die Teilchenukreation (1. Stufe) vom Wachstum (2. Stufe) getrennt bzw. unterdrückt werden. Die Zweitnukleation spielt dann während der 2. Stufe eine zu vernachlässigende Rolle. Als Folge daraus ist die Anzahl der Teilchen während der Polymerisation konstant und mit der Größe bzw. der Anzahl der Saadpartikel läßt sich die finale Teilchengröße steuern [Lovell 97].

Um aber gewünschte Größen vorherzusagen, erarbeitet sich der Polymerchemiker i.d.R. aus vielen Synthesen eine empirische Beziehung zwischen den Eigenschaften der Saat (Größe, Polymer etc.) und der finalen Teilchengröße. Ein alternativer und erheblich zeitsparender Ansatz wäre es, aus einer beliebigen Saat bestimmte Mengen an Monomer zuzugeben, um eine exakte finale Teilchengröße direkt einzustellen. Somit könnte man in zwei Reaktionsschritten Polymerteilchen mit gewünschter Größe direkt herstellen. Dazu bedarf es zunächst der Herleitung einer Beziehung zwischen bekannten Größen wie technischen Parametern (z.B. Menge an zugegebenen Monomeren), Materialkonstanten (Polymerdichten), Eigenschaften der Saat (Größe, Partikelanzahl) und der finalen Teilchengröße. Diese ist in

den beiden folgenden Kapitel beschrieben. In Kapitel 5.3.4 werden dann die hergeleiteten Gleichungen an einigen Synthesebeispielen auf ihre Eignung überprüft.

5.3.2 Größenvorhersage für die 2. Polymerisationsstufe

Zuerst wird die Teilchenanzahl aus den Ergebnissen der Saatsynthese berechnet. Daraus kann dann unter Annahme einer konstanten Partikelzahl aus der Dichte der Partikel und der Masse der in die Partikel einpolymerisierten Monomere eine Beziehung für die Größe der Teilchen nach der 2. Stufe hergeleitet werden.

Das Volumen eines Saateilchens V_1 berechnet sich bei Annahme einer Kugelform aus

$$(5-1) \quad V_1 = \frac{4}{3} \pi \cdot r_1^3,$$

wobei r_1 dem Radius eines Saateilchens entspricht, welcher durch DLS oder SEM bestimmt werden kann. Die Masse eines Saatpartikels M_{P1} ergibt sich aus

$$(5-2) \quad M_{P1} = \rho \cdot V_1.$$

Die Partikeldichte ρ wird hier entsprechend der Dichte des Polymers angenommen. Setzt man (5-1) in (5-2), so ergibt sich für die Masse eines Teilchens

$$(5-3) \quad m_{P1} = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot r_1^3.$$

Die Teilchenanzahl in der Saatsdispersion N_1 ergibt sich aus

$$(5-4) \quad N_1 = \frac{x_{FG1} \cdot m_{D1}}{M_{P1}},$$

wobei m_{D1} die Masse der in der 2. Stufe eingesetzten Saatsdispersion (Polymer und Lösungsmittel) darstellt. Der Feststoffgehalt dieser Dispersion entspricht x_{FG1} . Setzt man (5-3) in (5-4) ein, so erhält man für die Teilchenanzahl

$$(5-5) \quad N_1 = \frac{3 \cdot x_{FG1} \cdot m_{D1}}{4\pi \cdot \rho \cdot r_1^3}.$$

Mit (5-5) kann man nun die Partikelanzahl N_1 leicht aus experimentell zugänglichen Größen (r_1 , x_{FG1} , m_{D1}) bestimmen.

Die Masse der in der 2. Stufe auspolymerisierten Monomere ist die Summe der Massen der eingesetzten Monomere in den beiden Stufen (m_{m1} , m_{m2}) multipliziert mit dem jeweiligen Umsatz (U_1 , U_2):

$$(5-6) \quad m_{Ges2} = m_{m1} \cdot U_1 + m_{m2} \cdot U_2.$$

U_1 wird experimentell durch Gravimetrie bestimmt und für U_2 wird ein für die Emulsionspolymerisation üblicher Wert (90%) angenommen. Der Wert für U_2 kann nachträglich experimentell bestimmt werden, um die Rechnung an die entsprechenden Systeme (Monomer, Reaktionsführung etc.) anzupassen. Ferner wird angenommen, daß alle umgesetzten Monomere in die Partikeln einpolymerisiert worden sind.

Für hohe Umsätze in der ersten Stufe gilt (5-7):

$$(5-7) \quad m_{m1} \cdot U_1 \approx x_{m1} \cdot m_{D1}.$$

Daraus läßt sich (5-6) umschreiben zu

$$(5-8) \quad m_{Ges2} = x_{FG1} \cdot m_{D1} + m_{m2} \cdot U_2.$$

Die Masse eines einzelnen Partikels in der 2. Stufe M_{P2} kann mit

$$(5-9) \quad M_{P2} = \frac{m_{Ges2}}{N_2}$$

berechnet werden. Die Anzahl der Teilchen in der zweiten Stufe N_2 kann unter Ausschluß einer Zweitnukleation mit der Anzahl der Teilchen in der ersten Stufe N_1 gleichgesetzt werden. Setzt man $M_{P2} = \rho \cdot V_{P2}$, wobei die Dichte eines Partikels ρ der Dichte des Polymers im Festkörper entspricht, so erhält man für das Volumen eines Teilchens in der 2. Stufe

$$(5-10) \quad V_{p2} = \frac{m_{Ges2}}{\rho \cdot N_1}.$$

Unter der Annahme einer Kugelform erhält man für den theoretischen (= vorhergesagten) Radius der Teilchen r_2 in der 2. Stufe

$$(5-11) \quad r_2 = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{p2}}{4\pi}}.$$

Kombiniert man (5-5), (5-8) und (5-9), so erhält man

$$(5-12) \quad r_2 = \sqrt[3]{\frac{m_{Ges2}}{x_{FG1} \cdot m_{D1}}}.$$

Setzt man (5-6) in (5-10) ein, so kann man für r_2 schreiben:

$$(5-13) \quad r_2 = r_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{x_{FG1} \cdot m_{D1} + m_{m2} \cdot U_2}{x_{FG1} \cdot m_{D1}}}.$$

Berücksichtigt man (5-8) in (5-13), so ergibt sich

$$(5-14) \quad r_2 = r_1 \cdot \sqrt[3]{1 + \frac{m_{m2} \cdot U_2}{x_{FG1} \cdot m_{D1}}}.$$

Mit den Gleichungen 5-12, 5-13 oder 5-14 können der theoretische Teilchendurchmesser D_{theor} für die 2. Stufe aus bekannten Größen bestimmt werden.

5.3.3 Größenvorhersage für die 3. Polymerisationsstufe

Zuerst wird wieder die Teilchenanzahl aus den experimentellen Daten der Synthese der 2. Stufe bestimmt. Die Anzahl der Teilchen ist für die 1. Stufe nach Gleichung (5-5) gegeben und kann für die 2. Stufe umgeschrieben werden:

$$(5-15) \quad N_2 = \frac{3 \cdot x_{FG2} \cdot m_{D2}}{4\pi \cdot \rho \cdot r_2^3},$$

wobei x_{FG2} der Feststoffgehalt der 2. Stufe, m_{D2} die Masse der in der 3. Stufe eingesetzten Dispersion der Vorstufe, ρ die Dichte und r_2 der Radius der Partikel aus der 2. Stufe ist. Die Masse der auspolymerisierten Monomere in der 3. Stufe ist durch (5-16) gegeben:

$$(5-16) \quad m_{Ges3} = m_{m1} \cdot U_1 + m_{m2} \cdot U_2 + m_{m3} \cdot U_3,$$

wobei der Umsatz der 3. Stufe U_3 gleich 90% angenommen wird (s. Kapitel 5.3.1.1). U_1 und U_2 sowie die Massen der eingesetzten Monomere m_{m1} und m_{m2} stellen experimentelle Größen dar.

Gleichung 5-12 (s. Kapitel 5.3.1.2) bildet einen Zusammenhang zwischen dem Radius des Partikels und der Masse der auspolymerisierten Monomere bzw. der Partikelanzahl und kann für die 3. Stufe umgeschrieben werden:

$$(5-17) \quad r_3 = r_2 \cdot \sqrt[3]{\frac{m_{Ges3}}{x_{FG2} \cdot m_{D2}}}.$$

Daraus kann man den theoretischen Teilchendurchmesser D_{theor} für die 3. Stufe aus bekannten Größen berechnen.

5.3.4 Anwendung des Modells auf die Synthese unterschiedlicher Latices

Die Gültigkeit des Modells wurde auf unterschiedliche Dispersionen angewandt. Die Synthesen sind bereits in den Kapiteln 5.1 und 5.2 beschrieben worden.

Zur Berechnung des finalen theoretischen Partikelradius nach der 2. Stufe wird Gleichung 5-12 angewandt. Die Gesamtmasse m_{Ges2} ist die Masse der zugegebenen Monomere (nach Rezept vorgegeben). ρ ist die Dichte des Polymerteilchens. Für Homopolymere wurde ein Wert aus der Literatur genommen [Mark 96, Brandrup 89]. Copolymere wurden wie Homopolymere des Hauptmonomers behandelt, da der Anteil der Comonomere i.d.R. weniger als 20% beträgt. Die Anzahl der Saatpartikel N_1 wird nach Gleichung 5-5 berechnet, die von der Partikeldichte der Saat, der Masse der Monomere, dem Feststoffgehalt und dem

Partikelradius der Saat r_1 abhängt. Für r_1 wurde der hydrodynamische Radius aus der DLS genommen.

Der finale theoretische Radius nach der 3. Stufe wurde analog der 2. Stufe mit Gleichung (5-16) berechnet.

Zuerst wurde das Modell an allen Latices überprüft, die aus Homopolymeren (PBMA) bestehen und in zwei Stufen hergestellt wurden. Zwischen den experimentell ermittelten und den theoretisch berechneten Teilchengrößen ergaben sich Abweichungen von maximal 8% (s. Tabelle 5-4). Als zweites Latexsystem wurden Dispersionen ausgewählt, die aus der Emulsionspolymerisation von BMA und unterschiedlichen Vernetzermomeren aus einer PBMA-Saat entstanden sind. Die relativen Abweichungen belaufen sich hier auf maximal 10% (vgl. Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Teilchengrößen

Latex ¹	D_{DLS}	D_{theor}	Δ_D	$\Delta_{D\%}$	Polymerzusammensetzung ²
PBMA auf PBMA					
37-2	197 nm	212 nm	+15 nm	+8%	100% BMA
113-2	137 nm	139 nm	+2 nm	+1%	100% BMA
129-2	159 nm	160 nm	+1 nm	+1%	100% BMA
PBMA-COOH auf PBMA					
37-3	217 nm	217 nm	0 nm	0%	Schale: 94% BMA, 6% MAS
PBMA(xl) auf PBMA					
110-2	149 nm	164 nm	+15 nm	+10%	90% BMA, 10% AMA
126-2	176 nm	168 nm	-8 nm	-5%	90% BMA, 10% EGDMA
PnBA(xl) auf PBMA					
140-2	238 nm	258 nm	+20 nm	+8%	90% nBA, 10% AMA
PnBA(xl)-COOH auf PBMA					
104-2	155 nm	148 nm	-7 nm	-5%	70% nBA, 10% AMA, 20% MAS
129-3	250 nm	258 nm	+8 nm	+3%	80% nBA, 10% AMA, 10% MAS

¹ Der Suffix der Latexkennnummer gibt die Stufe an.

² Als Polymerzusammensetzung wird hier die Zusammensetzung des Monomerzulaufes der Schalensynthese angenommen.

Als nächstes System wurden Partikel untersucht, die durch Emulsionspolymerisation von nBA und Vernetzermomomer (AMA) mit einer PBMA-Saat entstanden sind. Wieder wurden geringe Abweichungen zwischen der vorhergesagten und der experimentell ermittelten Teilchengröße gefunden (s. Tabelle 5-4). Die gleichen Ergebnisse wurden mit analogen Teilchen erhalten, die noch zusätzlich MAS enthalten (s. Tabelle 5-4).

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so läßt sich folgern, daß die Experimente mit der Theorie gut übereinstimmen. Es wurden Abweichungen zwischen den vorausgesagten und experimentell ermittelten Durchmessern von maximal 10% gefunden. Daher ist die Zweitnukleation vernachlässigbar und folglich wurden die Monomere unter monomerverarmten Bedingungen dem Reaktor zugegeben [Lovell 97].

6. Gezielte Organisation kolloidaler Modellobjekte auf strukturierte Substrate

Die Herstellung der Module für die gezielte Organisation von kolloidalen Modellobjekten auf strukturierten Substraten¹ wurde in den vorangegangenen Kapiteln 4 und 5 beschrieben. Als Modellobjekte wurden carboxylierte Latexteilchen mit bekannter Oberflächenladung ausgewählt. Als Template dienen geladene, strukturierte Silanschichten, deren Oberflächen komplementär zu den Latices funktionalisiert wurden (s. Abbildung 6-1).

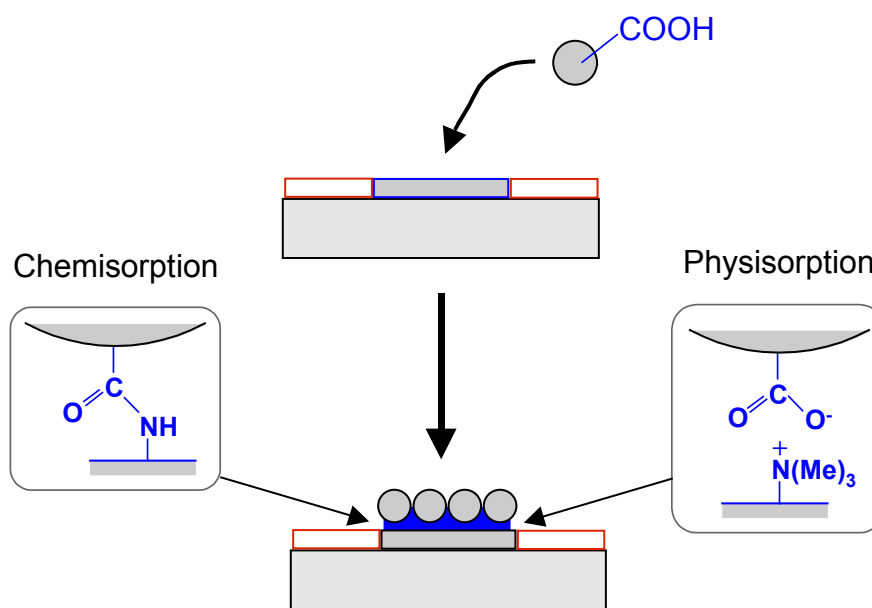


Abbildung 6-1: Organisation carboxylierter Modellkolloide auf strukturierten Oberflächenschichten

Die gezielte Objektorganisation wurde mit unterschiedlichen Methoden realisiert, die in Kapitel 6.1 näher vorgestellt und ihre Merkmale miteinander verglichen werden. Die Adsorption von anionischen Latexteilchen auf das Templat **OTE-NR₄⁺** wird in Kapitel 6.2 und auf **OTE-SiOH**-Substraten in Kapitel 6.3 beschrieben. Zusätzlich wurden auf **OTE-SiOH**-Templaten hydrophobe Silicapartikel adsorbiert (s. ebenfalls Kapitel 6.3). In Kapitel 6.4 wird dann die kovalente Fixierung von carboxylierten Latices auf aminofunktionalisierten Silanschichten behandelt.

¹ Die strukturierten Substrate werden in den folgenden Abschnitten auch Template genannt.

Bei der Organisation von Objekten auf Template mit chemisch unterscheidbaren Bereichen kann eine gewisse Präferenz der Partikel für bestimmte Oberflächenregionen erwartet werden. Solche Oberflächenstrukturen können daher ideal mit abbildenden Charakterisierungsmethoden untersucht werden. Dazu wurden die Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Die Lichtmikroskopie bietet den Vorteil, daß die Oberflächenorganisation in situ untersucht werden kann. Einzelne Kolloidteilchen können dagegen nur im SEM aufgelöst werden.

6.1 Methoden der Organisation auf Silanschichten

Die Adsorption der Teilchen erfolgte überwiegend aus wäßrigen Dispersionen. Dazu wurden zwei verschiedene Methoden angewendet (s. Abbildung 6-2). Bei der Eintauchmethode¹ wurden die Substrate einfach in die Dispersion getaucht, während bei der Tropfenmethode die Dispersion als Tropfen auf die Träger gegeben wurde.

Bei starker Adsorption der Teilchen auf den Substraten konnte die überschüssige Dispersion bei beiden Methoden durch Spülen mit frischem Wasser und Ethanol ohne Veränderung der Oberflächenstruktur entfernt werden. Bei schwacher Adsorption wurden jedoch die Partikel überwiegend weggewaschen, so daß auf den Spülvorgang verzichtet werden mußte. In diesem Fall erwies sich die Eintauchmethode als nachteilig, da während der Herausnahme der Träger durch ablaufende Dispersion bei gleichzeitiger Eintrocknung weitere Teilchen unselektiv auf dem Substrat adsorbierten. Dies konnte bei der Tropfenmethode durch das kontrollierte „Absaugen“ der überschüssigen Dispersion durch eine Pipette verhindert werden. Vorteilhaft war in diesem Zusammenhang auch die Möglichkeit, daß der Absaugvorgang parallel im Lichtmikroskop beobachtet werden konnte. Außerdem ließ sich damit der unter bestimmten Bedingungen erhebliche Einfluß des Trocknungsrandes auf die Objektorganisation besser abschätzen. Die störende Sedimentation von größeren Teilchen wäre hier jedoch ein Nachteil, welche aber in den durchgeführten Experimenten keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielte, da ausschließlich vollsuspendierte kolloidale Teilchen als Modellobjekte verwendet wurden.

¹ Engl.: dip coating

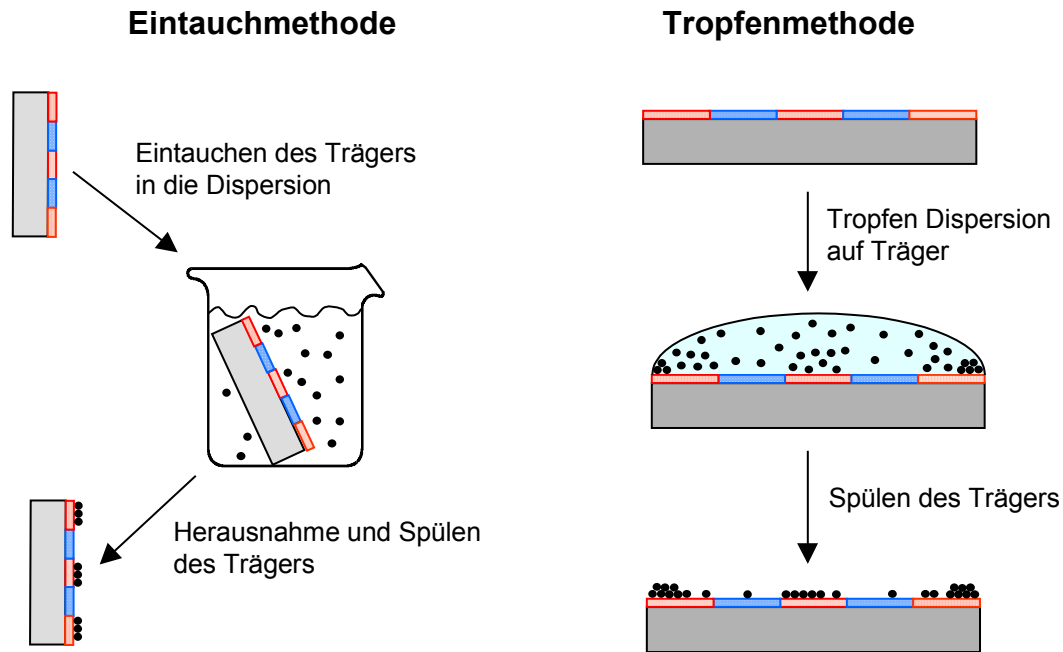


Abbildung 6-2: Organisation der Partikel auf Silanschichten durch die Eintauch- und Tropfenmethode

6.2 Physisorption von carboxylierten Latices auf OTE-NR₄⁺-Substraten

Seit 1966 wird die elektrostatische Adsorption von Polyelektrolyten und Kolloiden auf Oberflächen untersucht [Iler 66]. Jedoch nahm erst in den 90-er Jahren die Forschungsaktivität auf diesem Gebiet rasant zu (s. Übersichtsartikel von Decher [Decher 96], Laschewsky et al. [Laschewsky 99] und Tieke et al. [Tieke 01]). Die Organisation von kolloidalen Modellobjekten auf lateral strukturierten Substraten wird dabei erst seit kurzer Zeit von wenigen Arbeitsgruppen verfolgt. Hammond et al. verwendeten beispielsweise ein Templat, das durch Selbstorganisation von Polyelektrolyten auf strukturierten Thiolschichten hergestellt wurde [Hammond 00]. Braun et al. konnten die Organisation von Silicateilchen direkt auf strukturierten Thiolschichten realisieren [Braun 00]. Zur Modifikation von technisch hochrelevanten oxydischen Oberflächen werden dagegen primär Silane eingesetzt. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit lateral strukturierte Silanschichten hergestellt. Für die Adsorption von carboxylierten Teilchen auf unstrukturierten Silansubstraten wurden bisher meist aminopropylfunktionalisierte Oberflächen verwendet [Mallouk 94, Tsukruk 97, Tieke 99, Frechet 99]. Solche Substrate haben aber den Nachteil, daß neben der „Passivierung“ der Silane (s. Abbildung 4-3) die Ladung der Amino- als auch der COOH-Gruppe starke Abhängigkeit von der pH-Umgebung zeigen. Optimale Bedingungen für die Selbstorganisation findet man hierzu nur bei einem ganz bestimmten pH-Wert (pH = 3,6)

[Tieke 99]. Daher wurden für die Organisation von carboxylierten Latices die OTE-NR₄⁺-Template (Herstellung s. Kapitel 4.2) mit positiv geladenen Trimethylammonium-Quadraten, umgeben von neutralen OTE-Bereichen, verwendet, da das Vorzeichen der Ladung am Ammoniumion nicht durch den pH-Wert variiert werden kann.

Der pH-Wert einer PBMA-Dispersion (**37-3**, Herstellung s. Kapitel 5.1.2) wurde hierzu auf pH 9 eingestellt, um die vollständige Dissoziation der schwach sauren COOH-Gruppen sicherzustellen. Ein Tropfen dieser Dispersion wurde anschließend auf das OTE-NR₄⁺-Substrat aufgebracht. Nach verschiedenen Inkubationszeiten wurde die überschüssige Dispersion und schwach adsorbierte Teilchen durch intensives Spülen mit Wasser und Ethanol entfernt. Anschließend wurde die Oberfläche im Lichtmikroskop untersucht (s. Abb. 6-3).

Im Bild 1 in Abbildung 6-3 erkennt man deutlich die Adsorption der Latices auf den positiv geladenen NR₄⁺-Quadraten (Latices hell im Dunkelfeldbild, dunkelgrau im DIC-Bild). Untersucht man ein Quadrat im Lichtmikroskop bei höherer Auflösung, so erkennt man in einer Submonolage¹ angeordnete Teilchen (Bild 2). Dies wird noch deutlicher im SEM-Bild (Bild 3). Die Submonolage deutet auf die Inversion der positiven Ladung der NR₄⁺-Schicht durch Adsorption negativ geladener Teilchen hin. Dadurch können sich aufgrund elektrostatischer Repulsion zwischen bereits adsorbierten und noch dispergierten Teilchen keine weiteren Partikel der Oberfläche nähern und anschließend adsorbieren. Auf den neutralen OTE-Bereichen erkennt man dagegen nur wenige Teilchen. Braun et al. konnten dies für ein ähnliches System (geladene Kolloidteilchen auf neutraler Oberfläche) beobachten [Braun 00]. Die PBMA-Latices **37-3** sind trotz hydrophiler Oberfläche als Festkörper hydrophob. Vermutlich ist daher die Adsorption von anionischen Latexteilchen auf der OTE-Schicht auf attraktive hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Latex und OTE-Schicht zurückzuführen.

Im SEM-Bild erkennt man außerdem, daß alle Teilchen innerhalb der Quadrate aneinander haften. Möglicherweise „zwingen“ langreichweitige attraktive Coulomb-Wechselwirkungen zwischen der NR₄⁺-Schicht und Latexoberfläche die Teilchen, sich so stark aneinander anzunähern, daß sie sich durch kurzreichweitige van-der-Waals-Kräfte anziehen. Denkbar wäre auch ein Zusammenlagern während der Eintrocknung durch laterale Kapillarkräfte nach Selbstorganisation der Teilchen auf die Oberfläche, welches bereits von Braun et al. und Lehnhoff et al. beobachtet wurde [Braun 00, Lehnhoff 96]. Dies bedeutet, daß trotz

elektrostatischer Adsorption die Teilchen eine gewisse laterale Beweglichkeit besitzen, um sich im Einfluß von Kapillarkräften umzuordnen.

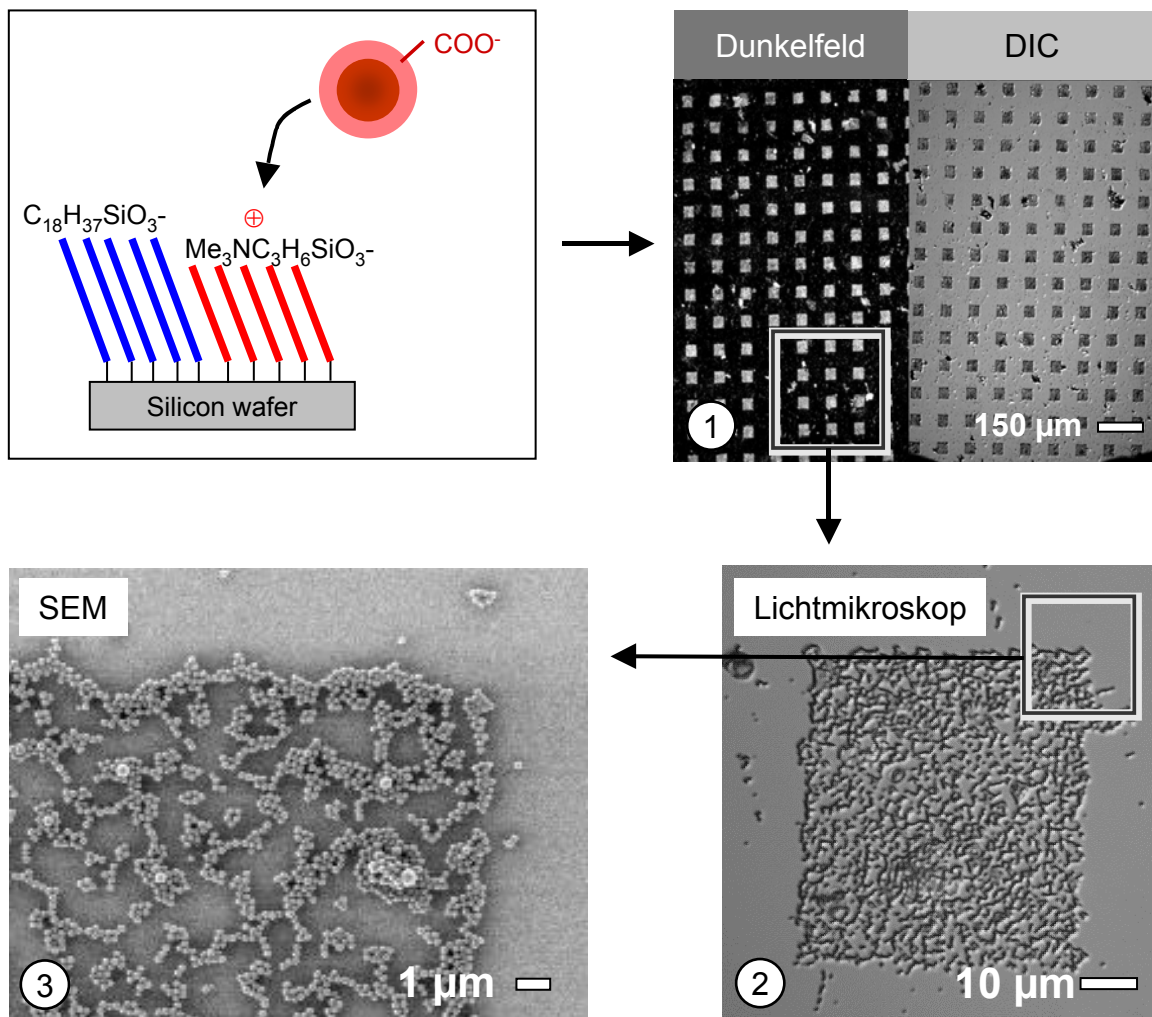


Abbildung 6-3: Organisation von carboxylierten Latices (37-3) auf OTE-NR_4^+ -Templaten bei pH 9
Im Bild 1 ist die Oberflächenstruktur im Lichtmikroskop (Dunkelfeld- und Differentialinterferenzkontrast-Modus (DIC)) gezeigt. In Bild 2 ist ein Quadrat aus Bild 1 im DIC-Modus höher aufgelöst worden. Einzelne Partikel können im SEM gesehen werden (Bild 3).

Nun wurde versucht, die Teilchen auch bei einem pH-Wert von 5 auf das Templat selbstorganisieren zu lassen. Bei pH 5 sind nur wenig COOH -Gruppen dissoziiert, was eine geringere Oberflächenladung nach sich zieht. Jedoch ist die Ladung durch geringere Ionenmengen^{II} als bei pH 9 weniger abgeschirmt. Dies gilt auch für die OTE-NR_4^+ -Träger

^I Als Submonolage wird eine nicht geschlossene Monoschicht bezeichnet.

^{II} Die Ionen stammen aus der Luft durch Absorption von CO_2 . Unter der Annahme, daß die Kohlensäure nur einfach dissoziiert vorliegt, beträgt bei pH 5 die Ionenparkonzentration 10^{-5} mol/l. Durch Neutralisation von

(Quadrat- und Linienmuster) mit positiv geladenen Trimethylammoniumgruppen. So ist es nicht verwunderlich, daß auch bei pH 5 carboxylierte Latexteilchen auf den NR_4^+ -Bereichen in Abhängigkeit des Templatmusters auf einer großen Fläche des Substrates (ca. 1 mm^2) selektiv adsorbieren (s. Abbildung 6-4).

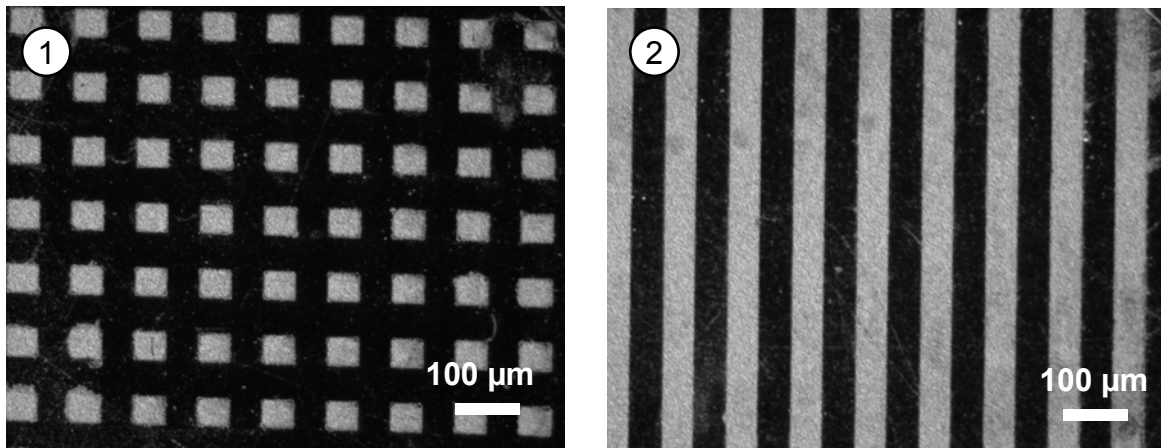


Abbildung 6-4: Organisation von carboxylierten Latices (37-3) auf OTE-NR_4^+ -Templaten bei pH 5
Die lichtmikroskopischen Aufnahmen 1 und 2 (beide Dunkelfeld: Latices = heller Kontrast) zeigen die Abhängigkeit der Partikelorganisation von dem Muster der orthogonalen Silanschicht.

Wenn ein Tropfen Dispersion mit Latexteilchen auf ein Substrat aufgebracht wird, so treten am Rand Kapillarkräfte auf, die während des Eintrocknens die Bildung eines Partikelkranzes verursachen. Interessant war daher die Frage, welchen Einfluß die Kapillarkraft auf die Organisation der Kolloide auf orthogonale Substrate wie OTE-NR_4^+ ausübt. Dazu wurde der Trocknungsrand im Lichtmikroskop verfolgt bzw. beobachtet (s. Abbildung 6-5, Bild 1). Der dunkle Bereich (links im Bild) ist der Dispersion zuzuordnen. Über die hellen Bereiche (rechts im Bild) hat sich der Trocknungsrand (durch langsame Eintrocknung bei RT) bereits von rechts nach links zurückgezogen, dessen Form sich dabei an die Benetzungseigenschaft der Oberfläche anpaßt (Bildmitte). Die hydrophilen NR_4^+ -Quadrate werden von der Dispersion benetzt (Verlangsamung der Trocknungsfront) und die sehr hydrophoben OTE-Bereiche entnetzt (schnelleres Voranschreiten der Trocknungsfront). Die überschüssige Dispersion wurde gründlich abgespült und die gleiche Stelle auf dem Träger im SEM analysiert (Bild 2 in Abbildung 6-5). In den Bereichen, über welche sich der Trocknungsrand

H_2CO_3 mit Natronlauge wurde der pH-Wert auf 9 eingestellt. Damit beträgt bei pH 9 die Ionenparkonzentration unter der Annahme, daß die Dissoziation von HCO_3^- und die fortlaufende Absorption von CO_2 vernachlässigt werden kann, bei $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

langsam zurückgezogen hat, sind innerhalb der hydrophilen Quadrate mehr Teilchen adsorbiert als in denjenigen Bereichen, die keinen Trocknungseinfluß verspürt haben. Offensichtlich zieht der Trocknungsrand hydrophile Teilchen von den OTE-Bereichen, die nur schwach mit den Latices wechselwirken, in die hydrophilen Quadrate mit. Fällt während der Eintrocknung der Dispersion innerhalb der Quadrate der Wasserspiegel unter den Teilchendurchmesser bewirkt der entstehende Meniskus zwischen den Teilchen eine zusätzliche Attraktion, die sogenannte Kapillarkraft (s. Abbildung 2-8). Daher organisieren sich die Teilchen zu den Rändern der Quadrate (s. Abbildung 6-5, Bild 2 und auch 1, jeweils die rechte Hälfte). Die adsorbierten Partikel, die nicht den Trocknungsrand der Dispersion verspürt haben, sind dagegen auf reine Oberflächenkräfte, wie v.d.Waals- und elektrostatische Wechselwirkung, zurückzuführen (s. Abbildung 6-5, Bild 2, linke Seite). Die Kapillarkraft spielt hier eine zu vernachlässigende Rolle, da die überschüssige Dispersion mit Wasser und Ethanol gespült wurde und daher die adsorbierten Latices nur den Trocknungsrand der Spülflüssigkeiten verspürt hatten. Die selektive Organisation dieser Latices auf die NR_4^+ -Quadrate kann man daher auch als kolloidale Selbstorganisation bezeichnen.

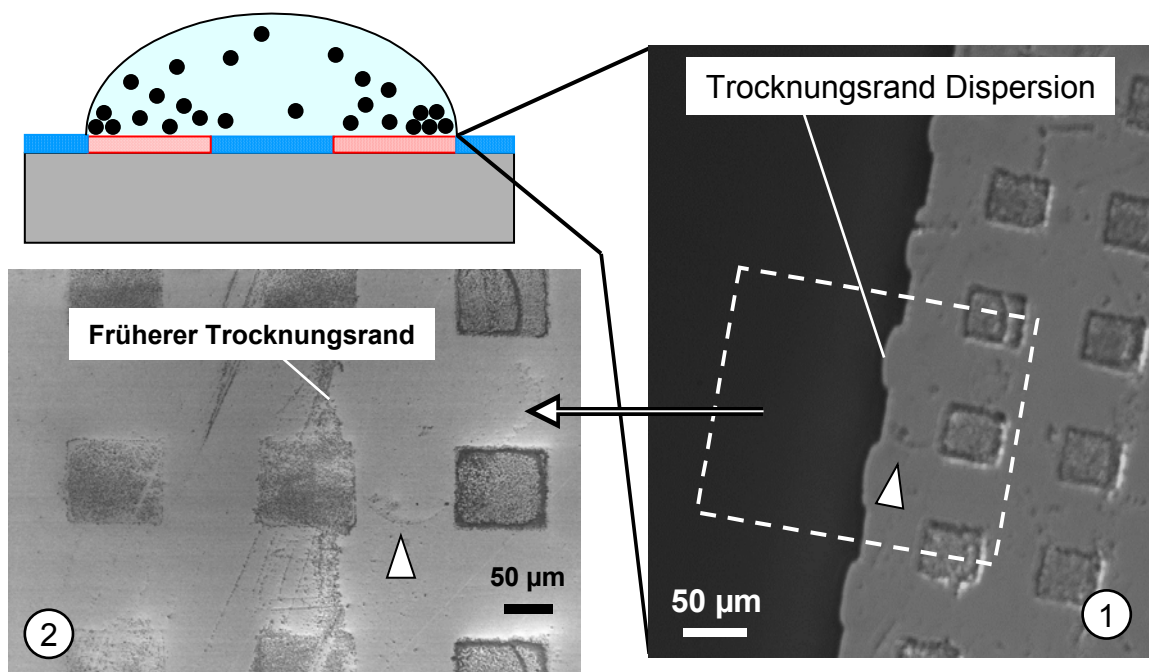


Abbildung 6-5: Randeffekte beim Eintrocknen der PBMA-Dispersion 37-3 auf einem OTE-NR_4^+ -Templat

Bild 1 zeigt den Trocknungsrand der Dispersion im Lichtmikroskop. Nach dem Trocknen wurde die Stelle im SEM analysiert (Bild 2).

Zusammenfassend läßt sich aus den Ergebnissen folgern, daß die Organisation von Kolloiden am Trocknungsrand der Dispersion vom komplexen Zusammenspiel der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen untereinander und den Teilchen und der Silanschicht abhängig ist. Dies wird zusätzlich von der Bewegung des Trocknungsrandes beeinflusst, die nicht nur vom Verdampfen von Wasser, sondern auch von der Benetzungseigenschaft des Substrates bestimmt wird.¹

6.3 Physisorption von hydrophilen und hydrophoben Kolloidteilchen auf OTE-SiOH-Substraten

Silicaoberflächen sind in wäßriger Umgebung geladen [Iler 79, Grier 01]. Dies wurde für die gezielte Organisation von anionischen Latexteilchen auf strukturierten SiOH-Oberflächen ausgenutzt. Dazu wurden PBMA-Latices **37-3** mit COOH-Oberflächengruppen und PS-Latices **84** mit SO₄H-Oberflächengruppen verwendet (Herstellung s. Kapitel 5.1). Die Dispersionen (pH 5) wurden jeweils nach der Tropfenmethode auf OTE-SiOH-Template (Herstellung s. Kapitel 4.2.3) gebracht. Nach einer bestimmten Dauer wurde die überschüssige Dispersion durch Spülen mit MilliQ-Wasser entfernt. Im Lichtmikroskop konnten anschließend nur wenig adsorbierte Teilchen und auch keine selektive Adsorption gefunden werden. Folglich sind keine oder nur schwach attraktive Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Silica- bzw. OTE-Oberfläche bei pH 5 vorhanden.

Nach dieser Erfahrung wurde das Experiment wiederholt und dahingehend verändert, daß die überschüssige Dispersion vorsichtig mit einer Pipette „abgesaugt“ wurde. Die Oberflächenstruktur wurde parallel im Lichtmikroskop analysiert und es konnten selektiv auf den SiOH-Quadraten adsorbierte Latexteilchen gefunden werden (s. Abbildung 6-6). Es ist keine elektrostatische Attraktion zu erwarten, da bei pH 5 sowohl die Latex- als auch die Silicaoberfläche in wäßriger Lösung schwach negativ geladen sind [Iler 79, Grier 01]. Daher müssen andere Kräfte wie Wasserstoffbrücken und Kapillarkräfte die gezielte Organisation der Kolloide beeinflussen.

¹ Es ist auch ein Einfluß der Trocknungsgeschwindigkeit zu erwarten. Dies konnte aber aus präparativen Gründen nicht kontrolliert und systematisch studiert werden.

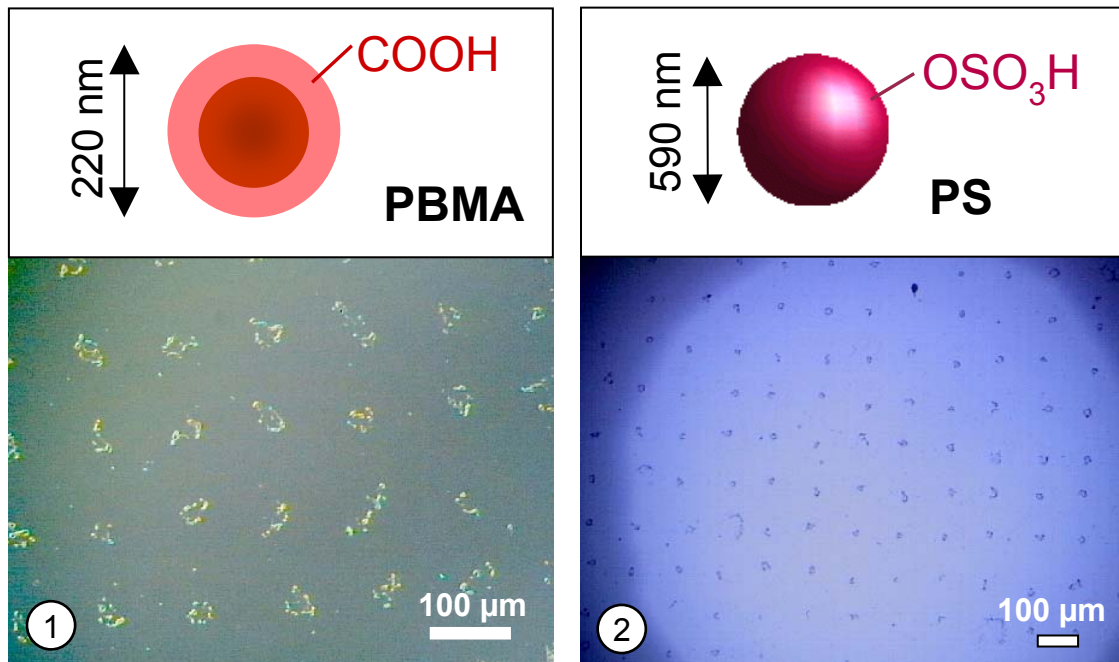


Abbildung 6-6: Organisation von anionischen Latices auf **OTE-SiOH**-Templat

Bild 1 und 2 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen (Hellfeld) der Oberflächenstrukturen (1: carboxylierte PBMA-Latexteilchen **37-3**, 2: schwach geladene PS-Latexteilchen **84**).

Die Ladung der SiOH-Oberfläche kann in wässriger Lösung durch die pH-Umgebung gezielt eingestellt werden [Iler 79, Grier 01]. Folglich sollte durch Variation des pH-Wertes von Dispersionen mit carboxylierten Teilchen unterschiedliches Organisationsverhalten auf OTE-SiOH-Templaten beobachtet werden. Dazu wurde der pH auf 1 (SiOH = positiv geladen), 5 (SiOH = schwach negativ geladen) und 9 (SiOH = stärker negativ geladen) eingestellt und die Dispersionsproben wurden nach der Tropfenmethode mit der Templatoberfläche in Kontakt gebracht. Während des „Absaugens“ der überschüssigen Dispersion mit einer Pipette wurden die Oberflächenstrukturen im Lichtmikroskop analysiert (s. Abbildung 6-7). Im Bild 1 erkennt man bei pH 1 mit Partikeln vollständig ausgefüllte Quadrate (s. Bild 1). Die Oberflächenstruktur ist außerdem gegenüber intensivem Spülen mit MilliQ-Wasser und Ethanol stabil, was auf stärkere attraktive Wechselwirkungen zwischen Teilchen und SiOH-Oberfläche hindeutet. Die Wechselwirkung ist auf elektrostatische Attraktion zurückzuführen, da bei pH 1 die SiOH-Oberfläche schwach positiv und die Latexoberfläche aufgrund geringer Mengen an SO_4 -Gruppen [Kawaguchi 95, Krüger 96] schwach negativ geladen ist. Vermutlich spielen noch zusätzlich attraktive Wasserstoffbrücken zwischen SiOH- und COOH-Gruppen eine Rolle. Im Bild 2 erkennt man bei pH 5, wie schon in Abbildung 6-6, die Adsorption der anionischen Latices auf den negativ geladenen SiOH-Quadraten (s. Abbildung 6-7, Bild 2). Die Adsorption innerhalb der Quadrate ist nicht statistisch verteilt, wie es bei

Selbstorganisationsprozessen ohne äußere Einflüsse zu erwarten wäre. Die Gründe dafür sind aber noch unklar.

Bei pH 9 (Bild 3) konnten überraschenderweise invertierte Strukturen gefunden werden, d.h. die anionischen Latices sind selektiv auf den ungeladenen OTE-Bereichen adsorbiert. Dies ist durch stärkere Repulsion zwischen der SiOH- und Latexoberfläche als bei pH 5 erklärbar. Die Adsorption auf den OTE-Bereichen ist vermutlich auf attraktive v.d.Waals-Wechselwirkung zurückzuführen.

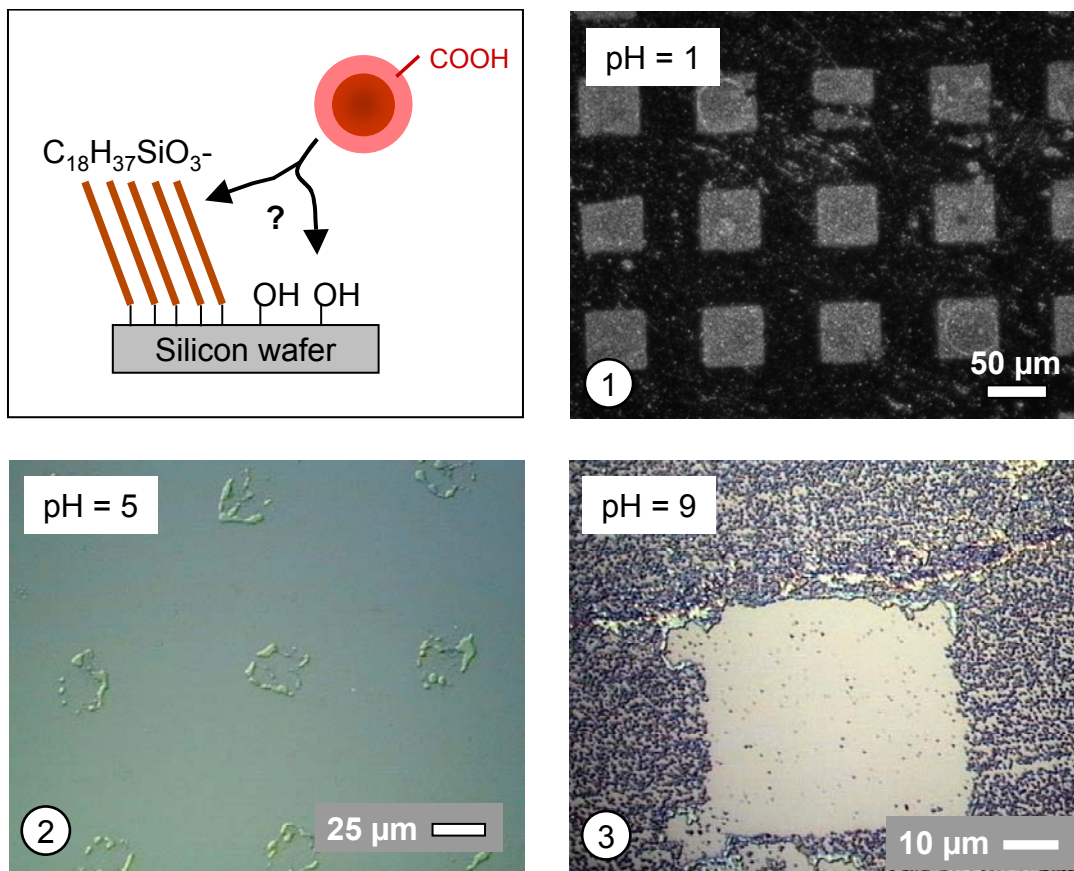


Abbildung 6-7: pH-abhängiges Organisationsverhalten von carboxylierten Latices auf **OTE-SiOH-**Templaten

Alle Bilder wurden im Lichtmikroskop aufgenommen. Bild 1 (Dunkelfeld: Partikel = heller Kontrast) zeigt die Assemblage von PnBA-Latices (**104-2**). Bei pH 5 erhält man das gleiche Muster (DIC-Bild 2, Latex **37-3**) und bei pH 9 können invertierte Strukturen beobachtet werden (Hellfeld-Bild 3: Partikel = dunkler Kontrast, Latex **37-3**).

Wie bereits in Kapitel 6.2 diskutiert, kann der Trocknungsrand unter Umständen erheblichen Einfluß auf das Organisationsverhalten von Latexteilchen ausüben. Um dies auch für die Assemblage auf **OTE-SiOH**-Templaten zu untersuchen, wurden die Oberflächenstrukturen vor und nach dem Eintrocknen von Dispersionen mit pH 1 und 5 miteinander verglichen.

Dazu wurde die Tropfenmethode verwendet und die überschüssige Dispersion soweit abgesaugt, daß ein lichtmikroskopisches Bild von der noch mit Dispersion bedeckten Templatoberfläche aufgenommen werden konnte (s. Abbildung 6-8: Bilder 1 und 3).

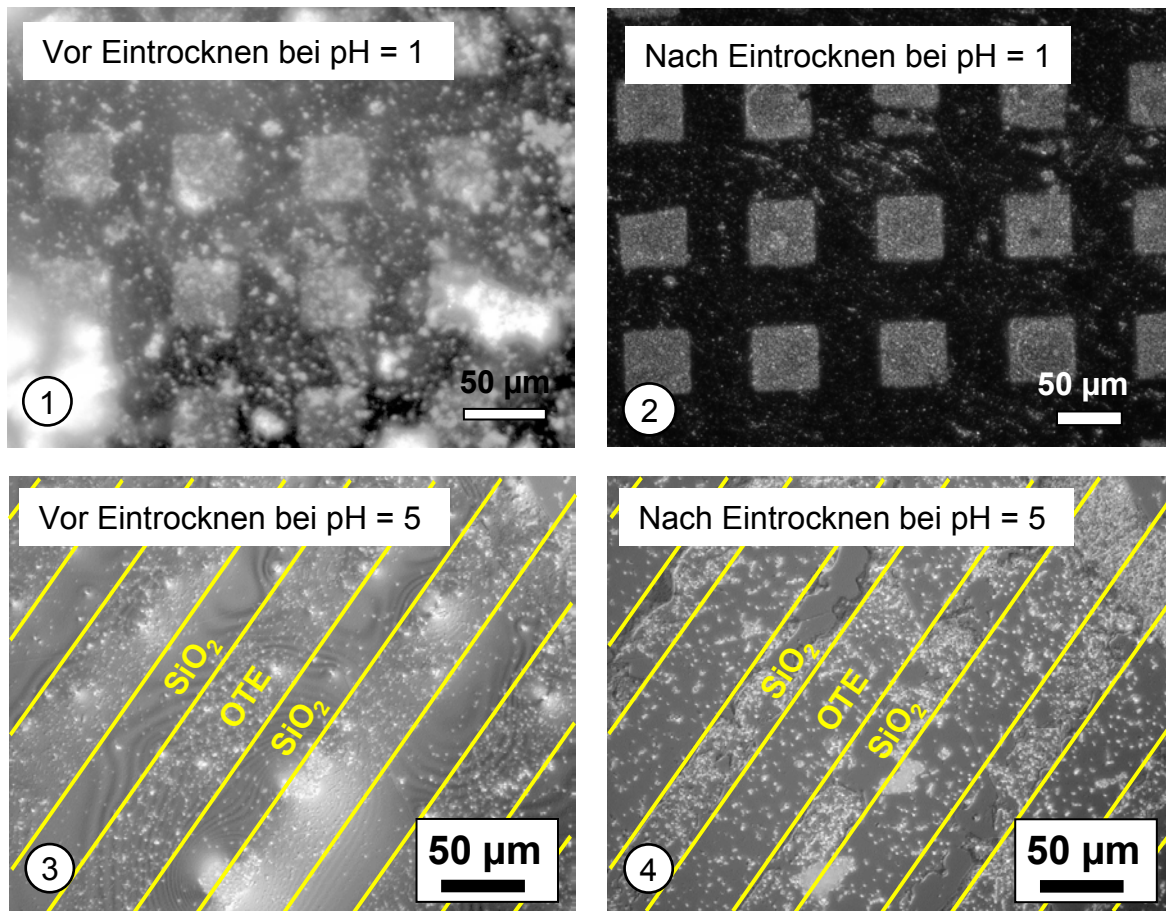


Abbildung 6-8: Vergleich des Organisationsverhaltens von carboxylierten Latices auf **OTE-SiOH**-Templaten vor und nach dem Eintrocknen im Lichtmikroskop

Die **OTE-SiOH**-Substrate wurden in verschiedenen Mustern verwendet (Bilder 1 und 2 Silicaquadrate umgeben von OTE-Bereichen, Bilder 3 und 4 alternierende Silica- und OTE-Linien (s. Markierung). 1 und 2 zeigen den Einfluß des Eintrocknens auf die Oberflächenstruktur bei pH 1 (Dunkelfeldaufnahmen, Latex **104-2**). In den Bildern 3 und 4 sieht man dies bei pH 5 (Hellfeldaufnahmen, Latex **37-3**).

Die vielen Koagulate im Bild 1 erklären sich durch schwach stabilisierte Latices mit hauptsächlich **COOH**-funktionalisierter Oberfläche bei stark saurem pH-Wert (pH 1). Bild 2 zeigt die Oberflächenstruktur nach dem Eintrocknen aus stark saurer Dispersion, die keine Unterschiede zur Situation vor dem Eintrocknen aufweist. Dies deutet auf einen geringen Einfluß des Trocknungsrandes hin. Folglich wurde die selektive Adsorption der Latexteilchen durch primär elektrostatische Selbstorganisation verursacht.

Im Gegensatz dazu sind die Latices bei pH 5 kurz vor dem Eintrocknen überwiegend über den neutralen OTE-Bereichen lokalisiert (s. Bild 3, markierte Bereiche). Offensichtlich werden die anionischen Teilchen von den gleich geladenen SiOH-Bereichen abgestoßen. Nach dem Eintrocknen erkennt man aber, daß die meisten Partikel auf den SiOH-Bereichen adsorbiert sind (Bild 4). Offensichtlich werden die Teilchen durch den Eintrocknungsvorgang von den hydrophoben OTE-Regionen in die hydrophilen Silicabereiche gezogen. Wie bereits in Kapitel 6.2 gezeigt und diskutiert (s. Abbildung 6-5), paßt sich der Trocknungsrand der Benetzungseigenschaft des Templates an und kann bei schwacher attraktiver Wechselwirkung zwischen Teilchen und hydrophober Oberfläche die Partikel mit sich bewegen. Durch Entnetzung von den OTE-Bereichen werden die Latices vom Trocknungsrand in die hydrophilen SiOH-Bereiche gezogen, von denen sie keine Möglichkeit mehr haben, der gleich geladenen SiOH-Oberfläche „auszuweichen“. Die Latices sind dann nach dem Eintrocknen überwiegend auf den Silicabereichen lokalisiert.

Attraktive Wechselwirkungen können auch zwischen hydrophoben Oberflächen zur Adsorption von Objekten auf Substraten führen [Cho 99]. Daher wurde auch versucht, hydrophobe Kolloide auf die hydrophob-hydrophilen **OTE-SiOH**-Template zu adsorbieren. Dazu wurden hydrophobe Silicateilchen (Durchmesser: 100-200 nm)¹ in Toluol redispergiert. Die Organisation auf das Templat erfolgte nach der Eintauchmethode. Ohne anschließendes Spülen der Oberfläche wurden die Träger direkt im Lichtmikroskop untersucht. In Abbildung 6-9 erkennt man eindeutig die selektive Adsorption auf den hydrophoben OTE-Bereichen (dunkle Bereiche = Silicapartikel). Der Trocknungsrand, der aufgrund der geringen Oberflächenspannung von Toluol nicht visualisiert werden konnte, sollte diese Attraktion unterstützen, denn hydrophobes Toluol benetzt die hydrophoben OTE-Bereiche und entnetzt die Silica-Oberfläche.

¹ Die hydrophoben Silicakugeln (**Aerosil R805**) wurden freundlicherweise von der Degussa zur Verfügung gestellt. Die Teilchengröße wurde von der Degussa mitgeteilt.

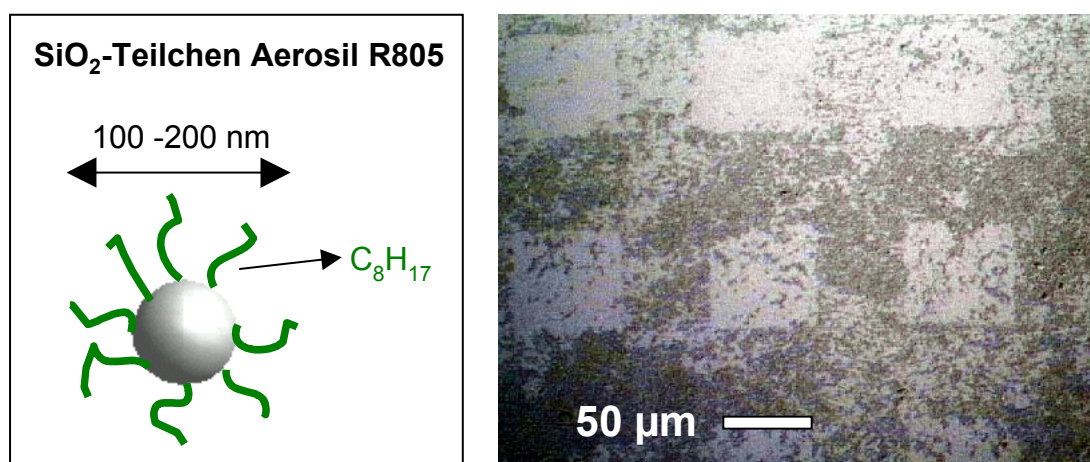


Abbildung 6-9: Organisation von hydrophoben Silicateilchen auf **OTE-SiOH**-Templaten
Das lichtmikroskopische Bild wurde im Hellfeld-Modus aufgenommen.

6.4 Kovalente Fixierung von Latexteilchen auf silanisierten Oberflächen

Strukturen mit physisorbierten Teilchen führen nicht zu einer permanenten Modifizierung von Oberflächen. Die adsorbierten Teilchen können je nach Wechselwirkung durch äußere Einwirkung (Luftbewegung, Kontakt mit Flüssigkeiten, ...) von der Oberfläche desorbieren. Dieses Problem kann durch die kovalente Fixierung von funktionellen Latices gelöst werden, wodurch Partikelbelegungsichten^I von bis zu 90% erreicht werden können [Nagai 00]. Nagai et al. realisierten dies durch aufwendig hergestellte Latices aus einem speziellen Comonomer mit aktivierten Carboxylgruppen. Technisch interessanter sind dagegen Polymerteilchen mit freien COOH-Gruppen [Distler 99], die durch Aktivierung von wasserlöslichen Carbodiimiden direkt auf aminofunktionalisierten Oberflächen chemisorbiert werden können. Dazu wurden die PS-Latices **Lx40** (Größe = 125 nm) mit polymerisierbaren carboxyliertem Tensid verwendet.^{II} Als Substrat dienten unstrukturierte Silanschichten, die mit Aminopropylsilan modifiziert wurden (Herstellung s. Kapitel 4.1.4). Die COOH-Gruppen wurden mit einem wasserlöslichen Carbodiimid aktiviert (ca. 50% der mit konduktometrischer Titration nachgewiesenen Oberflächen-COOH-Gruppen) und die Dispersion wurde nach der Tropfenmethode mit den Aminosubstraten 24 h in Kontakt gebracht. Evtl. physisorbierte Teilchen wurden anschließend durch Ultraschallbehandlung in

^I Hier ist die relative Partikelbelegungsichte gemeint, d.h. 100% Partikelbelegungsichte entspricht einer hexagonalen Anordnung der Latexkugeln (= theoretisch mögliche dichteste Belegung).

^{II} Die Latexprobe **Lx40** wurde von K. Margarit-Puri am MPI für Polymerforschung hergestellt [Puri 01-I].

Wasser und Tensid-Lösung entfernt. Die resultierenden Oberflächenstrukturen wurden im SEM analysiert. Es konnten nur auf dem kreisförmigen Rand der Stelle, an der der Tropfen aufgetragen wurde, bedeutende Mengen an Latexteilchen auf dem Si-Wafer gefunden werden. Die Blindprobe (Reaktion von nichtaktivierten Teilchen) zeigte keine nennenswerte Adsorption. Am Rand ist die Konzentration an Latexteilchen wegen der Verdampfung des Wassers und der langsamen Diffusion der Teilchen höher als im Innern des aufgetragenen Tropfens. Diese Teilchen befinden sich dort aufgrund des Meniscus der Dispersion in der unmittelbaren Nähe der Substratoberfläche und können mit den NH_2 -Gruppen innerhalb der relativ kurzen Reaktionszeit (24 h) reagieren. Im Innern des Tropfens erfahren die Teilchen mit freien COOH -Gruppen (vom funktionellen Monomer) und $\text{N}(\text{Me})_2$ -Gruppen (vom Carbodiimid) bei einem pH-Wert von 5 keine langreichweitige elektrostatische Anziehung, da die Amino-Gruppe erst bei saureren pH-Werten protoniert wird. Offensichtlich gibt es keine starken attraktiven Wechselwirkungen, welche die Teilchen gezielt an die Aminooberfläche bewegen. Betrachtet man die Struktur der chemisorbierten Partikel im SEM genauer, so erkennt man überwiegend isolierte Teilchen. Dies deutet auf noch freie, nicht aktivierte COOH -Gruppen hin, die die Teilchen gegenseitig durch elektrostatische Repulsion auf Distanz halten.

Um eine vollständige Bedeckung des Substrates zu erreichen, wurde ein neues Chemisorptionsexperiment mit längerer Reaktionszeit (1 Woche) mit der Eintauchmethode durchgeführt. Makroskopisch konnte eine Adsorption über die gesamte Substratoberfläche im Gegensatz zur Blindprobe beobachtet werden. Im SEM identifiziert man diese Latexschicht überwiegend als Monolage (s. Abbildung 6-10, Bild 2 und 3). Die vielen kleinen Teilchen im Bild 3 deuten auf polydisperse Größenverteilung hin. Das Auftreten von Multilagen weist auf die Destabilisierung von Teilchen durch Abschirmung der COOH -Gruppen durch EDC hin. Möglicherweise wurden mehr als 50% der Oberflächen- COOH aktiviert, da die Oberflächenladung durch NaOH -Titration bestimmt wurde, welche die COOH -Gruppen auch innerhalb der Teilchen nachweist [Kawaguchi 95, Krüger 96].

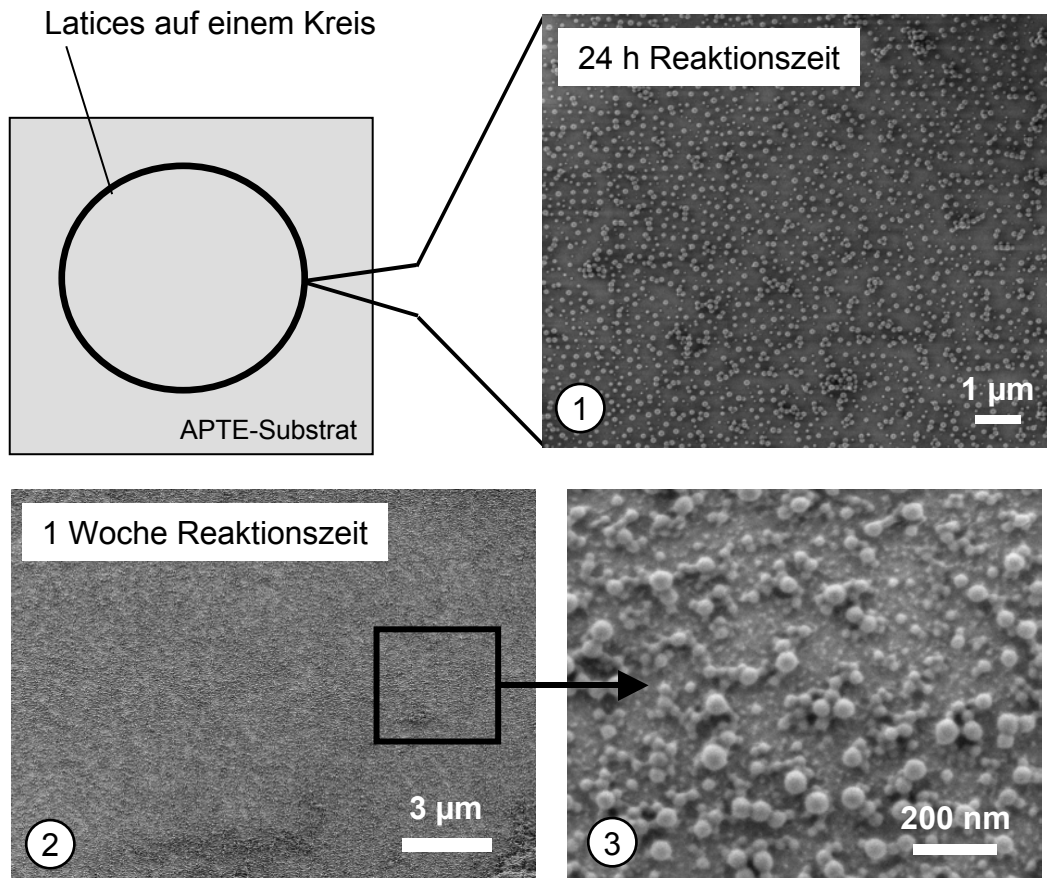


Abbildung 6-10: Chemisorption von Latices durch Amidierung auf Aminosubstraten

Nach relativ kurzen Reaktionszeiten (24 h) sind die aktivierten Latices auf einem Kreis lokalisiert (s. SEM-Bild 1 bei 1 keV Beschleunigungsspannung, Latex **Lx40**). Nach längeren Reaktionszeiten (1 Woche) sind die Latices auf dem gesamten Substrat (SEM-Bilder 2 und 3, Beschleunigungsspannung: 0,5 keV, Latex **Lx70**) adsorbiert.

Die erfolgreiche kovalente Anbindung von COOH-Latices auf Aminosubstraten durch direkte Carbodiimidkupplung zeigt eine interessante Alternative zu herkömmlicher Immobilisierung. Sie kann in wässriger Lösung bei schonenden Reaktionsbedingungen durchgeführt und daher auch auf industriell hergestellte Latexdispersionen angewendet werden. Damit könnte beispielsweise die Rauigkeit von Oberflächen durch die Form und Größe der Latexteilchen eingestellt werden, welche bei bestimmten Bedingungen den Lotusblatteffekt zeigen könnten [Barthlott 97, Pfau 01]. Außerdem würde sich mit solchen Strukturen das Oberflächen-Volumen-Verhältnis von Trägermaterialien unter Beibehaltung hoher mechanischer Stabilität deutlich erhöhen. Dies könnte beispielsweise in der Chromatographie oder für die Fixierung von Objekten mit Katalysatoraktivität interessant sein.

7. Gezielter Morphologieerhalt von Latices im Elektronenstrahl

Im Kapitel 5 wurde die gezielte Synthese von Polymerteilchen beschrieben. Zur Untersuchung ihrer Kugelmorphologie wurde die SEM-Technik verwendet. Aufgrund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Neigung zu ausgeprägter Strahlenschädigung werden Polymerproben üblicherweise mit einem dünnen Schutzfilm aus Gold überzogen. Wünschenswert ist aber die direkte Analyse der Oberfläche ohne nachträgliche Modifizierung, welche 1995 durch die Entwicklung von Niedrigspannungsrasterelektronenmikroskopen (LV-SEM) ermöglicht wurde. In diesem Kapitel wird die Einwirkung des Niedrigspannungselektronenstrahls im SEM auf spezielle Latexprouben beschrieben und aufgezeigt, wie dies ausgenutzt werden kann, um ihre Morphologie gezielt zu verändern. Dazu wurde die Beschleunigungsspannung systematisch variiert, welche Eindringtiefe und –breite von Elektronen sowie die Wechselwirkungen der Elektronen mit den Polymeren beeinflusst (s. dazu auch Kapitel 2.6).¹

7.1 LV-SEM an Polymerteilchen

Als erste Latexproube wurden einfach aufgebaute Teilchen (**113-2**) aus 100% PBMA und mit einem hydrodynamischen Radius von 137 nm auf ihr Verhalten im SEM untersucht. Die Synthese und Charakterisierung sind in Kapitel 5.2 beschrieben.

Zwei SEM-Bilder wurden bei unterschiedlicher Beschleunigungsspannung einer auf Si-Wafer eingetrockneten Dispersion an unterschiedlichen Stellen aufgenommen (s. Abbildung 7-1). Man erkennt sofort deutliche Unterschiede. Die Morphologie der kugelförmigen Teilchen wird offenbar nur von dem bei 0,2 keV aufgenommenen Bild (links) ohne Deformation oder Zeichen von Strahlenschädigung richtig wiedergegeben. Dagegen sind im rechten Bild (1 keV) die Teilchen komplett verfilmt. Offensichtlich wird diese Verfilmung durch den Elektronenstrahl verursacht, was auch von Donald et al. bei höheren Beschleunigungsspannungen im SEM (> 8 keV) beobachtet wurde [Donald 00].

¹ Der Einfluß weiterer Parameter, wie z.B. die Vergrößerung und die Bestrahlungsdauer, kann im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden.

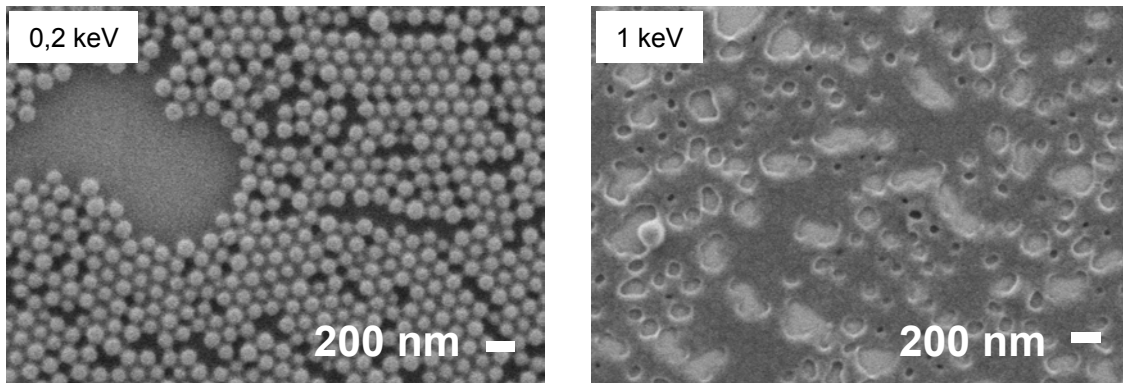


Abbildung 7-1: LV-SEM an der PBMA-Latexprobe 113-2

Das linke Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV bzw. das rechte bei 1 keV an unterschiedlichen Stellen aufgenommen.

Nun stellt sich die Frage, warum die Teilchen im Elektronenstrahl verfilmen können. Aus Kapitel 2.5 ist bekannt, daß Latices durch Interdiffusion von Polymerketten verfilmen, falls ihr T_g unterhalb der Umgebungstemperatur (hier RT) liegt. Der T_g von langkettigem PBMA aus der Emulsionspolymerisation liegt typischerweise bei 30°C ($M \approx 300000$ g/mol, s. auch Kapitel 5.1 und [Laborbericht 96]) und ist nach Fox-Flory vom Molekulargewicht abhängig [Fox-Flory 50]. Bei entsprechend kurzen Ketten kann der T_g von Polymethacrylaten signifikant sinken (z.B. für PEMA: $\Delta T_g \approx 40^\circ\text{C}$ für $M \approx 2700$ g/mol; [Wind 01]). In Bezug auf die SEM-Bilder in Abbildung 7-1 hängt die Strahlenschädigung oder Verfilmung wahrscheinlich mit einer T_g -Erniedrigung aufgrund Spaltung der PBMA-Ketten zusammen. Die Fragmentierung von Polymerketten ist primär für hohe Elektronenenergien (>10 keV) in der Literatur bekannt [Grubb 74, Dawes 96]. Da für die Strahlenschädigung hauptsächlich durch Sekundärelektronen verantwortlich sind, die aus hochenergetischen und niederenergetischen Elektronen entstehen, sollte die Bildung der reaktiven Spezies unabhängig von der Beschleunigungsspannung sein [Broers 88, Grunze 01-I]. Daher sollte die von Grubb und Mark beschriebene Fragmentierung auch für 0,2 keV- und 1 keV-Elektronen gelten. Zusätzlich wird die Verfilmung durch Fragmentierung auch von Craighead et al. untermauert, der mit 1 keV-Elektronen PMMA-Ketten spalten konnte und dies zur Elektronenstrahlolithographie verwendete [Craighead 99].

Darüber hinaus kann auch eine ausgeprägte Kettenspaltung die Bildung von niedermolekularen Fragmenten verursachen, die dann beim Verfilmungsprozeß als Weichmacher wirken können. Zusätzlich ist im SEM an der bestrahlten Stelle eine Erwärmung zu erwarten, die das Ausmaß der Interdiffusion weiter verstärkt. Ihr Einfluß ist aber nur geringfügig (Größenordnung 10°C; [Lieser 00, Sawyer 96]).

Die Eindringtiefe von Elektronen in Polymerfilmen in Abhängigkeit ihrer Energie kann durch die empirische Kanaya-Okayama-Formel bestimmt werden [Kanaya 72, Goldstein 92]. Diese Formel kann in Bezug auf Latexschichten nur auf einzelne Teilchen angewendet werden, da die Elektronen in den Poren zwischen den Latices noch tiefer eindringen können. Die Eindringtiefe beträgt für 0,2 keV-Elektronen nach Kanaya-Okayama 5 nm. Dies bedeutet, daß trotz möglicher Schädigung des Polymers durch 0,2 keV-Elektronen die Morphologie der Latexkugeln mit über 100 nm Durchmesser nicht verändert wird. Die 1 keV-Elektronen dringen dagegen tiefer in die Polymerteilchen ein (ca. 70 nm) und verfilmen die meisten Partikel, deren durchschnittliche Größe 137 nm (hydrodynamischer Durchmesser) beträgt. Größere Teilchen (wie z.B. Koagulate) können dagegen auch von 1 keV-Elektronen nicht vollständig verfilmt werden. Im 1 keV-Bild (s. Abbildung 7-1 rechts) erkennt man daher auch ein größeres unverfilmtes Teilchen.

Prinzipiell ist auch ein Einfluß des Substrates zu erwarten, falls der Elektronenstrahl dessen Oberfläche erreicht. Dann können zusätzlich Reflexion, Rückstreuung und Sekundärprozesse die Verfilmung bei 1 keV zusätzlich beeinflussen. Im Energiebereich unter 1 keV ist dies aber aufgrund der Eindringtiefen nur in Latexmonolagen zu erwarten. In den durchgeführten SEM-Experimenten konnte aber kein signifikanter Unterschied im Verfilmungsverhalten gefunden werden.

Um den Zusammenhang zwischen Seitenkettenstruktur und Verfilmungseffekt in Polymethacrylaten genauer zu studieren, wurden PMMA-Teilchen (**125-2**) synthetisiert. Strukturell unterscheidet sich PMMA im Vergleich zu PBMA in der Esterseitengruppe (PMMA: $-\text{CH}_3$, PBMA: $-\text{n-C}_4\text{H}_9$). Dies beeinflusst auch den T_g ($T_g(\text{PMMA}) \approx 110^\circ\text{C}$ [Brandrup 89], $T_g(\text{PBMA}) \approx 30^\circ\text{C}$ (s. Kapitel 5.1)). In Abbildung 7-2 sind zwei SEM-Bilder (0,2 keV, 1 keV) der Probe gezeigt. Dort erkennt man eine zu PBMA ähnliche spannungsabhängige Strahlenwirkung (bei 0,2 keV Teilchen keine Strahlenschädigung im Gegensatz zu 1 keV). Die Verfilmung bei 1 keV ist aber bei PMMA wesentlich schwächer ausgeprägt. Die Partikel verkleben hier unter partiellen Morphologieerhalt (neue Terminologie: Verklebung).

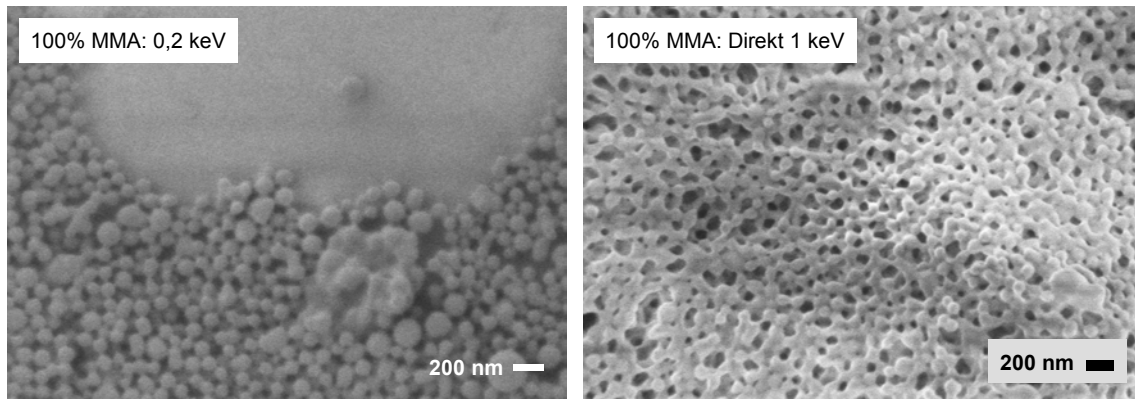


Abbildung 7-2: LV-SEM an der PMMA-Latexprobe **125-2**

Das linke Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV bzw. das rechte bei 1 keV an unterschiedlichen Stellen aufgenommen.

Der Unterschied zwischen PMMA und PBMA bezüglich ihres Verhaltens im Elektronenstrahl kann folgende Gründe haben:

- (1) Aufgrund dem höheren T_g von langkettigem PMMA sind auch die T_g 's ihrer Spaltprodukte im Vergleich zu PBMA unter Annahme gleicher Kettenlänge größer.
- (2) Die molekulare Struktur beeinflusst die Ausbildung der reaktiven Spezies, die zur Fragmentierung führt. Dies wird auch von Kircher et al. berichtet, welche die Abhängigkeit der Hauptkettenfragmentierungsrate von der Alkyllänge in der Seitengruppe nachgewiesen haben [Kircher 65].
- (3) Einige PMMA-Ketten gehen eine Vernetzungsreaktion bei 1 keV ein. Ist die Vernetzung zu stark ausgeprägt, können Polymere nicht mehr interdiffundieren.

Eine Vernetzungsreaktion ist aber eher unwahrscheinlich, da die PMMA-Polymere weniger beweglich unterhalb dem hohen T_g (ca. 110°C) sind, was aber eine wichtige Voraussetzung zur guten Vernetzung ist [Dawes 96]. Im Widerspruch dazu werden komplett verfilmte PBMA-Teilchen bei 1 keV beobachtet. Es ist daher eher zu erwarten, daß sich durch die geringere Fragmentierung bei PMMA und dem hohen „Basis- T_g “¹ von PMMA weniger Spaltprodukte mit einem T_g unterhalb der Umgebungstemperatur bilden.

In der Polymerchemie werden spezielle Vernetzermomere eingesetzt, um durch chemische Vernetzung die thermisch induzierte Verfilmung zu verhindern. Interessant ist daher die Frage, ob solche Mikrogele auch im Elektronenstrahl stabil sind. Die Latexprobe **126-2** wurde

¹ Mit „Basis- T_g “ wird hier eine Glasübergangstemperatur für Polymere mit Längen über 20000 g/mol umschrieben.

eigens dafür hergestellt (Synthese s. Kapitel 5.2). Die Teilchen ($D_{DLS} = 176 \text{ nm}$) bestehen aus 90% BMA und 10% EGDMA. Zusätzlich wurden Latices untersucht, die zu 100% aus EGDMA bestehen ($D_{DLS} = 209 \text{ nm}$).¹ In Abbildung 7-3 sind die SEM-Bilder (0,2 und 1 keV) gezeigt.

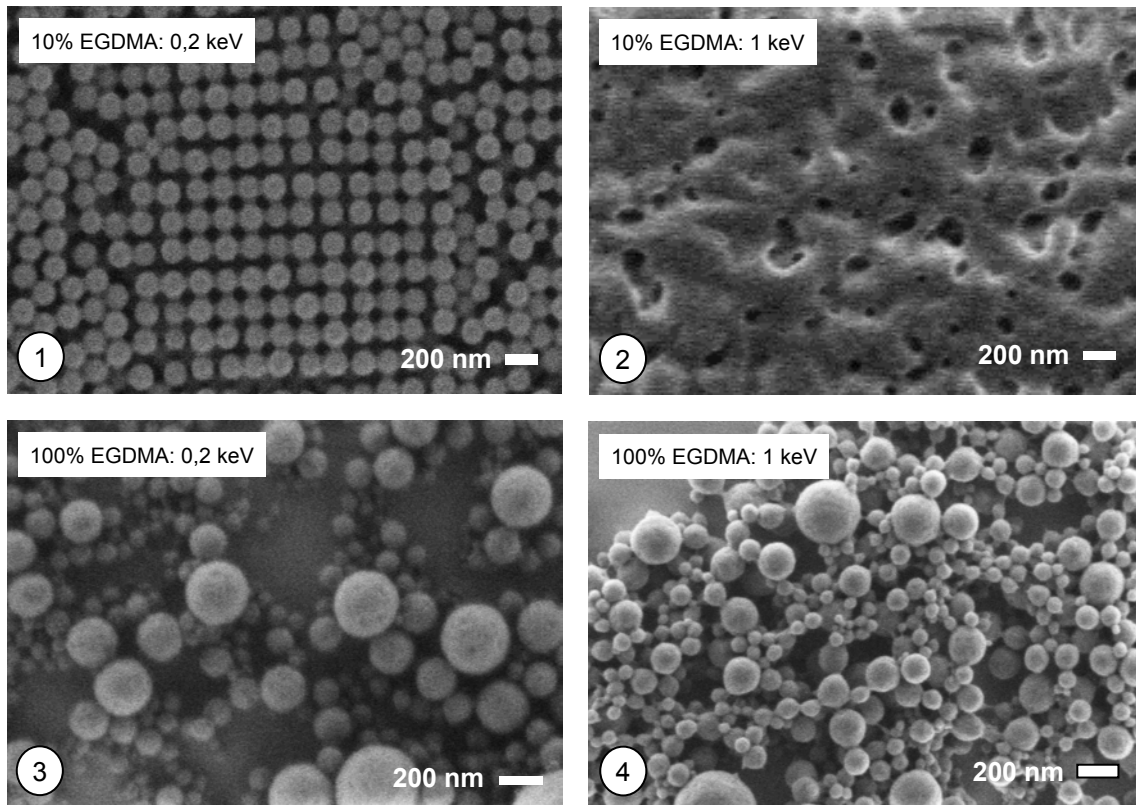


Abbildung 7-3: LV-SEM an Polymethacrylatlatices mit verschiedenem Vernetzungsgrad

Oben ist die Morphologie von PBMA-Latexkugeln (**126-2**, mit 10% EGDMA vernetzt) und unten die von PEGDMA-Kugeln (**EGDMA3**, 100% EGDMA) bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen gezeigt.

Darin erkennt man, daß beide Latexproben ihre Morphologie bei 0,2 keV behalten (Bild 1 und 3). Im 1 keV-Elektronenstrahl verfilmen dagegen die mit 10% vernetzten PBMA-Teilchen (Bild 2) im Gegensatz zu den 100% vernetzten (Bild 4). Dies bedeutet, daß die Polymere in der Probe **126-2** eine ausgeprägte Fragmentierungsreaktion in der Hauptkette als auch eine Spaltung der chemischen Vernetzungspunkte in der Seitengruppe des Vernetzermomomers eingehen. In Probe **EGDMA3** sind dagegen noch genug chemische Vernetzungspunkte

¹ Die Dispersion **EGDMA3** wurde im Labor von Dr. Günter Tovar am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik mittels Miniemulsionspolymerisation hergestellt.

vorhanden, die ein Interdiffundieren von Makromolekülen verhindern. Möglicherweise lassen sich daher die Teilchen in **EGDMA3** nur durch höhere Bestrahlungsdosen verfilmen.¹

Mit Latex **110-2** wurden Teilchen synthetisiert, die mit 10% AMA statt mit 10% EGDMA vernetzt wurden (Synthese s. Kapitel 5.2). Damit sollte herausgefunden werden, ob strukturelle Unterschiede an den Vernetzungsstellen Auswirkung auf das Morphologieverhalten im Elektronenstrahl zeigen. Mit AMA im Copolymer bilden sich Verknüpfungspunkte zwischen zwei Polymerketten mit nur einer Estergruppe als Spacer im Gegensatz zu EGDMA mit zwei Estergruppen und einer Ethylgruppe (s. Abbildung 7-4).

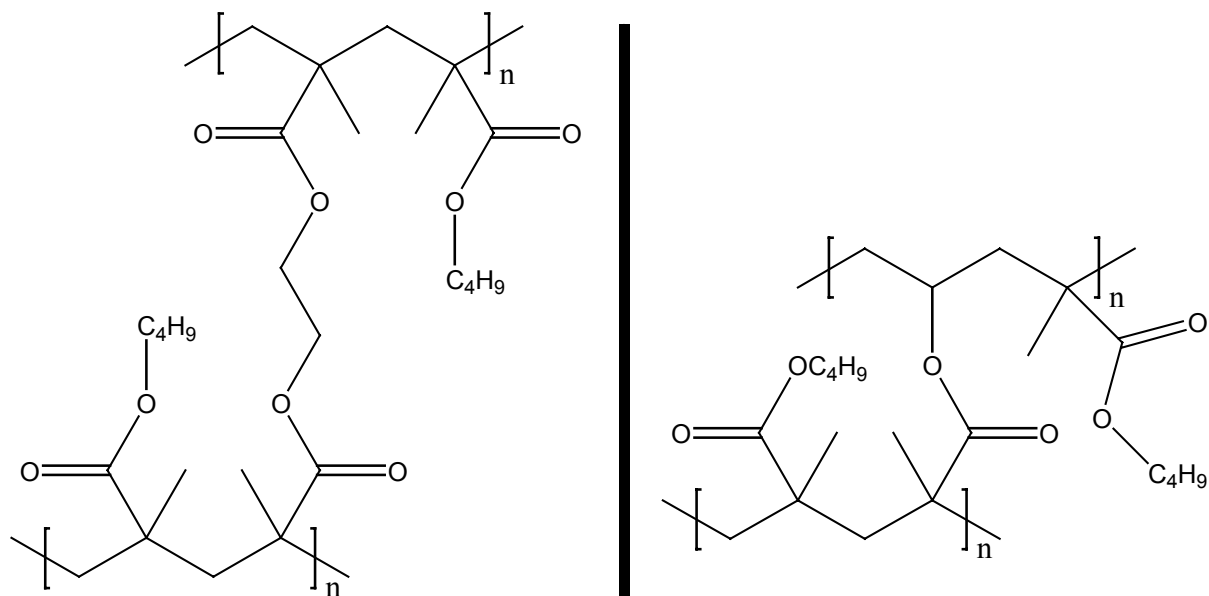


Abbildung 7-4: Unterschiede zwischen P(BMA-co-EGDMA) (links) und P(BMA-co-AMA) (rechts)

Wie in Abbildung 7-5 erkannt werden kann, verfilmt die P(BMA-co-AMA)-Latex **110-2** analog zur P(BMA-co-EGDMA)-Latex **126-2** (s. Abbildung 7-3 links) bei 1 keV, was auf die Spaltung an den Seitengruppen der Vernetzermomere AMA und EGDMA hinweist. Berücksichtigt man die molekulare Struktur von P(BMA-co-AMA), so erkennt man, daß diese Spaltung nur durch eine Fragmentierung der Estergruppe ablaufen kann. Möglicherweise geschieht dies unter Emission von CO_2 , was auch experimentell von Todd et

¹ Es wurden auch deformierte Teilchen von **EGDMA3** bei 1 keV gefunden. Die Dosis konnte aber aus experimentellen Gründen nicht abgeschätzt werden und damit nicht mit den bisherigen Ergebnissen verglichen werden.

al. für γ -Strahlung nachgewiesen wurde [Todd 60]. Im rechten Bild (**110-2**) sieht man außerdem eine schwache Struktur, was auf unverfilmte Teilchen schließen läßt. Diese sind offensichtlich der zweiten Partikelschicht zuzuordnen, was wieder durch die begrenzte Eindringtiefe von Elektronen im Polymer erklärt werden kann.

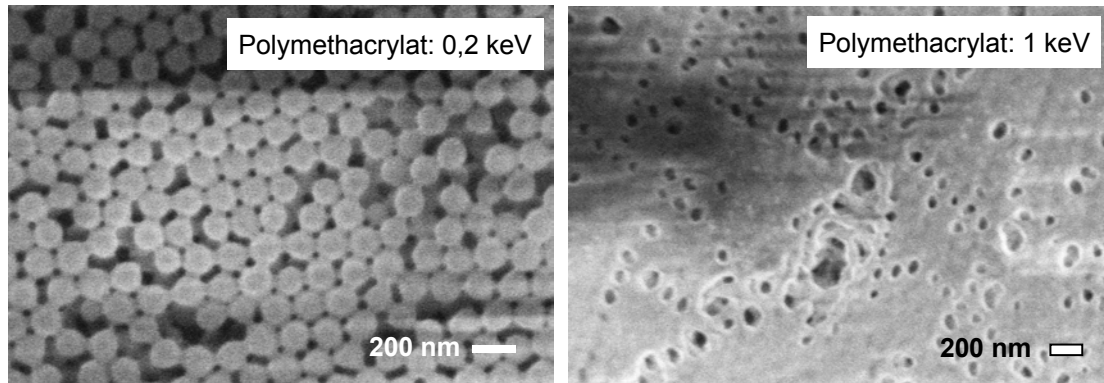


Abbildung 7-5: LV-SEM an PBMA-Latexteilchen **110-2** (10% mit AMA vernetzt)

Das linke Bild zeigt die Morphologie der Teilchen bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV und das rechte bei 1 keV.

Interessant ist auch ein Vergleich zwischen Polyacrylaten und Polymethacrylaten, die sich nur um eine CH_3 -Gruppe an der Polymerhauptkette unterscheiden. Dies wirkt sich wiederum auf den T_g aus (z.B. $T_g(\text{PnBA}) \approx -40^\circ\text{C}$ [Brandrup 89] \leftrightarrow $T_g(\text{PBMA}) \approx 30^\circ\text{C}$ (s. Kapitel 5.1)). Dafür wurde PnBA-Latex **140-3** hergestellt (Synthese s. Kapitel 5.2). Sie besteht aus Polymeren mit nBA als Hauptmonomer (90%). Die Teilchen wurden noch mit 10% AMA vernetzt, da sonst die Partikel auch ohne Einwirkung des Elektronenstrahls bei Raumtemperatur sofort verfilmen würden. Die Vernetzungspunkte werden, wie bereits diskutiert, im 1 keV-Strahl gespalten (s. Abbildung 7-6). Als Vergleich dazu wurden PBMA-Teilchen gewählt, die ebenfalls mit 10% AMA vernetzt wurden. Aus den SEM-Bildern in Abbildung 7-5 (Polymethacrylat) und 7-6 (Polyacrylat) erkennt man, daß bei 0,2 keV alle Teilchen stabil sind. Geringe Unterschiede in ihrer Morphologie erkennt man dagegen bei 1 keV. Während die Probe **110-2** (Polymethacrylat) komplett verfilmt, verkleben die Teilchen **140-3** (Polyacrylat) weitgehend. Dies bedeutet, daß sich trotz niedrigem T_g vom Homopolymer des Hauptmonomers nBA die Teilchen **140-3** im Elektronenstrahl stabiler verhalten. Dies deutet auf eine zusätzliche Vernetzungsreaktion am α -C-Atom aufgrund der fehlenden CH_3 -Gruppe hin (s. Abbildung 7-8). Dies kann entweder bereits während der radikalischen Emulsionspolymerisation passiert oder/und durch die Elektronenstrahl-einwirkung verursacht worden sein. Da bei 1 keV auch gleichzeitig Fragmentierungs-

reaktionen ablaufen, konkurrieren beide Reaktionen, was auch in der Literatur für hohe Elektronenenergien berichtet wird [Todd 60, Dawes 96].

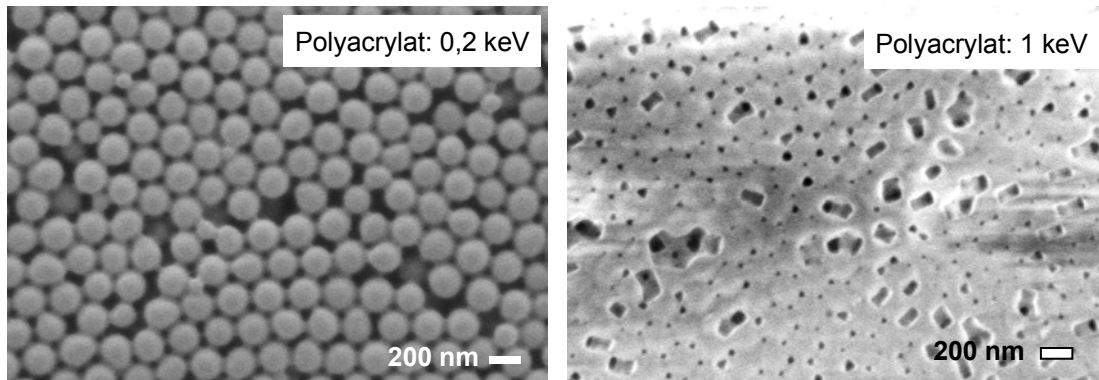


Abbildung 7-6: LV-SEM an der Polyacrylatprobe **140-3** (P(nBA-co-AMA))

Das linke Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV und das rechte bei 1 keV aufgenommen.

Um den Einfluß von Methacrylsäuregruppen auf das Verfilmungsverhalten im Elektronenstrahl zu untersuchen, wurden die Latexteilchen **37-3** hergestellt (ca. 4% MAS, Teilchengröße 217 nm, Synthese s. Kapitel 5.1). Im SEM erkennt man bei 0,2 keV unverfilmte und bei 1 keV verfilmte Teilchen (s. Abbildung 7-7). Dies bedeutet, daß ein geringer MAS-Anteil sich nicht signifikant auf das Verfilmungsverhalten im 1 keV-Elektronenstrahl auswirkt. Möglicherweise hat ein größerer Anteil an MAS einen Einfluß, der durch ein weiteres Experiment mit entsprechenden Latexteilchen überprüft werden kann.

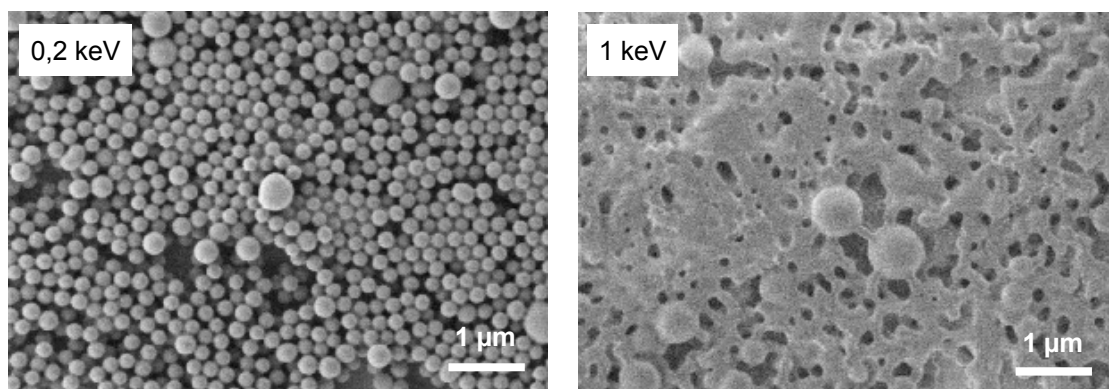


Abbildung 7-7: LV-SEM an der PBMA-Latexprobe **37-3** (P(BMA-co-MAS))

Das linke Bild zeigt die Morphologie der Teilchen bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV und das rechte bei 1 keV.

PS hat im Vergleich zu Polyacrylaten die gleiche Hauptkette, aber eine unterschiedliche Seitengruppe (s. Abbildung 7-8). Interessant ist daher das Verhalten von PS-Teilchen im Elektronenstrahl. Die PS-Teilchen **108** wurden mittels Miniemulsionspolymerisation hergestellt und bestehen zu 100% aus PS.¹ Die Teilchengröße aus der DLS beträgt 145 nm.

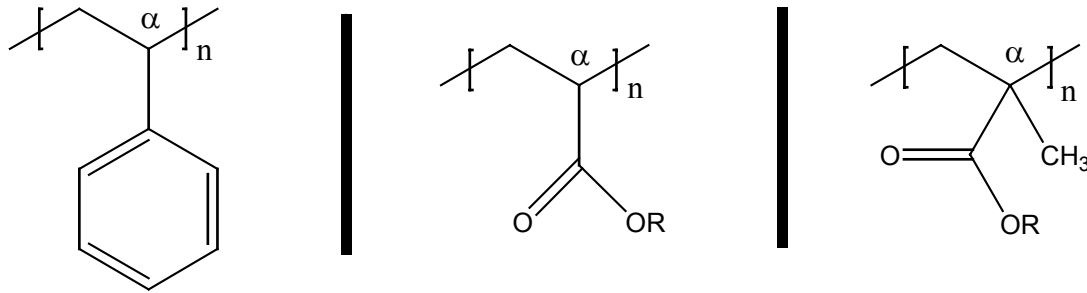


Abbildung 7-8: Strukturunterschiede zwischen Polystyrol (links), Polyacrylaten (Mitte) und Polymethacrylaten (rechts)

Im SEM-Bild (s. Abbildung 7-9, aufgenommen bei 1 keV) sieht man Kugeln ohne Deformation oder Verfilmung. Vergleicht man dies mit der Verklebung von PMMA (gleicher T_g wie PS) bei 1 keV, so deuten die Ergebnisse auf keine oder eine zu vernachlässigende Fragmentierung hin. Möglicherweise ist PS im Elektronenstrahl stabiler oder geht eine zusätzliche stabilisierende Vernetzungsreaktion bei 1 keV ein. Letzteres wurde für PS im Niedrigenergieelektronenstrahl von Matsui et al. nachgewiesen [Matsui 97]. Außerdem berichten Grunze et al. sogar über die direkte Vernetzung aromatischer Gruppen mit einem 50 eV-Strahl [Grunze 01-II].

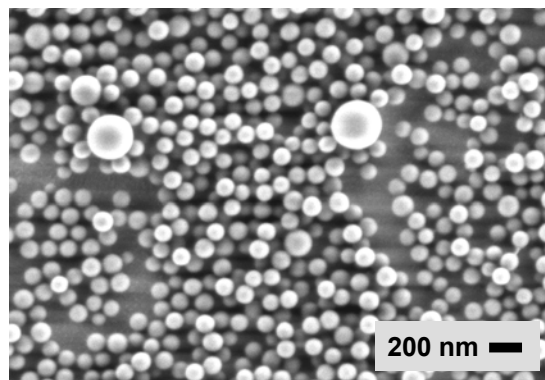


Abbildung 7-9: LV-SEM (Beschleunigungsspannung = 1 keV) an der PS-Latexprobe **108**

¹ Die Synthese wurde von K. Margarit-Puri am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

7.2 Morphologieerhalt in Latices durch Vorbehandlung mit 0,2 keV-Elektronen

Bisher wurde der Einfluß des 0,2 keV-Elektronenstrahls auf die Polymere nur oberflächlich mit der geringen Eindringtiefe (< 10 nm) diskutiert. Es ist aber zu erwarten, daß auch 0,2 keV-Elektronen Reaktionen im Polymer bewirken und das Verhalten der Latices verändern. Daher wurden Experimente an verschiedenen Latexteilchen durchgeführt, in denen zuerst ein 0,2 keV-Bild (= 0,2 keV-Vorbehandlung) registriert und nach Erhöhung der Beschleunigungsspannung auf 1 keV an der gleichen Stelle ein weiteres 1 keV-Bild aufgenommen wurde. Beide Bilder wurden dann mit einem 1 keV-Bild verglichen, das eine nicht vorher mit 0,2 keV bestrahlten Stelle auf dem Substrat zeigt (= direkte 1 keV-Bestrahlung). Die entsprechenden SEM-Bilder der PBMA-Latexprobe **113-2** sind in Abbildung 7-10 gezeigt. Dort erkennt man überraschenderweise nicht verfilmte Teilchen bei 1 keV (mittleres Bild) nach 0,2 keV-Vorbehandlung (linkes Bild) im Gegensatz zu direkter 1 keV-Exposition (rechtes Bild).

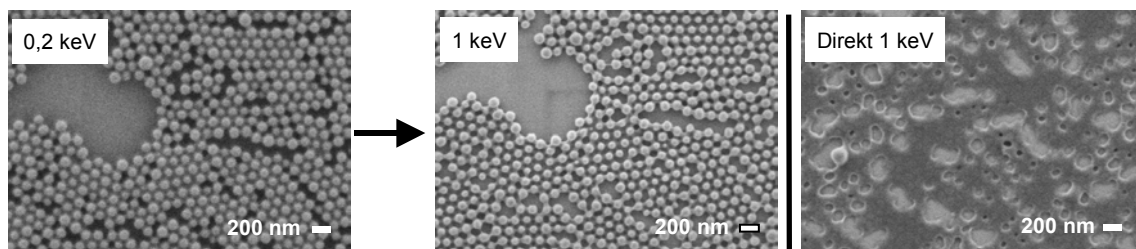


Abbildung 7-10: LV-SEM an der PBMA-Latexprobe **113-2**

Das linke Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen. An dieser Stelle wurde die Beschleunigungsspannung sukzessiv auf 1 keV erhöht (mittleres Bild bei 1 keV). Das rechte Bild wurde an einer neuen Stelle direkt bei 1 keV aufgenommen.

Um mögliche experimentelle Fehler auszuschließen, wurde mit dem SEM versucht, verfilmte und unverfilmte Teilchen in einer einzigen Aufnahme bildlich darzustellen. Dazu wurde zunächst die Probe (PBMA-Latex **37-3**) bei 50000-facher Vergrößerung mit 0,2 keV bestrahlt. Anschließend wurde die Beschleunigungsspannung auf der gleichen Substratstelle sukzessiv auf 1 keV erhöht. Die Vergrößerung wurde auf 25000-fach reduziert. Da bei der höheren Vergrößerung nur ein kleinerer Bereich bestrahlt wird, trifft bei niedrigerer Vergrößerung der Strahl vorbestrahlte und auch bis dahin unbestrahlte benachbarte Stellen. Anschließend wurde ein Bild mit 1 keV aufgenommen (s. Abbildung 7-11). Dort erkennt man Latexkugeln ohne Morphologieänderung auf der Stelle, die zuvor mit 0,2 keV bei 50000-facher Vergrößerung bestrahlt wurde. Die Bereiche, die direkt, d.h. ohne Vorbehandlung, mit

1 keV-Elektronen bestrahlt wurden, sind verfilmt. Offensichtlich werden die Polymere bei 0,2 keV durch den Elektronenstrahl vernetzt und daher daran gehindert zu interdiffundieren. Dafür verantwortlich sind hauptsächlich die Sekundärelektronen, aus denen sich Primärradikale bilden können. Diese bewirken in Konkurrenz zueinander stehende Folgereaktionen im Polymer, wie z.B. Fragmentierung und Vernetzung, welche in der Literatur für hochenergetische Elektronenstrahlung (>100 keV-Bereich) beschrieben ist [Dawes 96]. Offensichtlich ist nach den Beobachtungen in den Abbildungen 7-10 und 7-11 bei 1 keV die Fragmentierung dominant und bei 0,2 keV die Vernetzung. Dies bedeutet, daß mit der Energie der Elektronen das Verhältnis der relativen Geschwindigkeiten dieser Reaktionen kontrolliert werden kann.

Chemische Vernetzungspunkte wie die Methacrylvernetzermonomere EGDMA und AMA können durch den 1 keV-Elektronenstrahl im Gegensatz zu 0,2 keV-elektroneninduzierter Vernetzung gespalten werden. Dies deutet auf strukturell unterschiedliche Vernetzung hin. Möglicherweise bilden sich durch 0,2 keV-Elektronen stabile quartäre Kohlenstoffe, die beispielsweise durch Rekombination von Radikalen gebildet werden können.

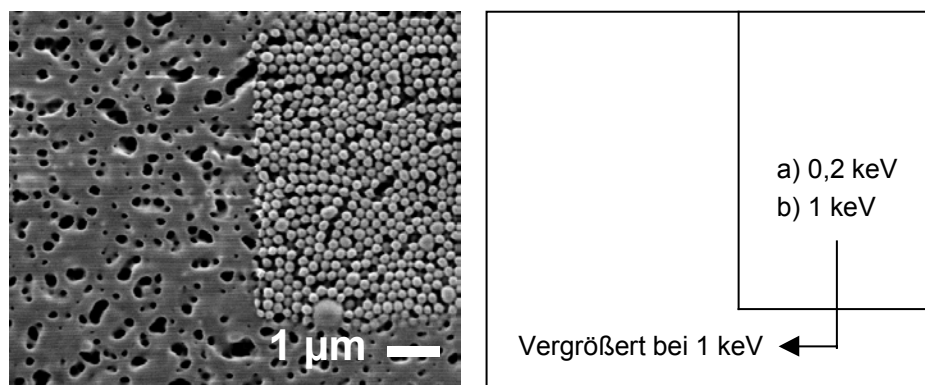


Abbildung 7-11: LV-SEM an der PBMA-Latexprobe 37-3

Das Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 1 keV aufgenommen. Ein Teil der Probe wurde mit 0,2 keV-Elektronen vorbehandelt. Die Teilchen an dieser Stelle behalten ihre Morphologie bei 1 keV bei.

Am Beispiel der P(BMA-co-EGDMA) und P(BMA-co-AMA)-Proben wurde in Kapitel 7.1 die elektroneninduzierte Verfilmung chemisch hochvernetzter Latices behandelt. Interessant wäre nun ein direkter Vergleich zwischen chemischer und elektroneninduzierter Vernetzung bei 1 keV. Dazu wurde die Latexprobe **110-2** (PBMA-Teilchen mit 10% AMA chemisch vernetzt) mit 0,2 keV vorbehandelt (linkes Bild in Abbildung 7-12), die Beschleunigungsspannung auf 1 keV erhöht und an der gleichen Stelle ein 1 keV-Bild aufgenommen (mittleres Bild in Abbildung 7-12). Im rechten Bild in Abbildung 7-12 ist die

direkte Bestrahlung einer anderen Stelle mit 1 keV gezeigt. Man erkennt hier eindeutig im direkten Vergleich die höhere Stabilität der Kugelform bei elektroneninduzierter gegenüber der chemischen Vernetzung via Vernetzermomomer. Folglich bestehen strukturelle Unterschiede zwischen den beiden.

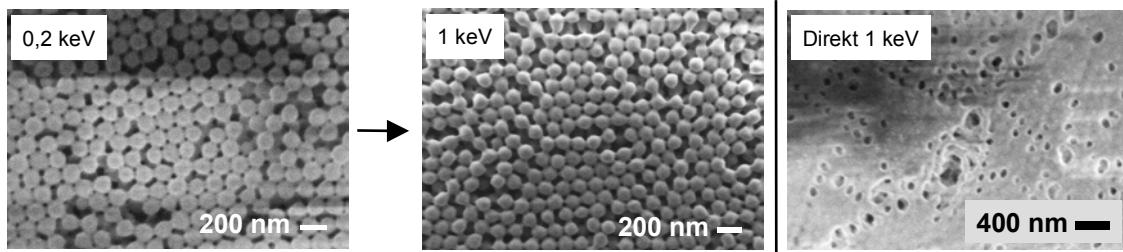


Abbildung 7-12: LV-SEM an der Latexprobe **110-2** (aus P(BMA-co-AMA))

Das linke Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 0,2 keV aufgenommen. An dieser Stelle wurde die Beschleunigungsspannung sukzessiv auf 1 keV erhöht (mittleres Bild bei 1 keV). Das rechte Bild wurde an einer neuen Stelle direkt bei 1 keV aufgenommen.

Chemisch hochvernetzte Latices lassen sich thermisch nicht verfilmen. Möglicherweise zeigen die mit dem Elektronenstrahl vernetzten Latices dieses Verhalten ebenso. Dazu wurden unvernetzte PBMA-Latexpartikel **37-3** mit 0,2 keV bestrahlt (= vernetzt) und 3 h bei 100°C erwärmt. Die Morphologie der vernetzten und unvernetzten Teilchen wurde dann bei 0,2 keV und 0,5 keV im SEM bildlich dargestellt. In Abbildung 7-13 erkennt man, daß die mit 0,2 keV vorbehandelten Teilchen (s. Bild links unten) bei 100°C ihre Morphologie beibehalten. Im Gegensatz hierzu verfilmen die nicht vorbehandelten Partikel (s. Bilder rechts) zu einem homogenen Film. Folglich bewirkt die elektroneninduzierte Vernetzung eine stabilere Morphologie als die chemische durch Vernetzermomomere.

Der Durchmesser eines Elektronenstrahls im SEM beträgt 3-5 nm. Damit kann für die Strukturierung von Oberflächen höhere Auflösungen als durch die Photolithographie erreichen, wodurch sich die Hierarchien der Strukturbildung erweitern ließen. Um dies zu testen, wurde eine Oberflächenstruktur aus der gezielten Objektorganisation (s. Kapitel 6) nachträglich mit Elektronenstrahlen behandelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7-13 (Bild 2) dargestellt, in welcher innerhalb eines Quadrates, bestehend aus selektiv adsorbierten Latexteilchen, zwei kleine Vierecke „hineingeschrieben“ wurden. Dies zeigt, daß die Methode in Kombination mit der gezielten Objektorganisation verwendet werden kann, um innerhalb des gleichen Systems verschiedene Stufen einer Strukturierungshierarchie zu realisieren.

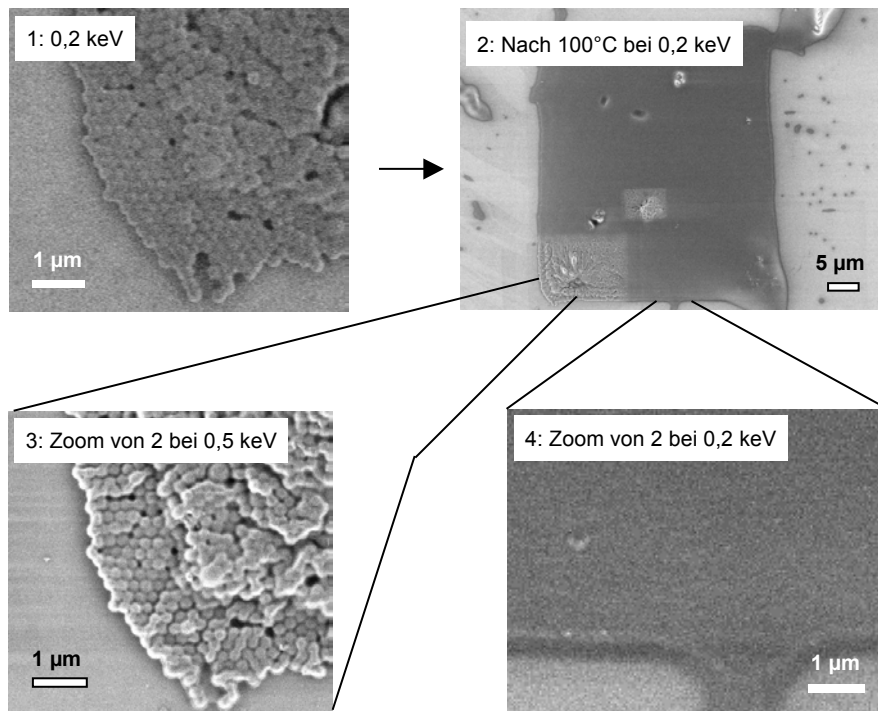


Abbildung 7-13: LV-SEM an der PBMA-Latexprobe 37-3

Bildausschnitt 1 wurde bei 0,2 keV aufgenommen (= Vernetzungsschritt). Bild 2 (0,2 keV) zeigt im Überblick die mit 0,2 keV vorbehandelten und nicht vorbehandelten Latexkugeln nach dem Tempern bei 100 °C. Ein Zoom in die vorbehandelte Stelle zeigt einzelne Partikel (Bild 3 bei 0,5 keV). Im Bild 4 (0,2 keV) sieht man die Topographie der nicht mit 0,2 keV vorbehandelten Stelle mit thermisch verfilmten Latices.

7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus Kapitel 7.1 und 7.2 zeigen bei Elektronenbestrahlung verschiedener Latices eine starke Abhängigkeit ihrer Fähigkeit zur Verfilmung von der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls. Damit ergibt sich sogar die Möglichkeit, die kugelförmige Morphologie durch 0,2 keV-Vorbehandlung zu kontrollieren.¹

Einige Polymethacrylat- (PMMA, PBMA, vernetztes PBMA) und Polyacrylatteilchen (vernetztes PnBA) konnten bei 1 keV vollständig oder teilweise verfilmt werden. Keine Verfilmung wurde dagegen bei PS beobachtet. Die Verfilmung hängt höchstwahrscheinlich mit dem durch Kettenspaltung sinkendem Molekulargewicht zusammen. Fällt der T_g dieser Fragmente unter die Umgebungstemperatur (= RT), dann verfilmen die Teilchen vollständig

¹ Weitere apparative SEM-Parameter, wie z.B. die Vergrößerung und die Bestrahlungsdauer, können die Reaktionen wahrscheinlich auch beeinflussen. Diese wurden aber im Rahmen der Experimente nicht berücksichtigt.

durch Interdiffusion. Dies ist gültig für Polymere mit niedrigem T_g bei 1 keV (z.B. PBMA, $T_g = 30^\circ\text{C}$). Ist der T_g der Ursprungspolymere (= unbestrahlte Polymere) sehr viel größer als die Umgebungstemperatur (wie z.B. PMMA), so verfilmen die Teilchen im Elektronenstrahl nur teilweise (= Verklebung). Thermisch nicht verfilmbare vernetzte PBMA-Latices lassen sich im 1 keV-Elektronenstrahl auch verfilmen. Dies bedeutet, daß ein Bindungsbruch nicht nur in der Polymerkette, sondern auch in der Seitengruppe vorkommt. Die Verfilmung der P(BMA-co-AMA)-Latex deutet auf die Instabilität der Estergruppe im Elektronenstrahl hin. Die Vernetzung steht in Konkurrenz zur Fragmentierung und ist im 0,2 keV-Elektronenstrahl in allen untersuchten Polyacrylaten und Polymethacrylaten dominant. Sie bewirkt die Stabilisierung der Morphologie bei anschließenden höheren Beschleunigungsspannungen (1 keV). Strukturelle Ursachen im Polymer, wie z.B. fehlende CH_3 -Gruppe am α -C-Atom (bei Polyacrylaten und PS) oder aromatische Seitengruppen (PS) fördern die Vernetzung nicht nur bei 0,2 keV, sondern auch bei 1 keV. Diese elektroneninduzierte Vernetzung kann bei PBMA so stark ausgeprägt sein, daß die Teilchen bei Temperaturen von 70°C über Ursprungs- T_g nicht verfilmen. Diese Beobachtung und die 1 keV-Stabilität dokumentieren die höhere Stabilität der elektroneninduzierten Vernetzung im Vergleich zur chemischen über Vernetzermomere.

Eine schematische Zusammenfassung des Verhaltens aller untersuchten Latices im 1 keV-Elektronenstrahl gibt Abbildung 7-14.

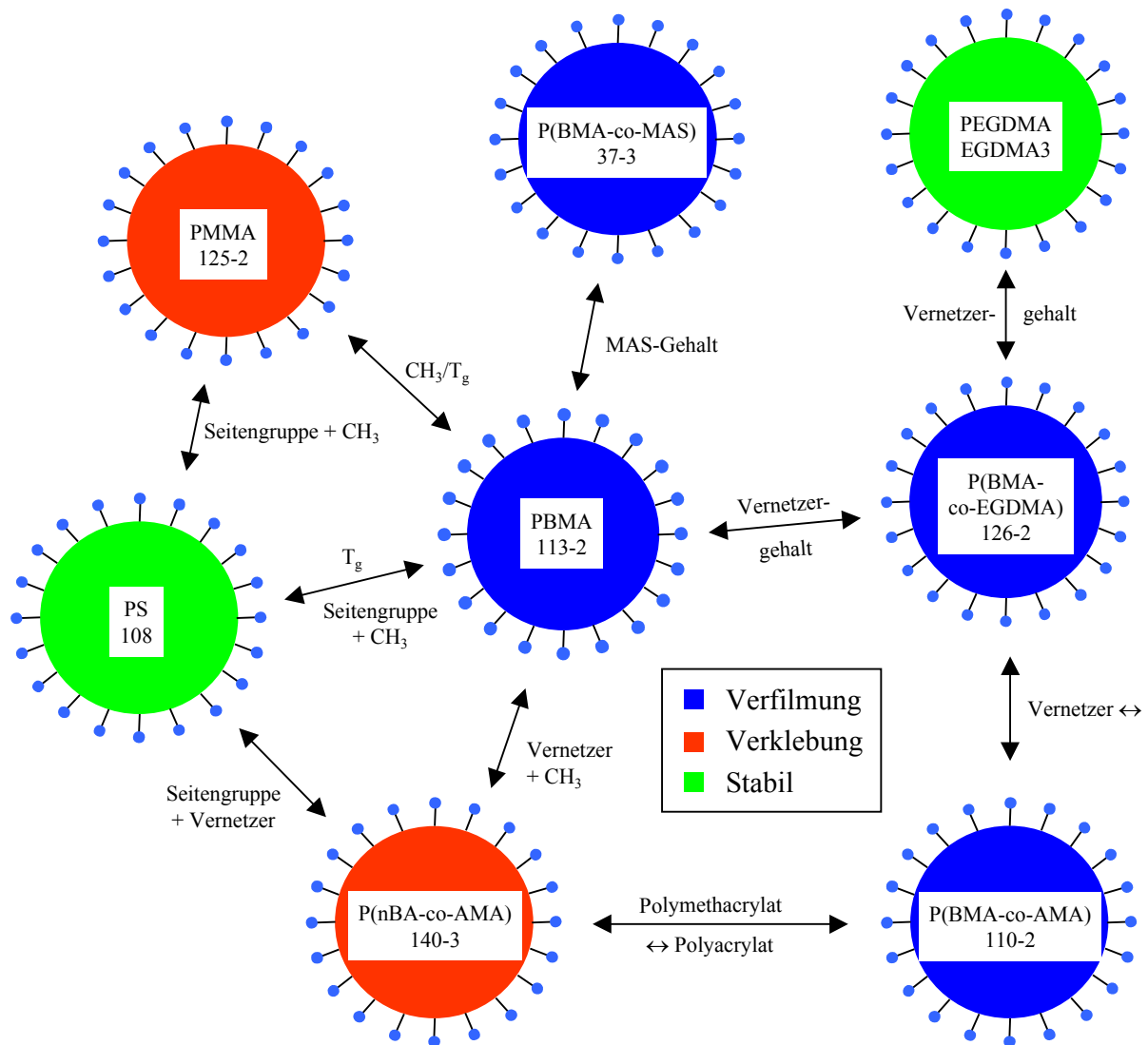


Abbildung 7-14: Vergleich zwischen Latices bezüglich ihres Verhaltens im 1 keV-Elektronenstrahl

Die strukturellen Unterschiede zwischen den Latices sind an den Pfeilen angegeben. Ihre Polymerzusammensetzung sowie die Probennummer ist innerhalb der Kugeln beschrieben.

7.4 Vorschlag eines Modells

Um die Auswirkung der elektroneninduzierten Reaktionen im Polymer auf die Strukturveränderungen genauer zu diskutieren, lohnt sich die Betrachtung der prinzipiell ablaufenden Prozesse, falls Elektronen mit bestimmter Energie in Polymerschichten eindringen. Der Primärstrahl (Energie > 50 eV) wird nach Auftreffen auf die Oberfläche durch Streuprozesse abgelenkt und abgebremst. Kleinwinkelstreuung bewirkt die Verbreiterung des Primärstrahls und Weitwinkelstreuung führt zur Rückstreuung. Primärelektronen schlagen auch durch Kollision mit Atomen im Probenmaterial neue Elektronen heraus. All diese Prozesse führen zu den reaktiven Sekundärelektronen [Rai-

Choudhury 97]. Die Eindringtiefe in Polymeren beträgt für 0,2 keV-Elektronen ca. 5 nm und für 1 keV-Elektronen ca. 70 nm (s. Kapitel 2.6). In Latexschichten ist zu erwarten, daß die Elektronen insbesondere in den Bereichen zwischen den Teilchen noch tiefer in die Schichten eindringen. Die Sekundärelektronen bewirken hauptsächlich den Energieübertrag auf die Moleküle. Dadurch kommt es u.a. zum Bruch von C-C und C-H-Bindungen [Donald 98] bzw. zur Bildung reaktiver Spezies [Grubb 74, Grunze 01-I]. Reaktive Spezies sind in der Regel Radikale¹, die unspezifische Folgereaktionen eingehen. Als Folgereaktionen kann man sich beispielsweise Umlagerungen, Radikalübertragungen, Disproportionierungen und Rekombinationen vorstellen. Das komplexe Zusammenspiel dieser molekularen Prozesse führt dann zu strukturellen Veränderungen, die zu mikro- bzw. makroskopischen Effekten, wie z.B. Verfilmung und Vernetzung, führen können.

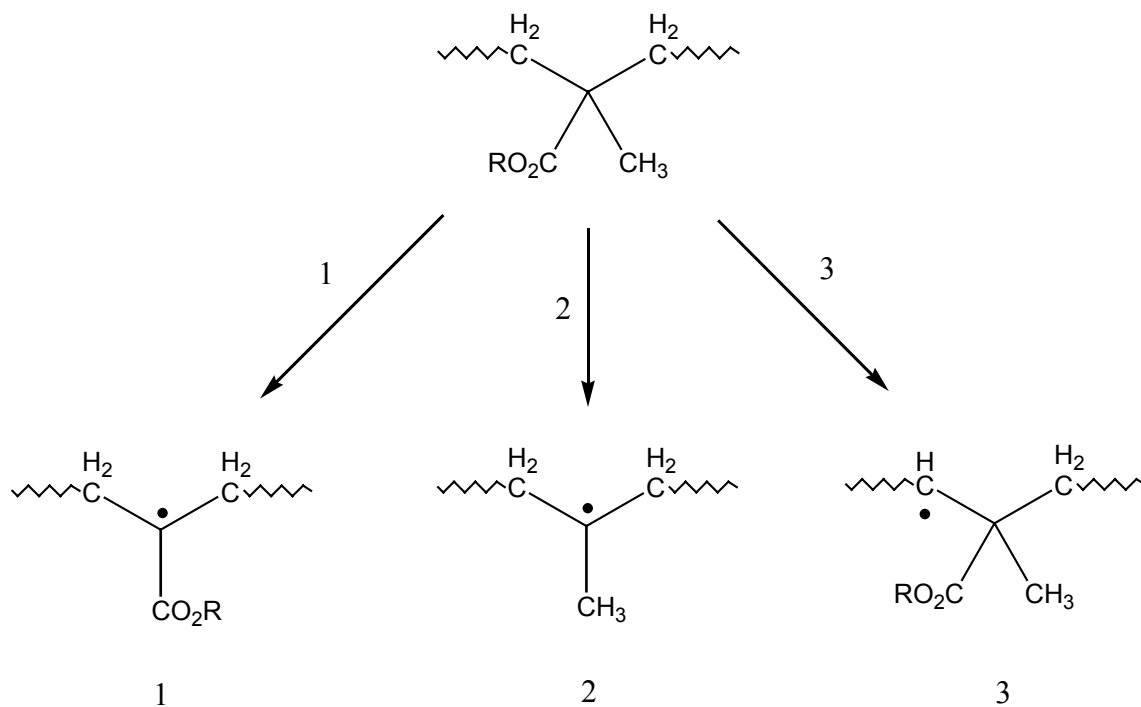


Abbildung 7-15: Bildung reaktiver Spezies an der Hauptkette durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl (nach [Todd 60, Kircher 65 und Helbert 78])

Die Verfilmung der Latices im Elektronenstrahl wird durch die Fragmentierung der Polymerkette hervorgerufen. Dafür verantwortlich sind Radikale, deren reaktives Zentrum am

¹ Es wurden auch anionische Radikale bei der Elektronenbestrahlung von PMMA nachgewiesen. Ihre Rolle ist aber noch unklar [Torikai 1976].

Polymerhauptstrang liegt (s. Abbildung 7-15). Die Existenz der tertiären Radikale 1 und 2 ist aufgrund ihrer Lebensdauer am wahrscheinlichsten. In Polymethacrylaten ist die Estergruppe eine Schwachstelle, deren Abspaltung zu Radikal 2 führt. Findet die Abspaltung an AMA oder EGDMA statt, so führt dies zum Bindungsbruch an einem Vernetzungspunkt.

Die Radikale in Abbildung 7-15 können durch Disproportionierung die Kette spalten. Dies ist in Abbildung 7-16 für Radikal 2 dargestellt.

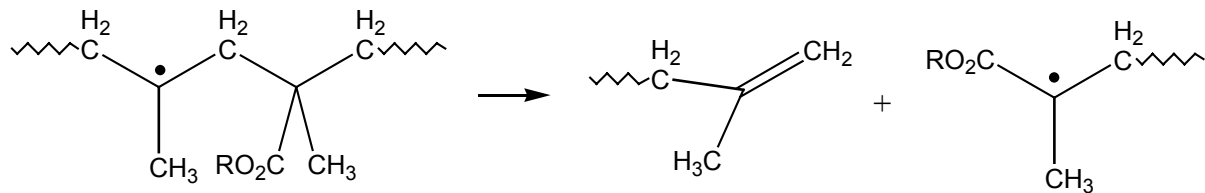


Abbildung 7-16: Fragmentierung von Radikal 2 durch Disproportionierung

Die Vernetzungsreaktion kann als intermolekulare Rekombination zweier polymerer Radikale formuliert werden [Dawes 96]. In Abbildung 7-17 ist beispielsweise die Verknüpfung zweier tertiärer Radikale dargestellt. Vorstellbar wären auch Rekombinationen anderer Radikale untereinander, jedoch ist die der tertiären Radikale am wahrscheinlichsten. Je höher die Lebensdauer der Radikale, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, ein „Partnerradikal“ zur Bindungsknüpfung zu finden. Primäre und sekundäre Radikale sollten deswegen auch mehr Fragmentierungsreaktionen eingehen.

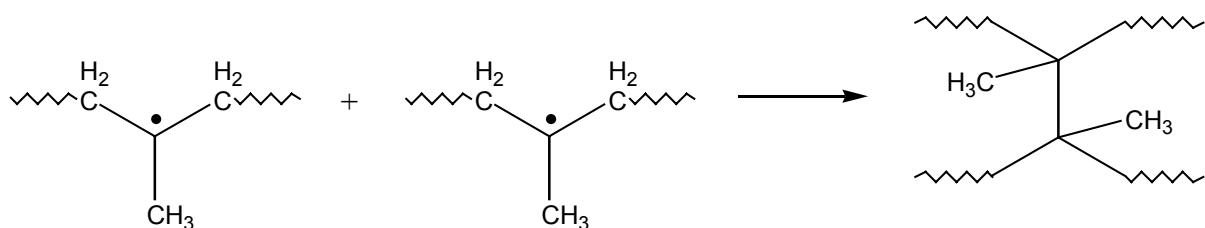


Abbildung 7-17: Vernetzung zweier tertiärer Radikale durch Rekombination

Der Prozeß ist um so wahrscheinlicher, je höher die Radikallebensdauer.

Im Gegensatz zu vernetzten PBMA-Teilchen verkleben vernetzte PnBA-Partikel im 1 keV-Elektronenstrahl. Der strukturelle Unterschied zu PBMA ist in der fehlenden CH_3 -Gruppe am α -C-Atom an der Hauptkette zu finden. Folglich kann durch Radikalübertragung ein weiterer Weg zur Ausbildung der stabilen tertiären Radikale mit Radikalfunktion an der Hauptkette formuliert werden (s. Abbildung 7-18), die aufgrund ihrer hohen Mobilität ($T_g(\text{PnBA}) \approx -$

40°C) leichter mit anderen Radikalen rekombinieren können. Dies erhöht die Vernetzungswahrscheinlichkeit für PnBA-Polymere.

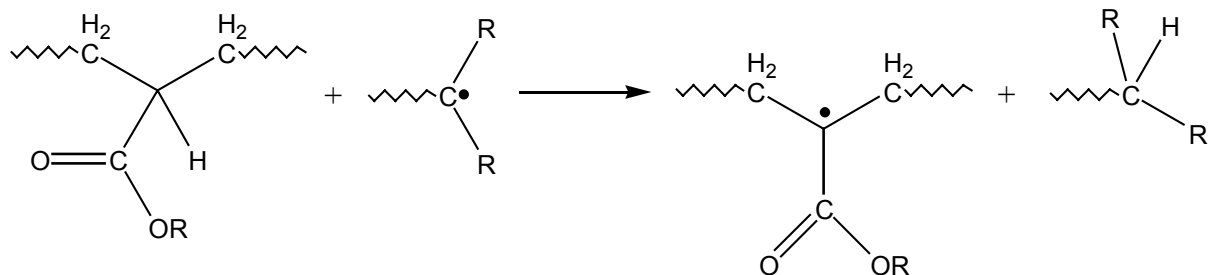


Abbildung 7-18: Zusätzlicher Weg zur Bildung eines tertiären Radikals durch CH-Abstraktion bei Polyacrylaten

Interessant ist auch die Frage, warum Polymere wie PBMA gerade im 1 keV-Strahl eher verfilmen und bei 0,2 keV eher vernetzen. Die verschiedenen Primärradikale sollten für beide Beschleunigungsspannungen gleich sein, da hauptsächlich die Sekundärelektronen dafür verantwortlich sind. Der Unterschied liegt in der Anzahl der Radikale, da bei geringeren Beschleunigungsspannungen mehr Energie pro Volumen auf das Molekül übertragen wird [Craighead 99]. Die Radikaldichte ist dann größer, was die Wahrscheinlichkeit der intermolekularen Rekombination erhöht, die zur Vernetzung führt.

Die experimentellen Ergebnisse und die angestellten Überlegungen erlauben es, einen Mechanismus der elektroneninduzierten Verfilmung und Vernetzung aus molekularer Sicht zu formulieren (s. Abbildung 7-19). Im Falle von PBMA (vernetzt und unvernetzt) bewirkt die Elektronenstrahlung die Bildung reaktiver Spezies, die abhängig von der Energie der Elektronen eher eine Vernetzungsreaktion (bei 0,2 keV) oder Verfilmungsreaktion (bei 1 keV) eingehen. Die Makromoleküle werden dabei durch intermolekulare Rekombination von hauptsächlich tertiären Radikalen vernetzt. Die gleichen Radikale können durch Disproportionierung die Ketten spalten. Im Falle von chemisch vernetztem PBMA werden noch zusätzlich die Vernetzungspunkte in der Seitengruppe im 1 keV-Strahl aufgebrochen.

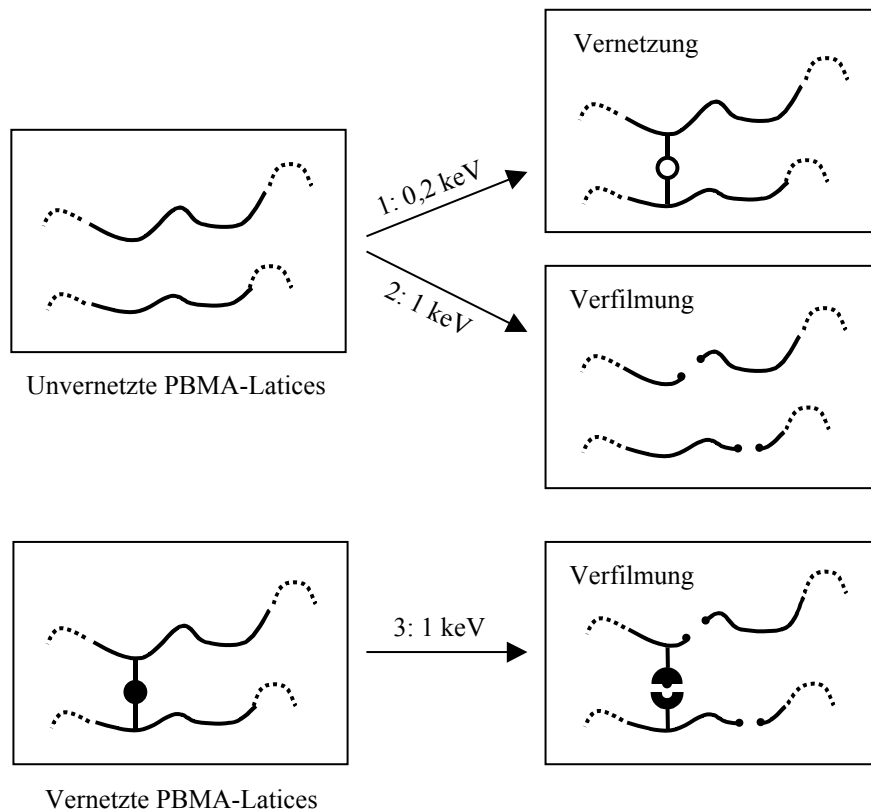


Abbildung 7-19: Mechanismus der elektroneninduzierten Verfilmung und Vernetzung von PBMA-Latices aus molekularer Sicht

Elektroneninduzierte molekulare Veränderungen durch (1) Vernetzung aufgrund intermolekularer Rekombination zweier Makroradikale, (2) Fragmentierung der Polymerketten und (3) Spaltung der chemischen Vernetzungspunkte (Vernetzung über spezielle Vernetzermomere) neben Hauptkettenbruch

Aus mikroskopischer Sicht wird die Verfilmung durch Interdiffusion kurzkettiger Polymere verursacht, deren T_g 's unterhalb der Umgebungstemperatur liegen. Niedermolekulare Fragmente können zusätzlich als Weichmacher wirken und zusammen mit einer geringfügigen Erwärmung der Probe im Elektronenstrahl die Verfilmung beschleunigen. Ein Temperaturanstieg erhöht auch die Reaktivität der Radikale und die Bindungsspaltungsraten. Die Rekombination zweier Radikale als Konkurrenz zur Fragmentierung kann eine ausgeprägte Vernetzung bewirken. Sie ist dominant bei 0,2 keV für Polymethacrylate und Polyacrylate. Die Morphologie der Latexkugeln ist dann auch thermisch stabil. Aus diesen Überlegungen kann beispielsweise im Falle der PBMA-Latices ein Mechanismus aus mikroskopischer Sicht formuliert werden (s. Abbildung 7-20). Mit 1 keV-Elektronen wird die oberste Latexschicht vollständig verfilmt. Innerhalb der Poren interdiffundieren die Polymere auch in tieferen Schichten. Werden die Latices mit 0,2 keV-Elektronen bestrahlt, so vernetzen die Polymere in den obersten 5 nm (weniger als der Latexdurchmesser). Bestrahlt man anschließend diese Stelle mit 1 keV-Elektronen, so wird Interdiffusion auch in der ersten

Latexschicht auftreten. Die Oberfläche bleibt aber im Gegensatz zur direkten 1 keV-Bestrahlung aufgrund der elektroneninduzierten Vernetzung erhalten. Die Teilchen erscheinen dann im SEM bei 1 keV unverfilmt.

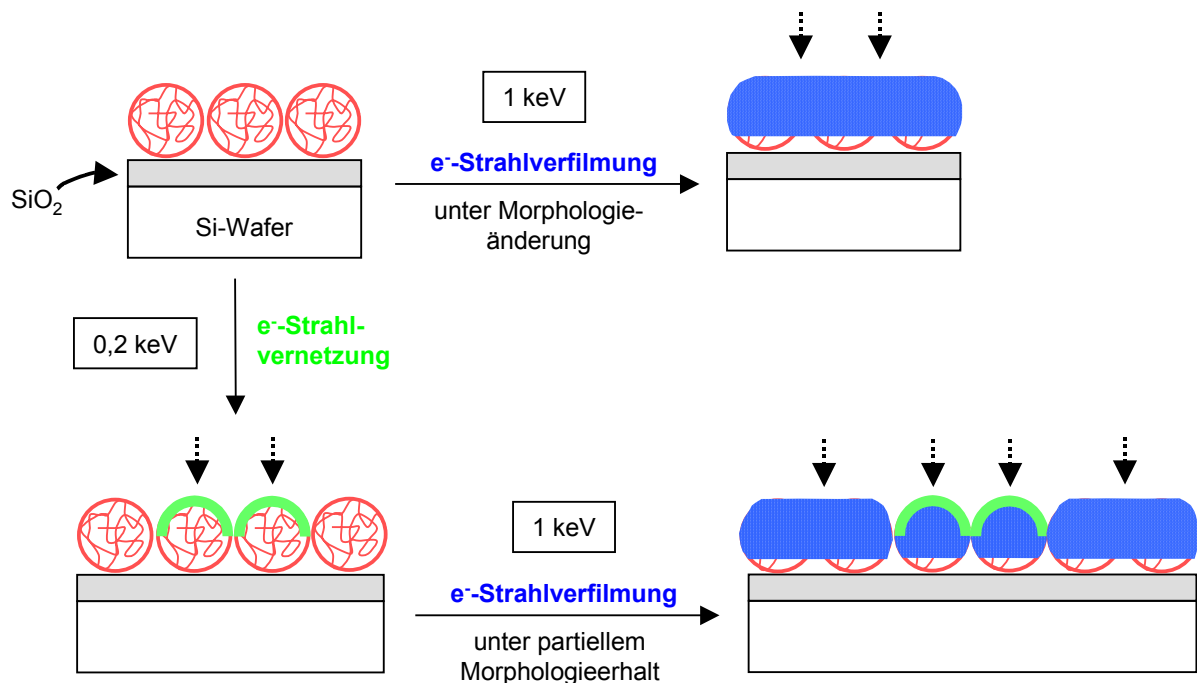


Abbildung 7-20: Mechanismus der elektroneninduzierten Verfilmung und Vernetzung von PBMA-Latices aus mikroskopischer Sicht

7.5 Potentielle Anwendungen der Methode zur Oberflächenstrukturierung

Die neue Methode der gezielten elektroneninduzierten Morphologieänderung von Partikeln könnte neue Anwendungsbereiche für Elektronenstrahlen eröffnen.

Durch die Vernetzung der Oberfläche von Partikeln mit 0,2 keV wird ihre Morphologie „eingefroren“ und bei höheren Beschleunigungsspannungen (1 keV) kann anschließend die Topographie bildlich dargestellt werden. Dies ist sehr interessant für Elektronenmikroskopiker, da sich im SEM bei 0,2 keV die Proben bei geringer Auflösung stärker aufladen können, so daß keine scharfen SEM-Bilder mehr aufgenommen werden können.

Mit der Methode könnte schnell ohne aufwendige Analytik herausgefunden werden, ob Polymere im Elektronenstrahl eher vernetzen oder fragmentieren. Dies könnte mit bereits untersuchten Polymeren verglichen und das Ausmaß der Reaktionen damit abgeschätzt

werden. Die Erkenntnisse könnten dann beispielsweise zum Screening von Polymeren für die Elektronenstrahlolithographie dienen, die heute eine bedeutende Rolle als Resistmaterialien spielen [Rai-Choudhury 97]. Möglich wäre in diesem Zusammenhang auch die Verwendung von Polymerkugeln statt Polymerfilmen. Dann könnten beliebige 2D- und mit Einschränkung auch 3D-Strukturen auf Latexschichten eingeschrieben werden (Latexlithographie). In Abbildung 7-21 ist beispielsweise ein Teil einer Latexlinie gezeigt, die von elektronenverfilmten Teilchen umgeben ist. Falls die Probe nach 0,2 keV-Behandlung thermisch verfilmt worden wäre, sind auch dichte Latexfilme zugänglich (s. auch Abbildung 7-13).

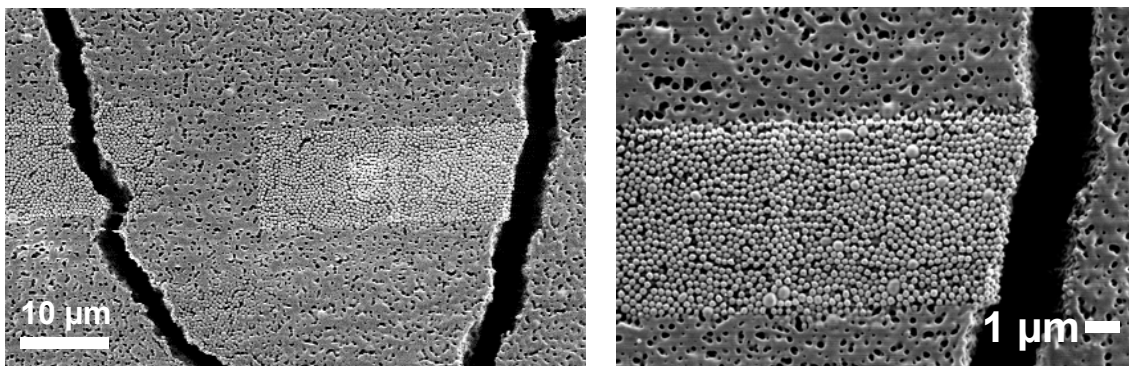


Abbildung 7-21: SEM-Schreiben in PBMA-Latexpartikeln (Probe 37-3)

Beide Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 1 keV aufgenommen. Die Linie wurde mit 0,2 keV eingeschrieben und anschließend wurde die Spannung sukzessiv auf 1 keV erhöht.

Die gezielte elektroneninduzierte Reaktion könnte auch in der Oberflächentechnologie zur Modifikation der Oberflächeneigenschaften von Polymerschichten verwendet werden. So könnte beispielsweise eine Oberflächenvernetzung die Quellung von Polymerschichten reduzieren. Denkbar wäre auch die Erhöhung der Resistenz organischer Schichten gegenüber UV-Strahlung und chemischen Substanzen. Kontrollierte Morphologieänderungen könnten außerdem zur Einstellung der Mikro- und Nanorauhigkeit von thermisch verfilmten Latexfilmen ausgenutzt werden. Die Rauigkeit könnte durch Größe und Oberflächenbeschaffenheit der Latices gezielt verändert werden.

Aus diesen Überlegungen erkennt man das Potential der neuen Methode zur Oberflächenstrukturierung. Um aber eine konkrete Aussage über die praktische Relevanz dieser Ideen in Wissenschaft und Technologie treffen zu können, müssen weitere Experimente durchgeführt werden, um insbesondere die genaue molekulare Struktur der bestrahlten Polymere aufzudecken.

8. Experimenteller Teil

8.1 Substanzen

Alle verwendeten Substanzen wurden ohne Vorbehandlung eingesetzt. Die Beschreibung und Herkunft sind im Anhang C angegeben. Die Angaben der Substanzmengen in Prozent beziehen sich – falls nicht anders angegeben - auf Gewichtsanteile.

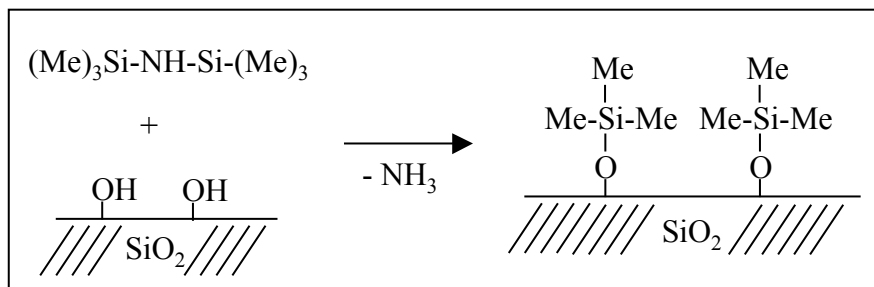
8.2 Herstellung von strukturierten und unstrukturierten Silanschichten

8.2.1 Reinigung der Träger

Die Glas- und Siliziumträger, wie auch alle für die Silanabscheidung benötigten Glasgeräte, wurden vor Gebrauch für mindestens 24 h in Piranha-Lösung (konz. H_2SO_4 : 30% H_2O_2 = 5:1)¹ getaucht, mit MilliQ-Wasser gewaschen und in einem Mikrowellenofen getrocknet.

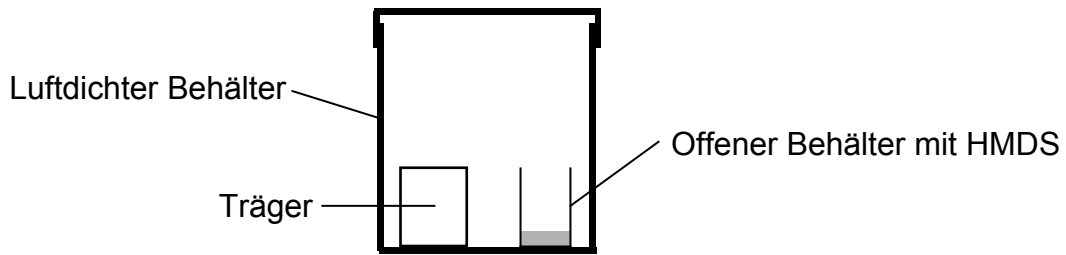
8.2.2 Herstellung und Charakterisierung von unstrukturierten Silanschichten

Gasphasenabscheidung von HMDS



¹ Die Piranha-Lösung wurde nach längerer Lagerungsdauer mit etwas NoChromix-Pulver reaktiviert.

Versuchsaufbau:



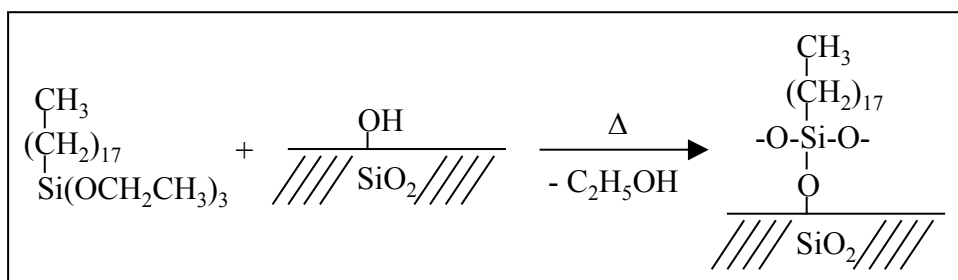
Versuchsvorschrift:

Die sauberen Glas- bzw. Siliziumträger wurden für 30 min bei Raumtemperatur dem Dampf von HMDS in einem geschlossenen Glasbehälter ausgesetzt und anschließend mit einer 1:1-Mischung aus Dichlormethan und Aceton gespült.

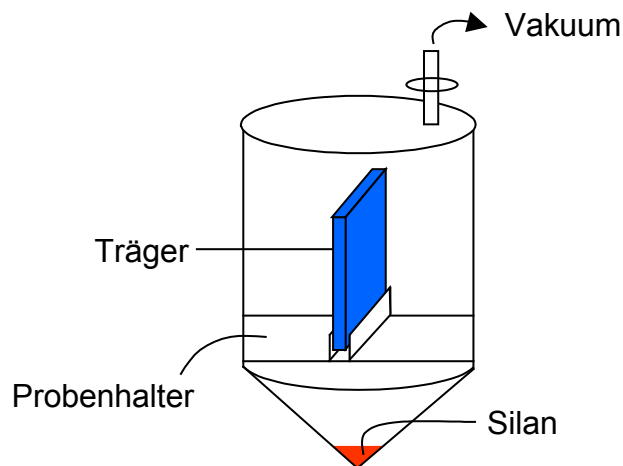
Tabelle 8-1: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

Oberfläche	Kontaktwinkel		
	Fortschreitender	Statischer	Rückschreitender
HMDS-Schicht	84°	75°	65°
Glasträger	29	27°	<10°

Gasphasenabscheidung von OTE



Versuchsaufbau:



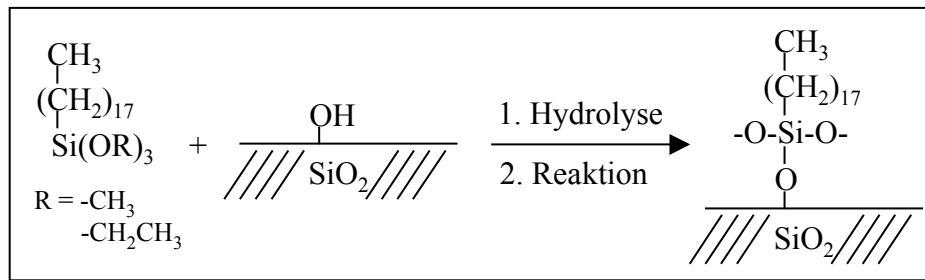
Versuchsvorschrift:

Die Substrate wurden in einem speziellen Probenhalter innerhalb eines geeigneten Glasbehälters (ca. 500 ml Volumen, Eigenbau) platziert, in dem ca. 2 g OTE vorgelegt wurden. Nach Evakuierung (0,03 mbar) wurde bis zur Übersättigung von OTE in der Gasphase auf ca. 130°C erhitzt. Die Reaktionszeit betrug 1,5 h. Die mit Photolack strukturierten Substrate wurden nach der Silanisierung mit Remover-Lösung behandelt, um den Photolack zu entfernen (s. Kapitel 8.2.3). Die Proben wurden mit einer 1:1-Lösung aus Aceton und Dichlormethan und anschließend mit MilliQ-Wasser gespült, mit Cyclohexan bedeckt und im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Die Beschallung wurde zweimal mit frischem Cyclohexan wiederholt.

Tabelle 8-2: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

Oberfläche	Kontaktwinkel		
	Fortschreitender	Statischer	Rückschreitender
OTE-Schicht (auf Si-Wafer)	111°	109°	91°
OTE-Schicht (auf Glasträger)	110°	107°	91°
Glasträger	29°	27°	<10°
Si-Wafer	21°	15°	<10°

Flüssigphasenabscheidung von Octadecylsilanen und PTE



Versuchsvorschrift:

Ein Prähydrolysat aus 0,2 g Silan, 0,2 g 1 N HCl und 25 ml THF wurde 2-3 Tage bei RT gerührt und anschließend filtriert (0,2 µm Filter). Das Filtrat wurde vorsichtig mit Cyclohexan versetzt (1:20 v/v). Diese Lösung wurde nochmals filtriert (0,2 µm-Filter). In das Filtrat wurden die gereinigten Siliziumwafer 20 min eingetaucht. Anschließend wurden sie mit Methylenchlorid/Aceton (1:1) und MilliQ-Wasser gewaschen. Nach 1 h Tempern bei 110°C wurden die hydrophoben Träger mit Cyclohexan bedeckt und im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Letzteres wurde zweimal mit frischem Cyclohexan wiederholt.

Tabelle 8-3: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung für OTE

Dauer der Prähydrolyse [h]	0	9	29	45	75
Fortschreitender Kontaktwinkel	29°	54°	98°	107°	112°
Statischer Kontaktwinkel	27°	52°	95°	104°	109°
Rückschreitender Kontaktwinkel	4°	27°	45°	86°	92°

Tabelle 8-4: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung für OTM

Dauer der Prähydrolyse [h]	0	9	26	45	75
Fortschreitender Kontaktwinkel	29°	79°	92°	107°	101°
Statischer Kontaktwinkel	27°	74°	87°	106°	97°
Rückschreitender Kontaktwinkel	4°	51°	72°	86°	78°

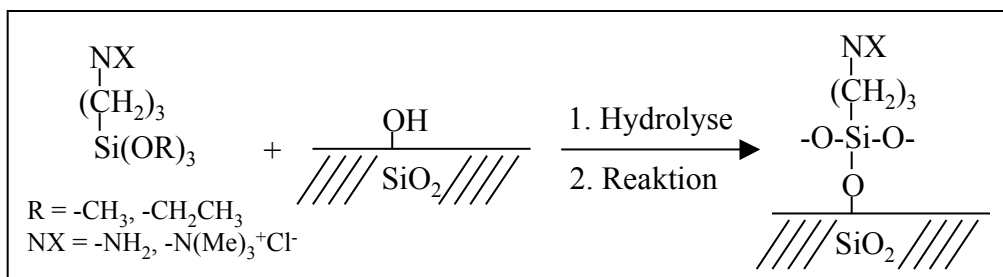
Tabelle 8-5: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung für ODMM

Dauer der Prähydrolyse [h]	0	6,5	31	53	78
Statischer Kontaktwinkel	27°	36°	33°	39°	63°

Tabelle 8-6: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung für PTE

Dauer der Prähydrolyse [h]	0	19	40	64
Fortschreitender Kontaktwinkel	29°	74°	74°	76°
Statischer Kontaktwinkel	27°	72°	71°	75°
Rückschreitender Kontaktwinkel	4°	43°	50°	51°

Flüssigphasenabscheidung von APTE und NR₄⁺



Versuchsvorschrift:

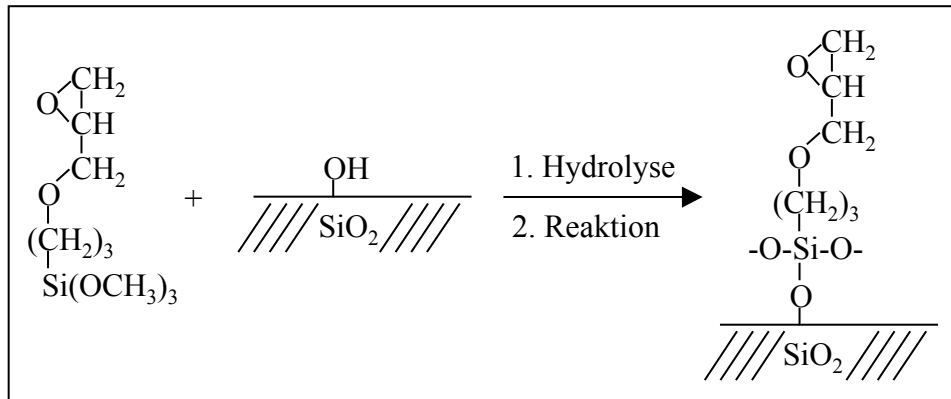
Eine 1%ige wässrige Silanlösung (MilliQ-Qualität, für NR₄⁺ 2%ig) wurde 15 min gerührt. In das Filtrat (0,2 µm-Filter) dieser Lösung wurden die gereinigten Siliziumwafer 30 min eingetaucht. Die Substrate werden dann mit Methylenchlorid/Aceton (1:1) und mit MilliQ-Wasser gewaschen. Nach 1 h Tempern bei 110°C wurden die hydrophoben Träger mit Cyclohexan bedeckt und im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Letzteres wurde zweimal mit frischem Cyclohexan wiederholt.

Tabelle 8-7: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

Probe	Kontaktwinkel		
	Fortschreitender	Statischer	Rückschreitender
APTE	58°	55°	26°
APTE (gealtert ¹)	70°	66°	50°
NR ₄ ⁺	72°	69°	47°

¹ eine Woche Lagerung in Cyclohexan oder Luft

Flüssigphasenabscheidung von GLYMO



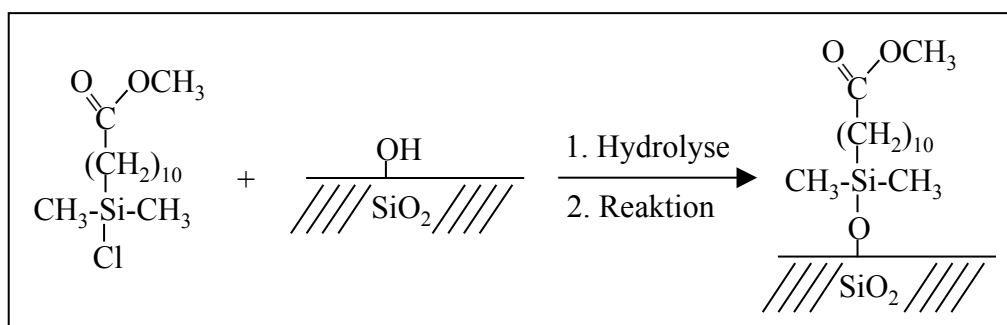
Versuchsvorschrift:

Eine 11%ige GLYMO-Lösung in Toluol wurde 15 min gerührt. In das Filtrat (0,2 µm-Filter) dieser Lösung wurden die gereinigten Siliziumwafer 20 h eingetaucht. Die Substrate wurden dann mit Methylenchlorid/Aceton (1:1) und MilliQ-Wasser gewaschen. Anschließend wurden sie 60 min bei 110°C getempert. Nach dem Abkühlen wurden die Substrate mit Cyclohexan bedeckt und im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Letzteres wurde zweimal mit frischem Cyclohexan wiederholt.

Tabelle 8-8: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

Kontaktwinkel		
Fortschreitender	Statischer	Rückschreitender
66°	62°	42°

Flüssigphasenabscheidung von COOMe



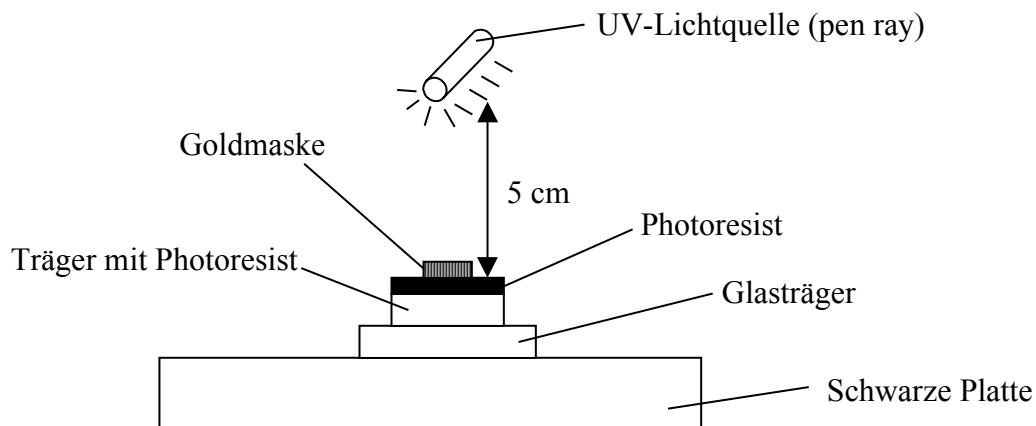
Versuchsvorschrift:

Eine 3%ige COOMe-Lösung in Ethanol wurde 20 min gerührt. In das Filtrat (0,2 µm-Filter) dieser Lösung wurden die gereinigten Siliziumwafer 30 min eingetaucht. Anschließend wurden sie 60 min bei 110°C getempert. Die Substrate wurden mit Cyclohexan bedeckt und im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Die Reinigung im Ultraschallbad wurde mit frischem Cyclohexan zweimal wiederholt.

Tabelle 8-9: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

Kontaktwinkel		
Fortschreitender	Statischer	Rückschreitender
74°	72°	62°

8.2.3 Strukturierung von Silanschichten mittels Photolithographie

Herstellung von Photolackstrukturen mittels Photolithographie**Versuchsaufbau:****Versuchsvorschrift:**

Eine 1:1 Mischung aus (+)-Photolack (Microposit S 1805) und einer Verdünnungslösung (Microposit ma-T 1041) wurde auf die gereinigten Träger geschleudert (4000 min⁻¹, 1 min). Die resultierende Photolackschicht wurde mit UV-Licht (254 nm, penray 2 W mit 5 cm Abstand zu Oberfläche der Träger, 40 s bei Siliziumwafern und 30 s bei Glasträgern) durch eine Goldmaske (quadratische Goldinseln auf Quarzträger) bestrahlt. Die Substrate wurden 1

min in eine Entwicklerlösung (Microposit MF CD26) getaucht und anschließend vorsichtig mit MilliQ-Wasser gewaschen.

Herstellung der OTE-SiOH-Substrate

Versuchsvorschrift:

Die entwickelten Photolackschichten wurden nach der Vorschrift in Kapitel 8.2.2 über die Gasphase mit OTE beschichtet. Nach der Silanisierung wurde der Photolack durch 5-minütiges Eintauchen der Substrate in eine Remover-Lösung (Microposit 1165) entfernt und mit Methylenchlorid/Aceton (1:1) gewaschen. Anschließend wurden die Reste des Photolacks gründlich mit ethanolgetränkten Kim-Wipe-Tüchern weggewischt. Nach Waschen in MilliQ-Wasser wurden die Träger mit Cyclohexan bedeckt und im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Letzteres wurde zweimal mit frischem Cyclohexan wiederholt.

Herstellung der OTE-NR₄⁺-Substrate

Versuchsvorschrift:

Die strukturierten OTE-SiOH-Substrate wurden nach der Prozedur in Kapitel 8.2.2 mit NR₄⁺ beschichtet und gereinigt.

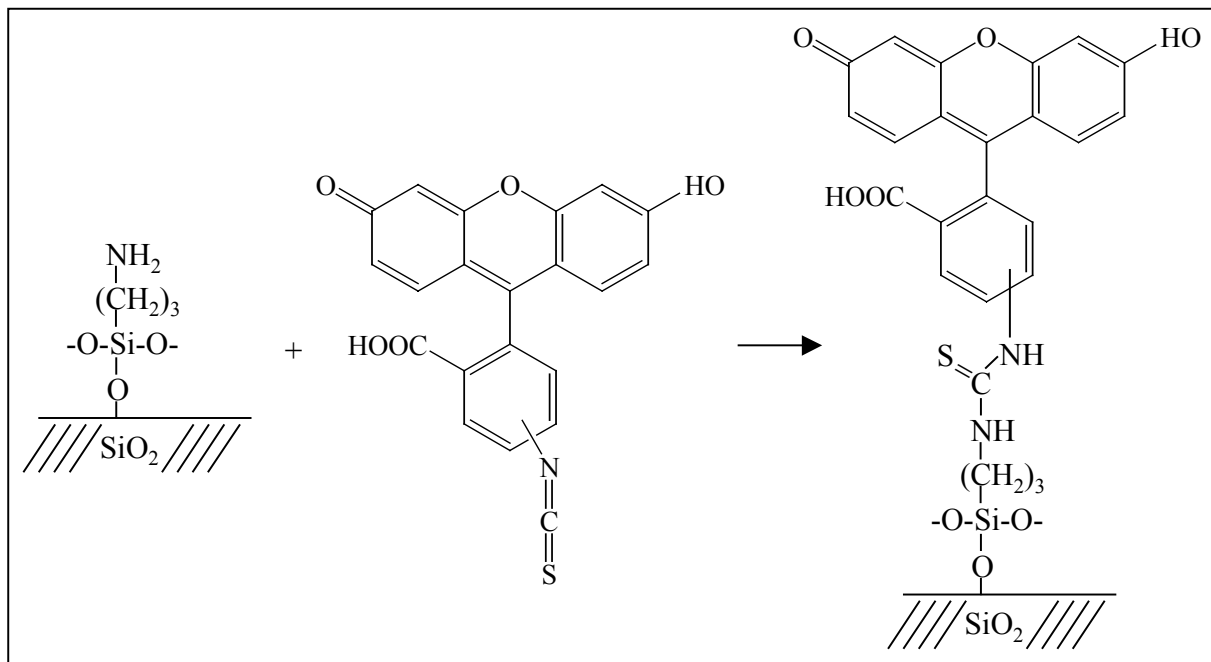
Herstellung der HMDS-NH₂-Muster

Versuchsvorschrift:

Die entwickelten Photolackschichten wurden aus der Gasphase mit HMDS beschichtet (Vorschrift s. Kapitel 8.2.2). Nach der Silanisierung wurde der Photolack durch 5-minütiges Eintauchen der Substrate in eine Remover-Lösung (Microposit 1165) entfernt und mit Methylenchlorid/Aceton (1:1) gewaschen. Anschließend wurden die Reste an Photolack gründlich mit ethanolgetränkten Kim-Wipe-Tüchern weggewischt. Nach dem Waschen in MilliQ-Wasser wurden die Träger mit Cyclohexan bedeckt und im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Diese Prozedur wurde zweimal mit frischem Cyclohexan wiederholt. Anschließend wurde APTE nach der Versuchsvorschrift in Kapitel 8.2.2 beschichtet und gereinigt.

Anfärben von Aminogruppen mit FITC

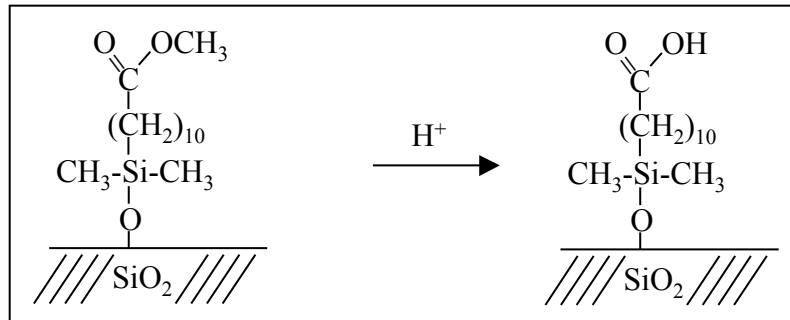
Um das HMDS-APS-Muster im Fluoreszenzmikroskop bildlich darzustellen, wurden die Aminogruppen mit FITC angefärbt. Die Details zur Fluoreszenzmikroskopie wurden bereits in Kapitel 3.5 beschrieben.



Versuchsvorschrift:

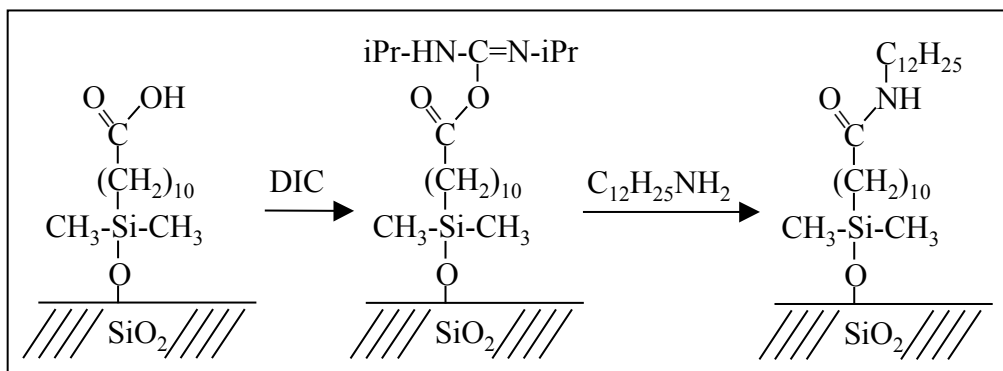
25 mg Natriumcarbonat und 134 mg Natriumhydrogencarbonat werden in 25 g MilliQ-Wasser gelöst. Dazu wird unter Lichtausschluß 10 mg FITC gegeben. Diese Lösung wird gerührt und filtriert (Ausschlußgröße 0,2 µm) und 1:100 mit MilliQ-Wasser verdünnt. Die aminofunktionalisierten Substrate werden für 30 min unter Lichtausschluß in diese Lösung eingetaucht. Anschließend wird mit einer Lösung aus 7,04 g Natriumchlorid, 40 g MilliQ-Wasser und 200 ml Ethanol gespült und mit MilliQ-Wasser gründlich gewaschen.

8.2.4 Modellreaktionen an silanisierten Oberflächen

Esterhydrolyse von oberflächenfixiertem COOMe

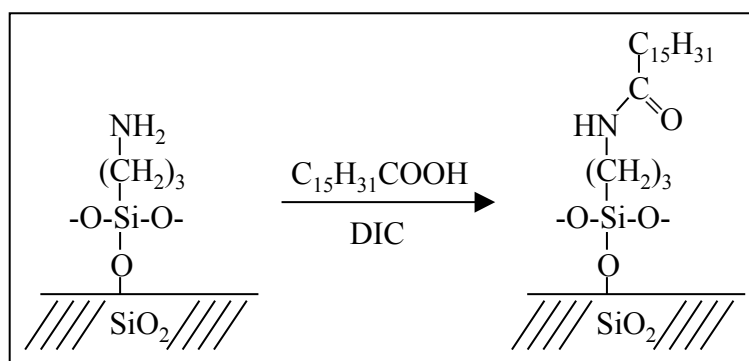
Versuchsvorschrift:

Die mit COOMe funktionalisierten Substrate (statischer Kontaktwinkel = 75°) wurden in einem speziellen Probenhalter innerhalb eines geeigneten Glasbehälters (ca. 500 ml Volumen, Eigenbau) plziert, der mit Stickstoff geflutet wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung (Wasser : Essigsäure = 1:1) zugegeben und der Reaktor wurde bis auf Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsdauer betrug 24 h. Nach dem Abkühlen wurden die Substrate mehrmals abwechselnd mit MilliQ-Wasser und mit einer Lösung aus Methylenchlorid und Aceton (1:1) gewaschen. Anschließend wurden sie 10 min in Cyclohexan ultrabeschallt. Die Reinigung im Ultraschallbad wurde mit frischem Cyclohexan zweimal wiederholt. Als statischer Kontaktwinkel wurde 40° gemessen.

Carbodiimidkupplung an oberflächenfixierten COOH-Gruppen

Versuchsvorschrift:

Nach der Positionierung der Substrate (statischer Kontaktwinkel = 40°) in einem Glasbehälter wurde eine Lösung aus 0,4 g (= 3,1 mmol) Diisopropylcarbodiimid in 60 ml Methylenchlorid zugegeben. Anschließend wurden 0,57 g Dodecylamin (= 3,1 mmol) gelöst in 50 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Reaktion dauerte bei Raumtemperatur 24 h. Die Substrate wurden mehrmals abwechselnd mit MilliQ-Wasser und mit einer Lösung aus Methylenchlorid und Aceton (1:1) gewaschen. Anschließend wurden sie 10 min in Cyclohexan ultrabeschallt. Die Reinigung im Ultraschallbad wurde mit frischem Cyclohexan zweimal wiederholt. Als statischer Kontaktwinkel wurde 65° gemessen.

Carbodiimidkupplung an oberflächenfixierten NH₂-Gruppen

Versuchsvorschrift:

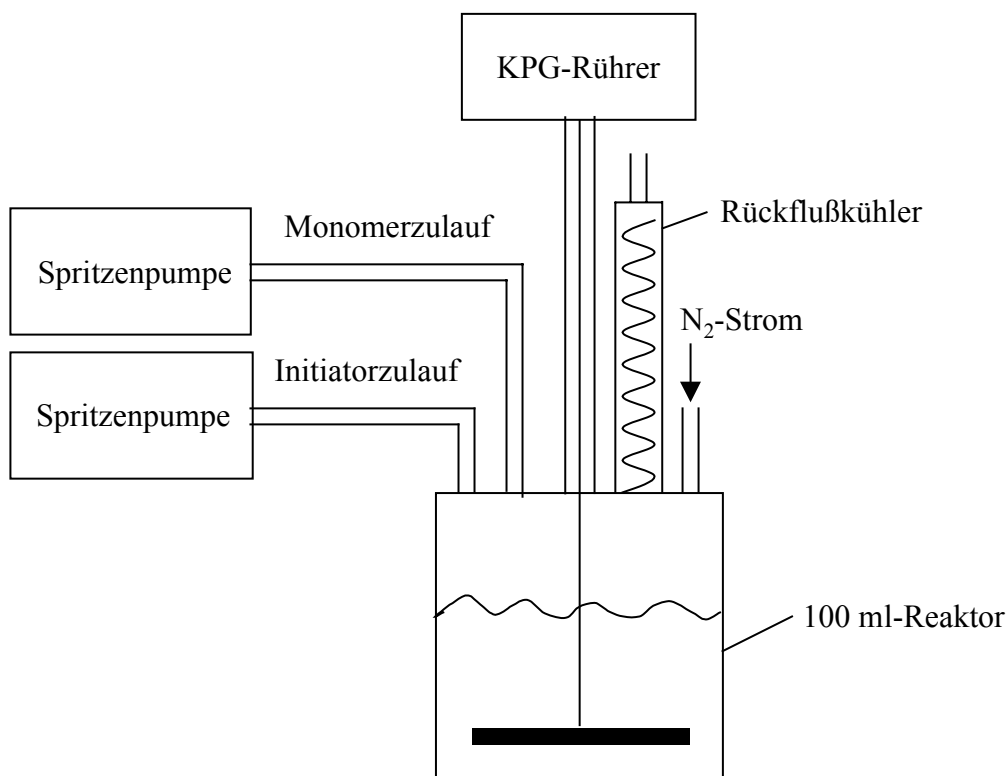
Die frisch hergestellten Substrate (statischer Kontaktwinkel = 50°) wurden in einem Glasbehälter positioniert. Anschließend wurde eine Lösung aus 0,88 g (= 3,1 mmol) Stearinsäure und 0,40 g (= 3,1 mmol) Diisopropylcarbodiimid in 60 ml (79,5 g) Methylenchlorid hergestellt. Diese Lösung wurde 5 min gerührt und dann in den Reaktor gegeben. Nach 24 h Reaktionszeit bei RT wurden die Substrate mehrmals abwechselnd mit MilliQ-Wasser und mit einer Lösung aus Methylenchlorid und Aceton (1:1) gewaschen. Anschließend wurden sie in Cyclohexan 10 min ultrabeschallt. Die Reinigung im Ultraschallbad wurde mit frischem Cyclohexan zweimal wiederholt. Für den statischen Kontaktwinkel wurde 82° gemessen.

8.3 Synthese und Reinigung der Polymerdispersionen

8.3.1 Synthese der Dispersionen

Die Latices wurden mit Hilfe der gekeimten Emulsionspolymerisation hergestellt. Dabei wurde in einer Batchreaktion (= 1. Stufe) die Saatpartikel synthetisiert, die dann in einer 2. Stufe durch semikontinuierliche Zugabe von Monomer und Initiator zu größeren Teilchen wuchsen. In manchen Systemen wurde in einer 3. Stufe (Schalensynthese) weiteres Monomer und Initiator zugegeben. Die Partikel nach der 2. Stufe werden dann als Kernteilchen bezeichnet. Die Dispersionen wurden mittels Gravimetrie, Dynamischer Lichtstreuung, Titration und Rasterelektronenmikroskopie untersucht (s. Kapitel 3).

Aufbau der Versuchsanordnung:



Im weiteren Verlauf des Kapitels wird exemplarisch für alle Dispersionen die Synthese der Saat 37-1 (A) und der Schale 37-3 (B) beschrieben. Die detaillierten Rezepte aller Dispersionen können im Anhang D nachgelesen werden.

(A) Allgemeine Vorschrift für Batch-Prozess am Beispiel der Saat 37-1

Die folgende Versuchsvorschrift gilt für folgende Dispersionen: 37-1, 84, 104-1, 110-1, 113-1, 129-1, 126-1, 125-1.

In einem speziellen Emulsionsreaktor wurden 50 g ultrareines Wasser (MilliQ-Wasser, $R = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), 0,1 g Natriumdodecylsulfat und 3,5 g n-Butylacrylat vorgelegt. Die Vorlage wurde 15 min mit Stickstoff entgast, der Rührer (560 Umdrehungen pro Minute), das Thermostat und ein schwacher Stickstoffstrom eingeschaltet. Nachdem die Heizflüssigkeit eine Temperatur von 80°C erreicht hatte, wurde die Initiatorlösung (0,06 g Kaliumpersulfat in 10 g MilliQ-Wasser) auf einmal zugegeben. Die Polymerisationsdauer betrug 2 h. Zur Entfernung von Koagulaten wurde nach Abkühlen des Reaktors die fertige Dispersion noch durch ein Sieb filtriert.

(B) Allgemeine Vorschrift für den semikontinuierlichen Prozeß am Beispiel der Dispersion 37-3

Die folgende Versuchsvorschrift gilt für folgende Dispersionen: 37-2, 37-3, 110-2, 113-2, 125-2, 104-2, 126-2, 140, 129-2, 129-3.

53,55 g Dispersion 37-2 wurden in einem Emulsionsreaktor vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage 15 min mit Stickstoff entgast und der Rührer auf 150 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Unter stetigem Stickstoffstrom wurde der Reaktor auf 80°C (Temperatur Heizflüssigkeit) erhitzt. Zulauf 1 (= Monomerzulauf: 4,37 g n-Butylmethacrylat, 0,3 g Methacrylsäure) und Zulauf 2 (= Initiatorzulauf: 4,5 g MilliQ-Wasser, 0,009 g Kaliumpersulfat) wurden jetzt gestartet und über eine Zeitspanne von 5 h eingeleitet. Anschließend wurde noch 20 h bei 80°C nachpolymerisiert. Zur Entfernung von Koagulaten wurde nach Abkühlen des Reaktors die fertige Dispersion durch ein Sieb filtriert.

8.3.2 Reinigung der Dispersionen

Ultrafiltration mit Zentrifuge:

Die Dispersionen 37-3 und 104-2 (Probenvolumen 10 ml, Feststoffgehalt = 1%) wurden durch Ultrafiltration durch einen Millipore Ultrafee 15 Zentrifugenfilter (Ausschlußgröße = 30 kD) von nicht abreagiertem Monomer, von Emulgatoren und anderen wasserlöslichen niedermolekularen Überresten gereinigt. Die Zentrifugation wurde bei einer Geschwindigkeit

von 2000 min^{-1} 30 min lang durchgeführt. Der Reinigungsschritt wurde solange wiederholt, bis der pH-Wert der Dispersion konstant blieb.

Ultrafiltration mit Rührzelle:

10 ml Rohdispersion (84, 129-3) und ca. 200 ml MilliQ-Wasser wurden in eine Rührzelle (Schleicher & Schüll SC300) mit Ultrafilter (Schleicher & Schüll Ultran RC/100, Ausschlußgröße = 100 kD) gegeben. Nach dem Durchpumpen von ca. 500 ml frischem MilliQ-Wasser wurde die Dispersion auf 80 ml Gesamtvolumen aufkonzentriert.

8.4 Organisation von kolloidalen Modellobjekten auf silanisierten Oberflächen

8.4.1 Physisorption von carboxylierten Latices auf OTE-NR₄⁺-Substraten

Versuchsdurchführung:

Ein Tropfen gereinigte Dispersion (Feststoffgehalt = 0,1-1%) wurde auf ein OTE-NR₄⁺-Substrat gegeben. Der Träger wurde bedeckt (z.B. in einer Petrischale), um das Verdampfen von Wasser zu minimieren, und im Kühlschrank für mehr als 3 h inkubiert. Die überschüssige Dispersion wurde durch vorsichtiges Spülen mit MilliQ-Wasser und Ethanol entfernt. Die Oberfläche des Trägers wurde anschließend mit dem Lichtmikroskop im Reflektionsmodus untersucht. Dazu wurde Dunkelfeld- und Differentialinterferenzkontrastoptik (**DIC**) verwendet. Einige Träger wurden auch im SEM analysiert.

8.4.2 Physisorption von hydrophilen Latices auf OTE-SiOH-Substraten

Versuchsdurchführung:

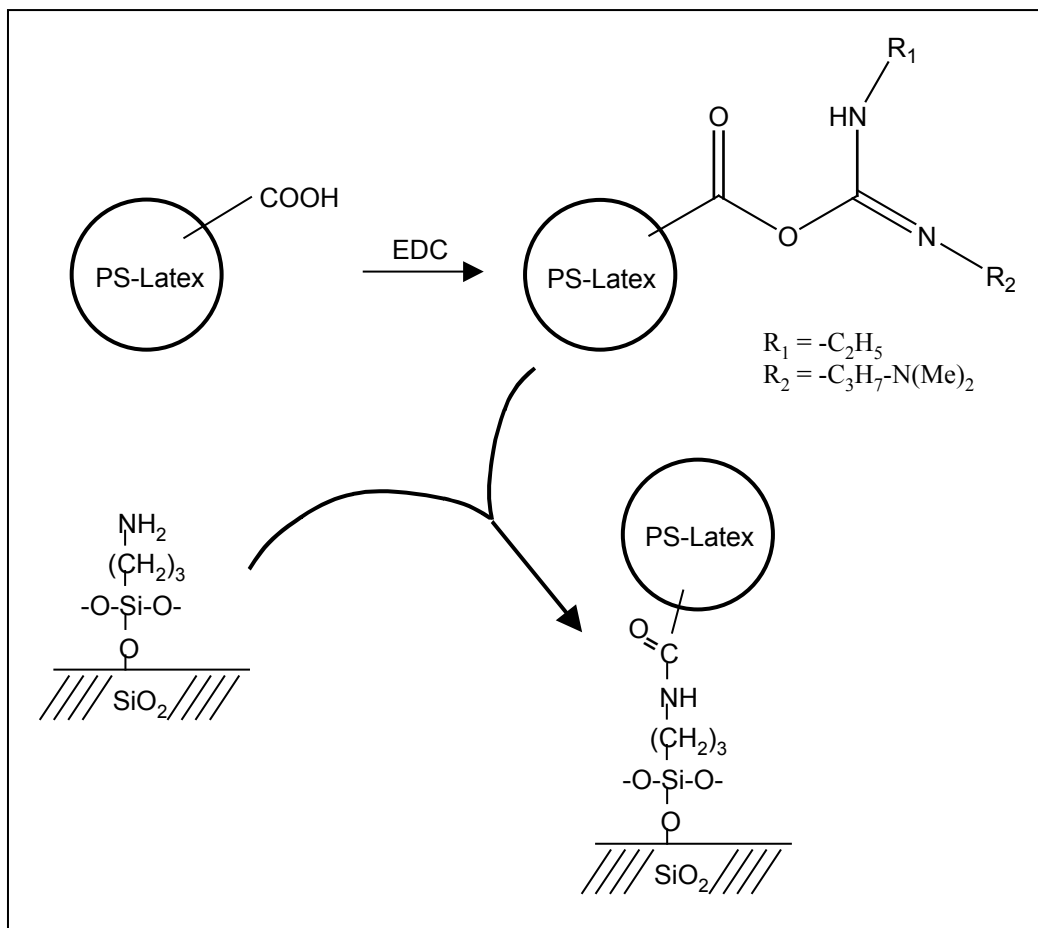
Ein Tropfen gereinigte Dispersion (Feststoffgehalt = 0,1-1%) wurde auf ein OTE-SiOH-Substrat gegeben. Der Träger wurde bedeckt (z.B. in einer Petrischale), um das Verdampfen von Wasser zu minimieren und im Kühlschrank für mehr als 3 h inkubiert. Die überschüssige Dispersion wurde sehr vorsichtig mit einer Pasteurpipette abgesaugt und die Oberfläche des Trägers wurde parallel dazu mit dem Lichtmikroskop unter Verwendung der Dunkelfeld- und Differentialinterferenzkontrastoptik (**DIC**) untersucht.

8.4.3 Physisorption von hydrophoben Silicapartikeln auf OTE-SiOH-Substraten

Versuchsdurchführung:

Eine 0,1 %ige Dispersion von hydrophoben Silicapartikeln (Aerosil R805¹) in Toluol wurde durch Redispersion (= sukzessive Zugabe von Silicapulver in Toluol unter kräftigem Rühren) hergestellt. In diese Dispersion wurden OTE-SiOH-Träger für 24 h eingetaucht. Unmittelbar nach Herausnahme der Träger wurde die noch mit Dispersion bedeckten Oberfläche vorsichtig mit einem N₂-Strom getrocknet. Die Oberflächenstruktur wurde anschließend mit dem Lichtmikroskop (Hellfeld) untersucht.

8.4.4 Chemisorption von carboxylierten Latices auf APTE-Substraten



¹ Die Partikel wurden freundlicherweise von der Degussa AG zur Verfügung gestellt.

Versuchsdurchführung:

Eine gereinigte 1%ige Latexdispersion von carboxylierten Teilchen wurde mit einer 20 %igen EDC-Lösung (EDC = Ethyl-N-dimethylaminopropylcarbodiimid) versetzt und bei RT eine Stunde lang gerührt (ca. 50% der mit konduktometrischer Titration nachgewiesenen COOH-Gruppen wurden aktiviert [Puri 01-I]). In diese aktivierte Dispersion wurden für lange Reaktionszeiten (1 Woche) frisch hergestellte APTE-Träger (Herstellung s. Kapitel 8.2.2) eingetaucht. Für kurze Reaktionszeiten (24 h) wurde ein Tropfen Dispersion auf die Träger, die in einer Kristallisierschale positioniert wurden, gebracht. Anschließend werden die Träger (aus beiden Methoden) gründlich mit MilliQ-Wasser gespült und mit einer 0,1 %igen Tween20-Lösung 30 min im Ultraschallbad gereinigt. Dieser Vorgang wurde dreimal mit frischem MilliQ-Wasser wiederholt. Als Blindprobe wurden jeweils nichtaktivierte Teilchen (ohne EDC-Zugabe) verwendet. Anschließend wurden die Träger mit dem SEM untersucht.

Tabelle 8-10: Kenndaten der verwendeten Latexproben

Proben ¹	Herstellung	Durchmesser [nm]	Reaktionsdauer
Lx40	Miniemulsionspolymerisation	125 nm	24 h
Lx70	Emulsionspolymerisation (batch-Prozess)	78 nm	1 Woche

¹ Die Latices wurden von K. Margarit-Puri am MPI für Polymerforschung hergestellt.

8.5 Gezielter Morphologieerhalt von Latices im Elektronenstrahl

In Kapitel 7 ist die Änderung der Morphologie von Latexteilchen im Elektronenstrahl beschrieben. Dafür wurde ein Rasterelektronenmikroskop (= SEM, Funktionsweise s. Kapitel 3.6) verwendet. Die Experimente wurden mit Beschleunigungsspannungen zwischen 0,2 und 1 keV durchgeführt. Die genauen Parameter für die Bestrahlung bzw. Aufnahme aller Bilder aus Kapitel 7 können im Anhang B nachgelesen werden.

8.5.1 Direkte Bildaufnahme mit 0,2 keV oder 1 keV

Die direkte Bildregistrierung entspricht der Bestrahlung einer Stelle auf dem Substrat, die mit dem Elektronenstrahl nicht vorbehandelt wurde.

In Tabelle 8-10 sind die Abbildungen in Kapitel 7 inklusive Beschleunigungsspannungen aufgelistet, für die diese Methode verwendet wurde.

Tabelle 8-11: Beschleunigungsspannungen für aufgenommene Bilder

Abbildung	Bild in Abbildung	Beschleunigungsspannung
7-1	Links	0,2 keV
	Rechts	1 keV
7-2	Links	0,2 keV
	Rechts	1 keV
7-3	Oben links	0,2 keV
	Oben rechts	1 keV
	Unten links	0,2 keV
	Unten rechts	1 keV
7-5	Links	0,2 keV
	Rechts	1 keV
7-6	Links	0,2 keV
	Rechts	1 keV
7-7	Links	0,2 keV
	Rechts	1 keV
7-9	Nur ein Bild	1 keV
7-10	Links	0,2 keV
	Rechts	1 keV
7-12	Links	0,2 keV
	Rechts	1 keV
7-13	Links oben	0,2 keV
	Links unten	0,5 keV
	Rechts unten	0,2 keV

Versuchsvorschrift:

Zuerst wurde der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche (Latexschicht) fokussiert. Dann wurde die Vergrößerung für die spätere Bildaufnahme eingestellt und der Strahl auf eine neue Stelle gelenkt. Ein Bild wurde schnellstmöglich mit bestimmter Rastergeschwindigkeit aufgenommen, um die Bestrahlungsschäden in Grenzen zu halten. Die Sekundärelektronen wurden als Detektionssignal verwendet.

8.5.2 1 keV-Bilder mit 0,2 keV-Vorbehandlung

Die 1 keV-Bilder wurden von einer Stelle auf dem Substrat aufgenommen, die zuvor mit 0,2 keV-Elektronen vorbehandelt wurde.

Für folgende Aufnahmen wurde diese Methode verwendet:

7-10 Mitte (1 keV), 7-12 Mitte (1 keV)

Versuchsvorschrift:

Zuerst wurde der 0,2 keV-Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche (Latexschicht) fokussiert. Dann wurde die Vergrößerung für die spätere Bildaufnahme eingestellt und der Strahl auf eine neue Stelle gelenkt. Ein Bild wurde schnellstmöglich mit bestimmter Rastergeschwindigkeit aufgenommen, um die Bestrahlungsschäden in Grenzen zu halten (= Bild mit direkter 0,2 keV-Bestrahlung, s. auch Kapitel 8.5.1). Die Sekundärelektronen wurden als Detektionssignal verwendet. Anschließend wurde die Beschleunigungsspannung sukzessiv auf 1 keV an der gleichen Stelle erhöht. Ein weiteres Bild wurde mit bestimmter Rastergeschwindigkeit unter Detektion der Sekundärelektronen aufgenommen.

8.5.3 1 keV-Bilder mit 0,2 keV-Vorbehandlung unter Variation der Bestrahlungsfläche

Mit dieser Methode wurde ein 1 keV-Bild von einer Stelle auf dem Substrat aufgenommen, die zuvor mit höherer Vergrößerung mit 0,2 keV-Elektronen vorbehandelt wurde. Bei niedriger Vergrößerung wurde dann ein Bild aufgenommen.¹

Für folgende Aufnahmen wurde diese Methode verwendet:

7-11 links, 7-13 oben rechts, 7-20 links und rechts

Versuchsvorschrift:

Zuerst wurde der 0,2 keV-Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche (Latexschicht) fokussiert. Dann wurden die Vergrößerung und die Rastergeschwindigkeit eingestellt und der Strahl auf eine neue Stelle gelenkt. Anschließend wurde die Beschleunigungsspannung sukzessiv auf 1 keV an der gleichen Stelle erhöht. Die Vergrößerung wurde zurückgenommen und ein Bild mit bestimmter Rastergeschwindigkeit unter Detektion der Sekundärelektronen aufgenommen.

¹ Hohe Vergrößerung bedeutet, daß ein kleinerer Bereich bestrahlt wird.

9. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, neue Möglichkeiten der Strukturbildung auf Oberflächen durch Selbstorganisation von kolloidalen Modellobjekten auf lateral vorstrukturierten Molekülschichten zu erforschen und den Adsorptionsprozeß in Abhängigkeit der Versuchsparameter zu studieren.

Im ersten Schritt wurden hierfür verschiedene Alkoxy- und Chlorsilanen über die Gas- bzw. Flüssigphase auf Silicasubstraten wie Glasträger und Siliziumwafer abgeschieden. Dadurch konnten SiOH-Oberflächen mit Epoxy-, Amino-, Trimethylammonium-, Ester-, aromatischen sowie hydrophoben Gruppen funktionalisiert werden. Die Schichten zeichnen sich durch hohe Qualität bezüglich des Bedeckungsgrades, der Rauigkeit und Dicke aus und es ließen sich trotz Immobilisierung der chemischen Funktionalitäten weitere chemische Reaktionen an ihrer Oberfläche durchführen, was anhand der Carbodiimidkupplung zwischen Aminen und Carbonsäuren getestet wurde. Die laterale Strukturierung dieser Silanschichten mit linearen und quadratischen Geometrien (Kantenlänge ca. 50 μm) konnte durch Photolithographie realisiert werden. Damit wurden Träger mit hydrophilen und hydrophoben Bereichen erhalten (OTE-SiOH, HMDS-SiOH). Die hydrophilen Bereiche (= SiOH-Oberfläche) wurden anschließend mit speziellen Silanen wie APTE und NR_4^+ funktionalisiert, so daß lateral strukturierte Träger mit reaktiven oder positiv geladenen Bereichen hergestellt werden konnten (HMDS-APTE, OTE- NR_4^+).

In einem zweiten Schritt wurden für die Objektorganisation maßgeschneiderte Modellkolloide hergestellt, die zu den Silanschichten komplementär geladene Oberflächenfunktionalitäten tragen. Anionische Polymerpartikel aus Polystyrol, Polyacrylaten und Polymethacrylaten in der Größenordnung von 50 bis 600 nm konnten gezielt mit unterschiedlichen Emulsionspolymerisationstechniken synthetisiert werden. Dabei ließ sich die Teilchengröße über kontrollierte Monomerzugabe unter Annahme eines einfachen Modells exakt einstellen. Die Oberflächenladung bzw. -funktionalität wurde hauptsächlich durch die zugegebene Menge an Methacrylsäure bestimmt, womit sehr hohe Oberflächenbelegungsdichten von bis zu 7 \AA^2 für eine Säuregruppe (= Parkfläche) erreicht werden konnten. Die Vernetzungsdichte der Partikel wurde durch Zugabe spezieller Vernetzermomere gesteuert. Durch Anwendung von Mehrstufenemulsionspolymerisation konnten so Kern-Schale-Teilchen mit unterschiedlichen Polymerarchitekturen in Kern und Schale hergestellt werden.

In einem dritten Schritt wurden durch gezielte Organisation kolloidale Modellobjekte auf lateral vorstrukturierten Silanschichten unter Ausnutzung hydrophober und elektrostatischer

Wechselwirkungen angelagert. Dazu wurden organische und wäßrige Dispersionen mit hydrophoben (C8-modifizierten) Silicateilchen und COOH-funktionalisierten Polymerpartikeln verwendet, die entweder durch Eintauchen der Substrate in die Dispersion (Eintauchmethode) oder durch Applikation von jeweils einem Dispersionstropfen auf die Substrate (Tropfenmethode) mit der Substratoberfläche in Kontakt kamen. Die Tropfenmethode erlaubt einen besseren Einblick in den Mechanismus und es stellte sich damit heraus, daß das Assemblierungsverhalten durch die Form des Trocknungsrandes bei schwacher Wechselwirkung zwischen den Objekten und Substrat nachhaltig beeinflusst werden kann. Neben diesem komplexen Phänomen, das zusätzlich von Kapillarkräften zwischen den Objekten beeinträchtigt wird, konnte ferner das Assemblierungsverhalten auf SiOH-Oberflächen durch den pH-Wert gesteuert werden. Die höchste Selektivität in der Partikeladsorption wurde mit orthogonalen Silanschichten (OTE-NR₄⁺) erreicht, welche aus hydrophoben und positiv geladenen Bereichen bestehen. Die COOH-funktionalisierten Teilchen organisierten sich abhängig vom Muster des Substrates gezielt auf die positiv geladenen NR₄⁺-Bereiche. Mittels Carbodiimidkupplung ließ sich außerdem zeigen, daß carboxylierte Latexteilchen auf aminofunktionalisierten Silanschichten kovalent fixiert werden können, so daß mechanisch stabile Oberflächenstrukturen erzeugt wurden.

Darüber hinaus wurde eine neue Methode zur Oberflächenmodifikation von bereits assemblierten Latexteilchen aus Polyacrylaten und Polymethacrylaten durch niederenergetische Elektronenstrahlung (0,2-1 keV) gefunden. Abhängig von der Beschleunigungsspannung konnten elektroneninduzierte Vernetzungs- oder Verfilmungsprozesse beobachtet werden, welche durch Morphologieänderungen im Latexfilm deutlich wurden. Die elektroneninduzierte Verfilmung grenzt sich von der thermischen durch chemische Reaktionen in den Polymeren ab. Untersuchungen an unterschiedlichen Polymerteilchen ergaben, daß die molekulare Struktur der Polymere und insbesondere die Seitengruppen maßgeblich die elektroneninduzierten Reaktionen beeinflussen. Ferner wurde ein Mechanismus formuliert, an dem deutlich wird, welche Reaktionen im Polymer eine bedeutende Rolle für die Verfilmung der Partikel bzw. die Vernetzung in den Partikeln spielen. Die Methode kann zur Feinstrukturierung von selektiv adsorbierten Latices verwendet werden, wodurch mehrere Hierarchien der Strukturbildung auf Oberflächen an einem System aus relativ einfachen Modulen (Polymerkugeln und Substrate) zugänglich sind. Zum Abschluß wurden einige potentielle Anwendungen der Methode für die Elektronenmikroskopie und Oberflächenmodifizierung von Polymermaterialien vorgeschlagen.

10. Literaturverzeichnis

- [Abramowitz 93] M. Abramowitz, „Fluorescence Microscopy: The Essentials“, 43ff
Olympus America Inc. , New York **1993**
- [Aime 96] S. Gauthier, J.P. Aime, T. Bouhacina, A.J. Attias, B. Desbat,
Langmuir, 12, 5126-5137 (**1996**)
- [Allen 97] R.D. Allen, W.E. Conley, R.R. Kunz in „Microolithography,
Micromachining and Microfabrication“, 321-375, P. Rai-Choudhury
(ed), SPIE Optical Eng. Press, Bellingham **1997**
- [Arkles 77] B. Arkles, *Chemtech*, 7, 766-778 (**1977**)
- [Arkles 97] B. Arkles in „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology“,
22, 69-81 (**1997**)
- [Asher 98] S.A. Asher, J. Holtz, J. Weissman, G. Pan, *MRS Bulletin*, 23(10), 44-50
(**1998**)
- [Bangs 84] L. Bangs, „Uniform Latex Particles“, Seradyn Inc., Indianapolis **1984**
- [Barthlott 97] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, 202, 1-8 (**1997**)
- [Biesalski 99] M. Biesalski, Dissertation Universität Mainz **1999**
- [Bindell 92] J.B. Bindell in „Encycopedia of Materials Characterization: Surfaces,
Interfaces, Thin Films“, R.C. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson (eds),
Butterworth-Heinemann, Greenwich **1992**
- [BMBF 97] Broschüre des Bundesministeriums für Technologie, Neue Materialien –
MaTech, Rautenberg Multipress-Verlag, Troisdorf **1997**
- [Bourgoin 00] K.H. Choi, J.P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G.S. Duesberg, S.
Roth, M. Burghard, *Surface Science*, 462, 195-202 (**2000**)
- [Bowden 84] M.J. Bowden, *ACS Symp. Ser.*, 266, 39-117 (**1984**)
- [Brambley 94] D. Brambley, B. Martin, P.D. Prewett, *Adv. Mat. for Opt. and
Electron.*, 4, 55-74 (**1994**)
- [Brandrup 89] J. Brandrup, E.H. Immergut, „Polymer Handbook“, Wiley, New York
1989
- [Braun 00] J. Aizenberg, P.V. Braun, P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.*, 84(13), 2997-
3000 (**2000**)
- [Broers 84] A.N. Broers, *ACS Symp. Ser.*, 266, 11-38 (**1984**)
- [Broers 88] A.N. Broers, *IBM J. Res. Develop.*, 32(4), 502-513 (**1988**)
- [Brown 93] W. Brown, „Dynamic Light Scattering“, Oxford Science Publications,

- Oxford **1993**
- [Brzoska 92] J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondolez, *Nature*, 360, 719-721
(1992)
- [Buscher 84] H.J. Buscher, A.W.J. Van Pelt, P. de Boer, H.P. de Jong, J. Arends,
Coll. and Surf., 9, 319-331 **(1984)**
- [Butler 95] J.H. Butler, D.C. Joy, G.F. Bradley, S.J. Krause, *Polymer*, 36(9), 178-
1790 **(1995)**
- [Butt 98] H.J. Butt, „Die Physikalische Chemie der Grenzfläche“, Skript zur
Vorlesung, Universität Mainz **1998**
- [Calvert 91] C.S. Dulcey, J.H. Georger, V. Krauthammer, D.A. Stenger, T.L. Fare,
J.M. Calvert, *Science*, 252, 551-554 **(1991)**
- [Calvert 95] J.M. Calvert in „Organic Thin Films and Surfaces: Directions for the
Nineties“, 109-144, A. Ulman (ed), Academic Press, London **1995**
- [Chan 94] C.-M. Chan, „Polymer Surface Modification and Characterization“,
Hanser, München **1994**
- [Chechik 00] V. Chechik, R.M. Crooks, C.J.M. Stirling, *Adv. Mat.*, 12, 1161-1171
(2000)
- [Chen 01] Y. Chen, A. Pepin, *Electrophoresis*, 22, 187-207 **(2001)**
- [Chevalier 92] Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet,
P. Lindner, B. Cabane, *Coll. Polym. Sci.*, 270, 806-821, **(1992)**
- [Cho 99] G. Cho, J.-S. Lee, D.T. Glatzhofer, B.M. Fung, W.L. Yuan, E.A.
O’Rear, *Adv. Mat.*, 11 (6), 497-499 **(1999)**
- [Cleland 92] M.R. Cleland in „Radiation Processing of Polymers“, S. 23ff, A.
Singh, J. Silverman (eds), Hansen, München **1992**
- [Craighead 00] H.G. Craighead, *Science*, 290, 1532-1535 **(2000)**
- [Craighead 90] H.I. Smith, G.G. Craighead, *Physics Today*, 2, 24-30 **(1990)**
- [Craighead 96] M.J. Lercel, H.G. Craighead, A.N. Parikh, K. Seshadri, D.L. Allara,
Appl. Phys. Lett., 68 (11), 1504-1506 **(1996)**
- [Craighead 99] A. Olkhovets, H.G. Craighead, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(4), 1366-
1370 **(1999)**
- [Cramer 00] S. Cramer, Dissertation Universität Mainz **2000**
- [Davidson 01] M.W. Davidson, M. Abramowitz, „Optical Microscopy“, Online im
Internet: URL: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/opticalmicroscopy.html>, 11.10.2001

- [Dawes 96] K. Dawes, L.C. Glover in „Physical Properties of Polymer Handbook“, J.E. Mark (ed), AIP Press, New York **1996**
- [Decher 96] G. Decher in „Comprehensive Supramolecular Chemistry Volume 9: Templating, Self-Assembly, Self-Organisation“, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Macnicol, F. Vögtle, J.M. Lehn (eds), Elsevier, Oxford **1996**
- [Derjaguin 41] B.V. Derjaguin, L.D. Landau, Acta Physicochim. URSS, 14, 733 **(1941)**
- [DI 01] M.G. Heaton, C.B. Prater, K.J. Kjoller, „Lateral and Chemical Force Microscopy: Mapping Surface Friction and Adhesion“, *Online im Internet: URL: http://di.com/app_notes/spmtechnology_appnotes.htm*, 26.10.2001
- [DI 98] C.B. Prater, P.G. Maivald, K.J. Kjoller, M.G. Heaton, TappingMode™ Imaging: Applications and Technology“ (1997), *Online im Internet: URL: <http://www.digmbh.de/AppNotes/TapMod/TapModeMain.htm>*, 21.10.1998
- [DI 99] K.L. Babcock, C.B. Prater, „Phase Imaging: Beyond Topography“ (1995), *Online im Internet: URL: <http://www.digmbh.de/AppNotes/Phase/PhaseMain.htm>*, 1.3.1999
- [Distler 99] D. Distler, „Wäßrige Polymerdispersionen“, Wiley-VCH, **1999**
- [Donald 00] A.M. Donald, C. He, P. Royall, M. Sferrazza, N.A. Stelmashenko, B.L. Thiel, *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp.*, 174, 37-53 **(2000)**
- [Donald 98] S. Kitching, A.M. Donald, *J. of Microscopy*, 190(3), 357-365 **(1998)**
- [Effenberger 98] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (18), 2462-2464 **(1998)**
- [Effenhauser 99] C.S. Effenhauser in “Microsystem Technology in Chemistry and Life Sciences”, 51ff, A. Manz, H. Becker (Eds.), Springer, Berlin **1999**
- [Ehrfeld 00] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, “Microreactors: New Technology for Modern Chemistry”, Wiley-VCH, Weinheim **2000**
- [El-Aasser 90] M.S. El-Aasser, in „An Introduction to Polymer Colloids“, F. Candau and R.H. Ottewill (eds), Dordrecht, **1990**
- [El-Aasser 97-I] P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, „Emulsion Polymerization and Emulsion

- Polymers“, Wiley, Chichester **1997**
- [El-Aasser 97-II] V.L. Dimonie, E.S. Daniels, O.L. Shaffer, M.S. El-Aasser in „Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers“, 293-326, P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (eds), Wiley, Chichester **1997**
- [Elias 97] H.-G. Elias, „An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim **1997**
- [Elimelech 95] M. Elimelech, J. Gregory, X. Xia, R. Williams, „Particle Deposition and Aggregation, Measurement, Modeling and Simulation“, Butterworth-Heinemann, Oxford **1995**
- [Elliot 01] M.S. Elliot, W.C.K. Poon, *Adv. in Coll. and Interf. Sci.*, 92, 133-194 (**2001**)
- [Ewart 48] V.W. Smith, R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (**1948**)
- [Fischer 88] J.P. Fischer, E. Nölken, *Prog. Coll. & Polym. Sci.*, 77, 180-194 (**1988**)
- [Fodor 91] S.P.A. Fodor, J. Leighton Read, M.C. Prrung, L. Stryer, A. Tsai Lu, D. Solas, *Science*, 251, 767-775 (**1991**)
- [Fox-Flory 50] T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Appl. Phys.*, 21, 581 (**1950**)
- [Frechet 99] D.C. Tully, A.R. Trimble, J.M.J. Frechet, K. Wilder, C.F. Quate, *Chem. Mater.*, 11, 2892-2898 (**1999**)
- [Gelest 00] B. Arkles, Gelest 2000, Gelest Inc., Tullytown **2000**
- [German 93] R.Q.F. Janssen, G.J.W. Derks, A.M. van Herk, A.L. German in „Encapsulation and Controlled Release“, D.R. Karsa, R.A. Stephenson (eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge **1993**
- [Gilbert 94-I] B.S. Casey, B.R. Morrison, I.A. Maxwell, R.G. Gilbert, D.H. J. *Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.)*, 32, 605 (**1994**)
- [Gilbert 94-II] B.R. Morrison, B.S. Casey, I. Lacik, G.L. Leslie, D.F. Sangster, R.G. Gilbert, D.H. Napper, *J. Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.)*, 32, 631 (**1994**)
- [Gilbert 95] R.G. Gilbert, „Emulsion Polymerization, a Mechanistic Approach“, Academic Press, London **1995**
- [Goh 95] C. Goh, *Adv. Chem. Phys.*, 91, 1 (**1995**)
- [Goldstein 92] J.I. Goldstein, A.D. Romig, D.E. Newbury, C.E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D.C. Joy, E. Lifshin, „Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis“, Plenum, New York **1992**
- [Goss 91] C.A. Goss, D.H. Charych, M. Majda, *Anal. Chem.*, 63(1), 85-88 (**1991**)

- [Grier 01] S.H. Behrens, D.G. Grier, *J. Chem. Phys.*, akzeptiert (2001)
- [Grubb 74] D.T. Grubb, *J. of Mat. Sci.*, 9, 1715-1736 (1974)
- [Grunze 01-I] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, A. Ulman, *Langmuir*, 17, 8-11 (2001)
- [Grunze 01-II] A. Golzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, P. Hinze, M. Grunze, *Adv. Mat.*, 13, 806-809 (2001)
- [Hahn 86] K. Hahn, G. Ley, H. Schuller, R. Oberthur, *Coll. Polym. Sci.*, 264, 1092-1096 (1986)
- [Haller 78] I. Haller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 26, 8050-8055 (1978)
- [Hammond 00] K.M. Chen, X. Jiang, L. Kimerling, P.T. Hammond, *Langmuir*, 16, 7825-7845 (2000)
- [Hammond 95] P.T. Hammond, G.M. Whitesides, *Macromolecules*, 28, 7569-7571 (1995)
- [Hansen 78] F.K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.)*, 16, 1953 (1978)
- [Harkins 47] W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428 (1947)
- [Harkins 50] W.D. Harkins, *J. Polym. Sci.*, 5, 217 (1950)
- [Hartsuch 61] P. Hartsuch, „Chemistry of Lithography“, Lithographic Technical Foundation, New York 1961
- [Hattori 01] H. Hattori, *Adv. Mater.*, 13, 51-54 (2001)
- [Helbert 78] J.N. Helbert, C.Y. Chen, C.U. Pittman, *Macromolecules*, 11(6), 1104-1109 (1978)
- [Herman 98] B. Herman, „Fluorescence Microscopy“, S. 170ff, BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford 1998
- [Hexemer 99] A. Hexemer, Diplomarbeit Universität Mainz 1999
- [Hofmann 09] F. Hofmann, K. Dellbruck, K. Gottlob, Dt. Patent 1909, DRP 250, 690
- [Hoy 79] K.L. Hoy, *J. Coat. Techn.*, 51, 27-41 (1979)
- [Ichimura 00] M. Nakagawa, S.-K. Oh, K. Ichimura, *Adv. Mater.*, 12, 403-407 (2000)
- [Iler 66] R.K. Iler, *J. of Coll. and Interf. Sci.*, 21, 569-594 (1966)
- [Iler 79] R.K. Iler, „The Chemistry of Silica“, Wiley, New York 1979
- [Intel 01] Online im Internet: URL: <http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>, 01.10.2001
- [Ishida 84] H. Ishida, J.D. Miller, *Macromolecules*, 17, 1659-1666 (1984)
- [Israelachvili 92] J.N. Israelachvili, „Intermolecular and Surface Forces, Academic

- Press, Orlando **1992**
- [Jaksch 95] H. Jaksch, J.P. Martin, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353, 378-382 (**1995**)
- [JEOL 01] JEOL Ltd., „A Guide to Scanning Microscope Observation“, Online im Internet: URL: <http://www.jeol.com/downloads.html>, 27.04.2001
- [Joanicot 90] M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, P. Lindner, L. Rios, B. Cabane, *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 81, 175-183 (**1990**)
- [Jonas 96] U. Jonas, Dissertation Universität Mainz **1996**
- [Joy 96] D.C. Joy, C.S. Joy, *Micron.*, 27(3-4), 247-263 (**1996**)
- [Kanaya 72] K. Kanaya, S. Okayama, *J. Phys D., Appl. Phys.*, 5, 43 (**1972**)
- [Kawaguchi 95] S. Kawaguchi, A. Yekta, M.A. Winnik, *J. of Coll. and Interf. Sci.*, 176, 362-369 (**1995**)
- [Keddie 97] J.L. Keddie, *Mat. Sci. Eng.*, R21(3), 101-170 (**1997**)
- [Kircher 65] J.F. Kircher, F.A. Sliemers, R.A. Markle, W.B. Gager, R.I. Leininger, *J. of Phys. Chem.*, 69(1), 189-193 (**1965**)
- [Kleinfeld 88] D. Kleinfeld, K.H. Kahler, P.E. Hockberger, *J. of Neurosci.*, 8 (11), 4098-4120 (**1988**)
- [Krüger 96] C. Krüger, First Labreport to Prof. Winnik, University of Toronto **1996**
- [Krüger 99] C. Krüger, Diplomarbeit Universität Mainz **1999**
- [Kwok 99] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, *Adv. in Coll. and Interf. Sci.*, 81, 167-249 (**1999**)
- [Lambla 85] M. Lambla, B. Schlund, E. Lazarus, T. Pith, *Macromol. Chem., Suppl.*, 10/11, 463-476 (**1985**)
- [Laschewsky 99] P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, *Macromol. Rap. Comm.*, 21, 319-348 (**1999**)
- [Lehnhoff 96] C.A. Johnson, A.M. Lehnhoff, *J. of Coll. And Interf. Sci.*, 179, 587-599 (**1996**)
- [Li 00] Y. Li, C.-W. Park, *Adv. in Coll. and Interf. Sci.*, 87, 1-74 (**2000**)
- [Lieser 00] mündliche Mitteilung von Dr. Günter Lieser, MPI für Polymerforschung **2001**
- [Ligler 92] S.K. Bhatia, J.J. Hickman, F.S. Ligler, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4432-4433 (**1992**)
- [Lovell 97] P.A. Lovell in „Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers“, 239-275, P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (eds), Wiley, Chichester **1997**

- [MacDonald 94] K.M.R, Kallury, P.M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir*, 10, 492-499 (1994)
- [Mallouk 94] S.W. Keller, H.-N. Kim, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8817-8818 (1994)
- [Mark 96] J.E. Mark, „Physical Properties of Polymers Handbook“, American Institute of Physics, Woodbury 1996
- [Matsui 97] S. Manako, J.I. Fujita, Y. Ochiai, E. Nomura, S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 7773-7776 (1997)
- [McCarthy 99] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, *Langmuir*, 15, 3759-3766 (1999)
- [McCarthy 00-I] D. Öner, T.J. McCarthy, *Langmuir*, 16, 7777-7782 (2000)
- [McCarthy 00-II] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, *Langmuir*, 16, 7268-7274 (2000)
- [Merrifield 85] R.B. Merrifield, *Angew. Chem.*, 97, 801-812 (1985)
- [Mizeikis 01] V. Mizeikis, S. Juodkazis, A. Marcinkevicius, S. Matsuo, H. Misawa, *J. Photochem. Photobiology C: Photochem. Rev.*, 2, 35-69 (2001)
- [Mol Probes 96] R.P. Haugland, „Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals“, Molecular Probes, Eugene 1996
- [Mütek 99] Mütek, Produktbeschreibung Partikelladungsdetektor PCD, Mütek Analytic GmbH, Herrsching 1999
- [Nagai 00] T. Taniguchi, T. Ohashi, K. Yamaguchi, K. Nagai, *Macromol. Symp.*, 151, 529-534 (2000)
- [Nagayama 00] P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Adv. in Coll. and Interf. Sci.*, 85, 145-192 (2000)
- [Nagayama 92] N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir*, 8, 3183-3190 (1992)
- [Nagayama 99] C. Dushkin, G.S. Lazarov, S.N. Kotsev, H. Yoshimura, K. *Coll Polym. Sci.*, 277, 914-930 (1999)
- [Osterhold 95] M. Osterhold, *farbe + lack*, 101, 683-688 (1995)
- [Pecora 76] B. J. Berne, R. Pecora, „Dynamic Light Scattering“, Wiley, New York 1976
- [Pecora 85] R. Pecora, „Dynamic Light Scattering“, Plenum, New York 1985
- [Pfau 01] H. Keller, T. Frechen, E. Jahns, S. Hüffer, C. Lach, A. Pfau, E. Stöckelmann, *Abstract for the Bayreuth Polym. Symp. 2001*, Bayreuth, Deutschland, 16.-18. September 2001, L23
- [Piirma 82] Piirma, „Emulsion Polymerization“, Academic Press, London 1982

- [Puri 01-I] K. Margarit-Puri, Dissertation Universität Mainz **2001**
- [Puri 01-II] mündliche Mitteilung von Kristina Margarit-Puri, MPI für Polymerforschung **2001**
- [Rai-Choudhury 97] P. Rai-Choudhury, „Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication“, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham **1997**
- [Römpp 97] J. Falbe, M. Regitz, „Römpp Lexikon Chemie“, Thieme, Stuttgart **1997**
- [Rost 92] F.W.D. Rost, „Fluorescence Microscopy“, Band 1: S. 256ff, Band 2: 456ff, Cambridge University Press, New York **1992**
- [Sagiv 99] R. Maoz, S.R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mat.*, 11(1), 55-61 (**1999**)
- [Sarikaya 95] M. Sarikaya, Biomimetics, AIP Press, New York **1995**
- [Sawyer 96] L.C. Sawyer, D.T. Grubb, „Polymer Microscopy“, Chapman & Hall, London **1996**
- [Scheumann 00] mündliche Mitteilung von V. Scheumann, MPI für Polymerforschung **2001**
- [Schmitz 90] K. S. Schmitz, „An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules“, Academic Press, London **1990**
- [Schöpe 01] mündliche Mitteilung von Dr. Hans-Joachim Schöpe, Universität Mainz **2001**
- [Service 96] R.F. Service, *Science*, 274, 1834-1836 (**1996**)
- [Slomkowski 99] B. Miksa, S. Slomkowski, M.M. Chehimi, M. Delamar, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Coll. Polym. Sci.*, 277, 58-65 (**1999**)
- [Song 89] Z. Song, G.W. Poehlein, *J. Coll. Interf. Sci.*, 128 (2), 501 (**1989**)
- [Spichiger 98] U.E. Spichiger-Keller, “Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications”, Wiley-VCH, Weinheim **1998**
- [Stamm 99] A. Sidorenko, S. Minko, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, M. Stamm, *Langmuir*, 15, 8349-8355 (**1999**)
- [Steward 00] P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson, *Adv. Coll. Interf.*, 86, 195-267 (**2000**)
- [Stöhr 00] T. Stöhr, Dissertation Universität Mainz **2000**
- [Thomas 95] D.L. Vezie, E.L. Thomas, W.W. Adams, *Polymer*, 36(9), 1761-1779 (**1995**)
- [Tieke 01] B. Tieke, K.-U. Fulda, A. Kampes in „Nano-Surface Chemistry“, 213-241, M. Rosoff (ed), Marcel Dekker, New York **2001**

- [Tieke 99] A. Kampes, B. Tieke, *Mat. Sci. and Eng. C*, 8-9, 195-204 (1999)
- [Todd 60] A. Todd, *J. of Polym. Sci.*, 42, 223-247 (1960)
- [Tomkins 93] H.G. Tomkins, „A User's Guide to Ellipsometry“, Academic Press, San Diego 1993
- [Torikai 76] A. Torikai, H. Kato, Z.I. Kuri, *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 14, 1065-1071 (1976)
- [Tsukruk 97] V.N. Bliznyuk, V.V. Tsukruk, *ACS Polym. Prep.*, 38 (1), 963-964 (1997)
- [Ulman 91] A. Ulman, „Introduction to Ultrathin Organic Films“, Academic Press, Boston 1991
- [Ulman 95] A. Ulman, „Characterization of Organic Thin Films“, Butterworth-Heinemann, Boston 1995
- [Ulman 96] A. Ulman, *Chem. Rev.*, 96, 1533-1554 (1996)
- [Vanderhoff 85] J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. (Polym. Symp.)*, 72, 161 (1985)
- [Verwey 48] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, „Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam 1948
- [Vossmeier 98] T. Vossmeier, S. Jia, E. Delonno, M.R. Diehl, D.-H. Kim, *J. of Appl. Phys.*, 84(7), 3664-3670 (1998)
- [Wallraff 99] G.M. Wallraff, W.D. Hinsberg, *Chem. Rev.*, 99, 1801-1821 (1999)
- [Wegner 91] G. Wegner, *Adv. Mat.*, 3 (1), 8-9 (1991)
- [Whitesides 89] C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Adv. Mat.*, 4, 110-116 (1989)
- [Whitesides 96] P.C. Hidber, W. Helbig, E. Kim, G.M. Whitesides, *Langmuir*, 12, 1375 (1996)
- [Whitesides 97] J. Tien, A. Terfort, G.M. Whitesides, *Langmuir*, 13, 5349-5355 (1997)
- [Whitesides 98] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 550-575 (1998)
- [Whitesides 99] Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 99, 1823-1848 (1999)
- [Wiese 92] H. Wiese, *GIT Fachz. Lab.*, 36, 385 (1992)
- [Wiese 99] H. Wiese in „Wäßrige Polymerdispersionen: Synthese, Eigenschaften, Anwendung“, 31-66, D. Distler (ed), Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [Wiltzius 00] S. Friebel, J. Aizenberg, S. Abad, P. Wiltzius, *Appl. Phys. Lett.*, 77(15), 2406-2408 (2000)
- [Wind 01] M. Wind, Dissertation Universität Mainz 2001
- [Winnik 97-I] M.A. Winnik, *Curr. Opin. Coll. In.*, 2, 192-199 (1997)

- [Winnik 97-II] M.A. Winnik in „Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers“, 467-518, P.A. Lovell, M.S. El- Aasser (eds), Wiley, Chichester **1997**
- [Winnik 99] M.A. Winnik, P. Pinenq, C. Krüger, Z. Zhang, P.V. Yaneff, *J. of Coat. Techn.*, 71 (892), 47-60 (**1999**)
- [Xia 00] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.*, 12, 693-713 (**2000**)
- [Zhao 90] C.L. Zhao, Y. Wang, Z. Hruska, M.A. Winnik, *Macromolecules*, 23, 4082-4087 (**1990**)

Anhang A: Verwendete Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (aus dem engl.: Atomic Force Microscopy)
AMA	Allylmethacrylat
APTE	Aminopropyltriethoxysilan
BMA	n-Butylmethacrylat
COOMe	10-(Carbomethoxy)decyldimethylchlorsilan
D	Teilchendurchmesser
Δ_D	Differenz zwischen praktischen und theoretischen Teilchendurchmesser
DIC	Differentialinterferenzkontrast
DIPC	Diisopropylcarbodiimid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
Dow	Dowfax 2A1
DSC	Differentialkalorimetrie
DVB	Divinylbenzol
EDC	Ethyl-N-dimethylaminopropylcarbodiimid
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
FG	Feststoffgehalt
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
GLYMO	(3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan
GM	Gesamtmonomer
HMDS	Hexamethyldisilazan
KPS	Kaliumpersulfat
L_E	Oberflächenladungsdichte der Emulgatoren auf den Latexteilchen
λ	Wellenlänge
LV-SEM	Niedrigspannungsrasterelektronenmikroskop
m	Masse
MAS	Methacrylsäure
MMA	Methylmethacrylat
nBA	n-Butylacrylat
n_D	Brechungsindex des Mediums
NR_4^+	N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid
ODMM	Octadecyldimethylmethoxysilan

OTE	Octadecyltriethoxysilan
OTM	Octadecyltrimethoxysilan
P	Parkfläche
P _E	maximale Parkfläche von Restemulgatoren
PBMA	Poly-n-butylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PnBA	Poly-n-butylacrylat
PS	Polystyrol
PTE	Phenyltriethoxysilan
REM	Rasterelektronenmikroskop
S	Styrol
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Rasterelektronenmikroskop
t	Zeit
T	Temperatur
T _g	Glasübergangstemperatur des Polymers
THF	Tetrahydrofuran

Anhang B: Parameter für die Elektronenbestrahlung im SEM

Im SEM wurde die gezielte Morphologieänderung der Latexteilchen durch Elektronenbestrahlung mit Variation der Beschleunigungsspannung erreicht. Die Elektronenbestrahlung im SEM ist im Rahmen dieser Arbeit mit der Aufnahme eines SEM-Bildes gleichzusetzen. Dazu wurden einige Parameter eingestellt, die in den Tabellen B-1 und B-2 angegeben sind. Die Rastergeschwindigkeit bewegte sich während der Experimente zwischen 112.000 und 2.800.000 nm²/s. Eine hohe Rastergeschwindigkeit bewirkt ein kurzes Verbleiben des Elektronenstrahls auf einem Bildpunkt und ist daher gleichzusetzen mit einer geringen Wirkung des Strahls auf das Polymer. Ein Einfluß auf die Morphologieveränderung von Latices konnte aber nicht gefunden werden. Als Vergrößerungen wurden Werte zwischen 5000-fach und 100000-fach verwendet. Hohe Vergrößerungen bewirken eine geringere Bestrahlungsfläche. Daher sind auch die Bildpunkte kleiner, d.h. mehr Elektronen treffen einen Bildpunkt. Folglich wird das Polymer bei hohen Vergrößerungen stärker geschädigt. Mit Vergrößerungen über 100000 konnte deshalb die Morphologieänderung nicht mehr kontrolliert werden. Die Bestrahlungsdauer konnte für das Experiment nicht bestimmt werden, da für die Aufnahme eines SEM-Bildes unterschiedlich viel Zeit benötigt wurde (maximal aber ca. 5 min). Eine lange Bestrahlungsdauer erhöht auch die Wirkung des Strahls auf das Polymer. Im Rahmen der Experimente konnte ein Einfluß aber nicht beobachtet werden. Außerdem spielt der Strahldurchmesser¹ für das untersuchte Phänomen im Rahmen der Experimente keine Rolle.

¹ Der Strahldurchmesser beträgt bei 1 keV maximal 3 nm. Bei 0,2 keV ist eine geringfügige Verbreiterung zu erwarten.

Tabelle B-1: SEM-Parameter

Bild	Beschleunigungs- Spannung	Raster- Geschwindigkeit [nm ² /s]	Vergrößerung	Detektor
Abb. 7-1 links	0,2 keV	448000	100000	InLens
Abb. 7-1 rechts	1 keV	448000	100000	InLens
Abb. 7-2 links	0,2 keV	224000	100000	InLens
Abb. 7-2 Mitte	1 keV	224000	100000	InLens
Abb. 7-2 Mitte	1 keV	224000	100000	InLens
Abb. 7-3 oben links	0,2 keV	910000	100000	InLens
Abb. 7-3 oben rechts	1 keV	900000	25000	InLens
Abb. 7-3 unten links	0,2 keV	330000	100000	InLens
Abb. 7-3 unten rechts	1 keV	330000	100000	InLens
Abb. 7-5 links	0,2 keV	330000	100000	InLens
Abb. 7-5 rechts	1 keV	560000	100000	InLens
Abb. 7-6 links	0,2 keV	112000	100000	InLens
Abb. 7-6 rechts	1 keV	224000	100000	InLens
Abb. 7-7 links	0,2 keV	448000	50000	InLens
Abb. 7-7 rechts	1 keV	448000	50000	InLens
Abb. 7-9	1 keV	140000	100000	InLens
Abb. 7-10 links	0,2 keV	448000	100000	InLens
Abb. 7-10 Mitte	1 keV	448000	100000	InLens
Abb. 7-10 rechts	1 keV	448000	100000	InLens
Abb. 7-11 links	1 keV (+ 0,2 keV)	560000	25000 (+ 50000)	InLens
Abb. 7-12 links	0,2 keV	330000	100000	InLens
Abb. 7-12 Mitte	1 keV	670000	25000	InLens
Abb. 7-12 rechts	1 keV	560000	100000	InLens
Abb. 7-13 oben links	0,2 keV	1790000	25000	InLens
Abb. 7-13 oben rechts	0,2 keV	2800000	5000	InLens
Abb. 7-13 unten links	0,2 keV	1400000	10000	InLens
Abb. 7-13 unten rechts	0,5 keV	560000	25000	InLens
Abb. 7-21 links	1 keV (+ 0,2 keV)	2800000	5000 (+ 50000)	InLens
Abb. 7-21 rechts	1 keV (+ 0,2 keV)	560000	25000 (+ 50000)	InLens

Anhang C: Kenndaten der verwendeten Chemikalien

Tabelle C-1: Monomere

Monomer	Abkürzung	Herkunft	Reinheit
Allylmethacrylat	AMA	Fluka	98%
n-Butylacrylat	NBA	Fluka	99%
n-Butylmethacrylat	BMA	Fluka	99%
Divinylbenzol	DVB	Polyscience	80% active
Ethylenglycolmethacrylat	EGDMA	Fluka	97%
Methacrylsäure	MAS	Fluka	98%
Methylmethacrylat	MMA	Arcos	99%
Styrol	S	Fluka	99%

Tabelle C-2: Emulgatoren

Emulgator	Beschreibung	M [g/mol]	Funktionelle Gruppen	cmc ^a
Natriumdodecylsulfat (SDS)	Fluka 99%ige Festsubstanz	222,1	Alkylsulfat	1,8 Gew% ^I
Dowfax 2A1 (Dow)	Dow Chemical 45%ige Stammlsg.	576	Aromat. Disulfonat	0,4 Gew% ^{II}

^a cmc = kritische micellare Konzentration

^I Lit.: H.-D. Dörfler, „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, VCH, Weinheim 1994

^{II} Produktinformation Dow Chemicals

Tabelle C-3: Trägermaterialien, Partikel

Material, Probe	Herkunft der Chemikalie	Zusätzliche Infos
Glas	Menzel	
Silizium	Wacker Siltronic	Einseitig poliert
Aerosil R805	Degussa	Hydrophobe Silicapartikel (n-C ₈ H ₁₇)
EGDMA3	Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik	Polymere aus 100% EGDMA
Lx40	MPI für Polymerforschung	PS-Latex mit Oberflächen-COOH-Gruppen
Lx70	MPI für Polymerforschung	PS-Latex mit Oberflächen-COOH-Gruppen

Tabelle C-4: Restliche Chemikalien (Organika, Anorganika, Lösungsmittel¹, ...) Teil 1 von 2

Chemikalie	Herkunft der Chemikalie
Aceton	Riedel-de Haen
Aminopropyltriethoxysilan (APTE)	ABCR, 97%
10-(Carbomethoxy)decyldimethylchlorsilan (COOMe)	ABCR
Cyclohexan	Fisher Scientific
Dichlormethan	Fisher Scientific
Diisopropylcarbodiimid (DIC)	Fluka, 98%
Dodecylamin	Fluka, 99,5%
Ethyl-N-dimethylaminopropylcarbodiimid (EDC)	Aldrich, 98%
Essigsäure	Riedel-de Haen, 99,8%
Fluoresceinisothiocyanat (FITC)	Fluka, 90%
(3-Glycidylxypropyl)trimethoxysilan (GLYMO)	ABCR, 98%
Hexamethyldisilazan (HMDS)	Aldrich, 98%
Kaliumpersulfat (KPS)	Aldrich, 98%
Microposit S 1805	Photolack, Microresist Technology
Microposit ma-T 1041	Verdünner, Microresist Technology

¹ Der Reinheitsgrad der Lösungsmittel entsprach p.a. (pro analysis).

Tabelle C-5: Restliche Chemikalien (Organika, Anorganika, Lösungsmittel¹, ...) Teil 2 von 2

Chemikalie	Herkunft der Chemikalie
Microposit MF CD26	Entwickler, Microresist Technology
Microposit 1165	Remover, Microresist Technology
Natriumcarbonat	Riedel-de Haen, 99,8%
Natriumchlorid	Riedel-de Haen, 99,8%
Natriumhydrogencarbonat	Fisher Scientific, 99,9%
NoChromix	Godax Laboratories
Octadecyldimethylmethoxysilan (ODMM)	ABCR
Octadecyltriethoxysilan (OTE)	ABCR, 95%
Octadecyltrimethoxysilan (OTM)	ABCR, 98%
Phenyltriethoxysilan (PTE)	ABCR
Salzsäure	Riedel-de Haen
konz. Schwefelsäure	Riedel-de Haen
Stearinsäure	Merck-Schuchardt, 97%
Tetrahydrofuran (THF)	Fluka
Toluol	Fisher Scientific
N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid (NR ₄ ⁺)	50% in Methanol, ABCR
Tween20-Lösung	Aldrich
Wasser	Reinigung mit Milli-Q-System (Millipore Gradient; R = 18,2 MΩ*cm)
konz. Wasserstoffperoxidlg.	30% in Wasser, Merck

¹ Der Reinheitsgrad der Lösungsmittel entsprach p.a. (pro analysis).

Anhang D: Rezepturen zur Synthese der Polymerdispersionen

Tabelle D-1: Rezepturen für die Synthese der Latexpartikel (Teil 1 von 6)

Polymerdispersion	110-1 (Saat)	110-2
Abkürzung	-	-
Fahrweise	Batch	Semikontinuierlich
Drehzahl Rührer	560	150
Zulaufzeiten	-	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2
Nachpolymerisationszeit	2 h	20 h
Monomierzugabe [Gew%]	100 BMA	90 BMA 10 AMA
Emulgator [Gew%GM] ^I	2,9 SDS	1,9 SDS
Initiator [Gew%GM] ^{II}	1,7 KPS	0,2 KPS
Vorlage	50 g H ₂ O 0,1 g SDS 3,5 g BMA	28,67 g 110-1
Zulauf 1	-	12,87 g BMA 1,43 g AMA
Zulauf 2 ^{III}	0,06 g KPS in 10 g H ₂ O	11,7 g H ₂ O 0,027 g KPS 0,27 g SDS
Feststoffgehalt [Gew%]	5,0%	28,5%
Umsatz	88%	97%
pH	-	2,5
Teilchendurchmesser	76 nm	149 nm
Polydispersitätsindex	0,05	0,02

^I SDS = Natriumdodecylsulfat, Dow = Dowfax 2A1

^{II} KPS = Kaliumpersulfat

^{III} Bei Batch-Prozess wird Initiatorlösung in einem Guß zugegeben.

Tabelle D-2: Rezepturen für die Synthese der Latexpartikel (Teil 2 von 6)

Polymerdispersion	37-1 (Saat)	37-2 (Kern)	37-3 (Schale)
Abkürzung	-	-	PBMA-COOH
Fahrweise	Batch	Semikontin.	Semikontinuierlich
Drehzahl Rührer	560	150	150
Zulaufzeiten	-	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2
Nachpolymerisationszeit	2 h	20 h	20 h
Monomierzugabe [Gew%]	100 BMA	100 BMA	94 BMA/6 MAS
Emulgator [Gew%GM] ^I	2,9 SDS	2,1 SDS	-
Initiator [Gew%GM] ^{II}	1,7 KPS	0,2 KPS	0,19 KPS
Vorlage	50 g H ₂ O 0,1 g SDS 3,5 g BMA	28,67 g 37-1	53,55 g 37-2
Zulauf 1 ^{III}	0,06 g KPS in 10 g H ₂ O	12,87 g BMA	4,37 g BMA/0,3 g MAS
Zulauf 2	-	11,7 g H ₂ O 0,027 g KPS 0,27 g SDS	4,5 g H ₂ O 0,009 g KPS
Feststoffgehalt [Gew%]	5,77%	23%	23%
Umsatz	102%	83%	85%
pH	-	1,84	1,83
Teilchendurchmesser	106 nm	197 nm	217 nm
Polydispersitätsindex	0,01	0,02	0,03
Parkfläche [Å ² /Säuregr.] ^{IV}	-	-	203
T _g	-	29,0°C	30,3°C

^I SDS = Natriumdodecylsulfat, Dow = Dowfax 2A1^{II} KPS = Kaliumpersulfat^{III} Bei Batch-Prozess wird Initiatorlösung in einem Guß zugegeben.^{IV} Parkfläche = Durchschnittliche Fläche, in der sich eine Säuregruppe an der Teilchenoberfläche befindet. Die Parkfläche wurde durch Polyelektrolyttitration an einer ultrafiltrierten Dispersion bestimmt.

Tabelle D-3: Rezepturen für die Synthese der Latexpartikel (Teil 3 von 6)

Polymerdispersion	84	104-1 (Saat)	104-2
Abkürzung	PS-SO ₄	-	PBA(xl)-COOH
Fahrweise	Batch	Batch	Semikontinuierlich
Drehzahl Rührer	560	560	150
Zulaufzeiten	-	-	3 h Zulauf 1 3,5 h Zulauf 2
Nachpolymerisationszeit	2 h	-	20 h
Monomerzugabe [Gew%]	98 S 2 DVB	100 BMA	70 nBA 10 AMA 20 MAS
Emulgator [Gew%GM] ^I	-	2,9 SDS	1 Dow
Initiator [Gew%GM] ^{II}	2,6 KPS	1,7 KPS	0,5 KPS
Vorlage	15 g H ₂ O 3,4 g S 0,069 g DVB	50 g H ₂ O 0,1 g SDS 3,5 g BMA	28,67 g 104-1 0,2 g Dow
Zulauf 1	-	-	6,36 g nBA 0,91 g AMA 1,82 g MAS
Zulauf 2 ^{III}	0,06 g KPS	0,06 g KPS in 10 g H ₂ O	13,4 g H ₂ O 0,045 g KPS
Feststoffgehalt [Gew%]	18%	5,7%	21%
Umsatz	96%	101%	99%
pH	-	-	2,5
Teilchendurchmesser	593 nm	81 nm	155 nm
Polydispersitätsindex	0,205	-	0,01
Parkfläche [Å ² /Säuregr.] ^{IV}	-	-	44

^I SDS = Natriumdodecylsulfat, Dow = Dowfax 2A1 (45%ig)

^{II} KPS = Kaliumpersulfat

^{III} Bei Batch-Prozess wird Initiatorlösung in einem Guß zugegeben.

^{IV} Parkfläche = Durchschnittliche Fläche, in der sich eine Säuregruppe an der Teilchenoberfläche befindet. Die Parkfläche wurde durch Polyelektrolyttitration an einer ultrafiltrierten Dispersion bestimmt.

Tabelle D-4: Rezepturen für die Synthese der Latexpartikel (Teil 4 von 6)

Polymerdispersion	113-1 (Saat)	113-2	125-1 (Saat)	125-2
Abkürzung	-	PBMA-SO ₄	-	PMMA-SO ₄
Fahrweise	Batch	Semikontinuierlich	Batch	Semikontinuierlich
Drehzahl Rührer	560	150	560	150
Zulaufzeiten	-	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2	-	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2
Nachpolymerisationszeit	2 h	20 h	2 h	20 h
Monomerzugabe [Gew%]	100 BMA	100 BMA	100 MMA	100 MMA
Emulgator [Gew%GM] ^I	2,9 SDS	2,1 SDS	2,8 SDS	1 SDS
Initiator [Gew%GM] ^{II}	1,7 KPS	0,2 KPS	1,7 KPS	1,4 KPS
Vorlage	50 g H ₂ O 0,1 g SDS 3,5 g BMA	28,67 g 113-1	80 H ₂ O 0,16 g SDS 5,6 g MMA	20 g 125-1
Zulauf 1	-	12,87 g BMA	-	11 g MMA
Zulauf 2 ^{III}	0,06 g KPS in 10 g H ₂ O	11,7 g H ₂ O 0,027 g KPS 0,27 g SDS	0,096 g KPS in 10 g H ₂ O	55 g H ₂ O 0,15 g KPS 0,11 g SDS
Feststoffgehalt [Gew%]	5,7%	29,5%	6,5%	-
Umsatz	101%	107%	108%	-
pH	-	-	-	-
Teilchendurchmesser	73 nm	137 nm	54 nm	225 nm
Polydispersitätsindex	0,05	0,1	-	0,72

^I SDS = Natriumdodecylsulfat, Dow = Dowfax 2A1

^{II} KPS = Kaliumpersulfat

^{III} Bei Batch-Prozess wird Initiatorlösung in einem Guß zugegeben.

Tabelle D-5: Rezepturen für die Synthese der Latexpartikel (Teil 5 von 6)

Polymerdispersion	126-1 (Saat)	126-2	140-3
Abkürzung	-	PBMA(10EGDMA)	PnBA(10AMA)
Fahrweise	Batch	Semikontinuierlich	Semikontin.
Drehzahl Rührer	560	150	150
Zulaufzeiten	-	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2
Nachpolymerisationszeit	2 h	20 h	20 h
Monomierzugabe [Gew%]	100 BMA	90 BMA 10 EGDMA	90 nBA 10 AMA
Emulgator [Gew%GM] ^I	2,9 SDS	1,9 SDS	1,1 Dow
Initiator [Gew%GM] ^{II}	1,7 KPS	0,2 KPS	0,5% KPS
Vorlage	50 g H ₂ O 0,1 g SDS 3,5 g BMA	28,67 g 126-1	12,00 g 129-2 7,5 g H ₂ O
Zulauf 1	-	12,87 g BMA 1,43 g EGDMA	8,18 g nBA 0,91 g AMA
Zulauf 2 ^{III}	0,06 g KPS in 10 g H ₂ O	11,7 g H ₂ O 0,027 g KPS 0,27 g SDS	50 g H ₂ O 0,045 g KPS 0,22 g Dow
Feststoffgehalt [Gew%]	-	30%	13,4%
Umsatz	-	102%	91%
pH	-	-	-
Teilchendurchmesser	81 nm	176 nm	238 nm
Polydispersitätsindex	-	0,02	0,03

^I SDS = Natriumdodecylsulfat, Dow = Dowfax 2A1

^{II} KPS = Kaliumpersulfat

^{III} Bei Batch-Prozess wird Initiatorlösung in einem Guß zugegeben.

Tabelle D-6: Rezepturen für die Synthese der Latexpartikel (Teil 6 von 6)

Polymerdispersion	129-1 (Saat)	129-2 (Kern)	129-3 (Schale)
Abkürzung	-	-	PBA(xl250)-COOH
Fahrweise	Batch	Semikontinuierlich	Semikontinuierlich
Drehzahl Rührer	560	150	150
Zulaufzeiten	-	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2	5 h Zulauf 1 5 h Zulauf 2
Nachpolymerisationszeit	2 h	20 h	20 h
Monomierzugabe [Gew%]	100 BMA	100 BMA	80 nBA 10 AMA 10 MAS
Emulgator [Gew%GM] ^I	2,9 SDS	1 SDS	1,1 Dow
Initiator [Gew%GM] ^{II}	1,7 KPS	0,2 KPS	0,5 KPS
Vorlage	50 g H ₂ O 0,1 g SDS 3,5 g BMA	28,67 g 129-1 15 g H ₂ O	12 g 129-2 7,5 g H ₂ O
Zulauf 1	-	12,87 g BMA	7,27 g nBA 0,91 g AMA 0,91 g MAS
Zulauf 2 ^{III}	0,06 g KPS in 10 g H ₂ O	11,7 g H ₂ O 0,027 g KPS 0,13 g SDS	50 g H ₂ O 0,045 g KPS 0,22 g Dow
Feststoffgehalt [Gew%]	-	21%	16%
Umsatz	-	98%	107%
Teilchendurchmesser	80 nm	159 nm	250 nm
Polydispersitätsindex	-	0,01	0,03
Parkfläche [Å ² /Säuregr.] ^{IV}	-	-	7

^I SDS = Natriumdodecylsulfat, Dow = Dowfax 2A1

^{II} KPS = Kaliumpersulfat

^{III} Bei Batch-Prozess wird Initiatorlösung in einem Guß zugegeben.

^{IV} Parkfläche = Durchschnittliche Fläche, in der sich eine Säuregruppe an der Teilchenoberfläche befindet. Die Parkfläche wurde durch Polyelektrolyttitration an einer ultrafiltrierten Dispersion bestimmt.

Anhang E: Abschätzung der maximalen Belegungsdichte an Restemulgator

In Kapitel 5 wurde die Synthese von anionischen Latexteilchen beschrieben. Die Oberflächenladung der Partikel wurde über Polyelektrolyttitration bestimmt, die aber nicht zwischen verschiedenen Säuregruppen unterscheiden kann. Die diversen Säuregruppen auf den untersuchten Latices stammen vom Initiator (Kaliumpersulfat: SO_4H), von Emulgatoren (Natriumlaurylsulfat: SO_4H , Dowfax 2A1: SO_3H) und von einem funktionellen Monomer (Methacrylsäure: COOH). Die Latices wurden für die Polyelektrolyttitration ultrafiltriert, d.h. alle niedermolekularen Anteile wurden soweit möglich herausgewaschen. Da andere Arbeitsgruppen von einer unvollständigen Entfernung des Emulgators mit ähnlichen Methoden berichten [Puri 01, Schöpe 01] und ein analytischer Nachweis von Restemulgator aufgrund der geringen Konzentration schwierig ist, wird die maximal mögliche Menge an Restemulgator auf den Teilchenoberflächen P_E abgeschätzt. Dadurch kann der Wert der Oberflächenladung aus der Polyelektrolyttitration in bezug auf deren Herkunft (Anteile Initiator, Emulgator und MAS) besser interpretiert werden.

Bei der Berechnung wird angenommen, daß sich die gesamte Menge an eingesetzten Emulgator auf der Teilchenoberfläche befindet. Diese Annahme entspräche dem ungünstigsten Fall, daß durch die Ultrafiltration kein Emulgator entfernt werden konnte.

Um die Oberflächenladungsdichte zu bestimmen, benötigt man die Oberfläche eines Partikels, die sich unter Annahme einer Kugelform mit Gleichung (E-1) berechnen läßt:

$$(E - 1) \quad O_{\text{Part}} = 4\pi r_{\text{part}}^2,$$

wobei r_{part} dem Radius der Latexteilchen entspricht. Hier wird im Rahmen dieser Arbeit der hydrodynamische Radius aus der dynamischen Lichtstreuung eingesetzt.

Um die Oberfläche aller Teilchen zu bestimmen, muß vorher die Teilchenanzahl berechnet werden. In Kapitel 5.3 ist dafür eine Gleichung hergeleitet worden:

$$(E - 2) \quad N = \frac{3 \cdot x_{FG} \cdot m_{\text{Disp}}}{4\pi \cdot \rho \cdot r_{\text{part}}^3}.$$

Der Feststoffgehalt x_{FG} und die Masse der Dispersion m_{Disp} sind experimentelle Größen und die Dichte der Polymerteilchen ρ findet man in Handbüchern der Polymerchemie [Mark 96, Brandrup 89].

Die Oberfläche aller Teilchen in der Dispersion ergibt sich aus der Multiplikation von (E-1) mit (E-2):

$$(E - 3) \quad O_{Disp} = N \cdot O_{Part} = \frac{3 \cdot x_{FG} \cdot m_{Disp}}{\rho \cdot r_{Part}}.$$

Die Anzahl der Ladungen eines Emulgators in der Dispersion $N_{Lad,Em}$ läßt sich durch (E-4) berechnen:

$$(E - 4) \quad N_{Lad, Em} = x_{Lad} \cdot N_A \frac{m_{Emul}}{M_{Emul}},$$

wobei x_{Lad} der Anzahl der Ladungseinheiten in einem Emulgator, N_A der Avogadro-Konstante, m_{Emul} der Masse des eingesetzten Emulgators und M_{Emul} dem Molekulargewicht des Emulgators entsprechen.

Die Oberflächenladungsdichte L_E aller Emulgatoren auf den Teilchen, berechnet sich aus dem Quotienten von Ladungsmenge aller Emulgatoren $N_{Lad,Em}$ und der Oberfläche aller Teilchen in der Dispersion O_{Disp} :

$$(E - 5) \quad L_E = \frac{N_{Lad, Em}}{O_{Disp}}.$$

Invertiert man Gleichung (E-5), so erhält man die Parkfläche der Säuregruppen von den Restemulgatoren auf der Oberfläche. Setzt man (E-3) und (E-4) in (E-5) ein und invertiert man anschließend, so erhält man einen Ausdruck für die Parkfläche P_E aus Größen, die experimentell und aus der Literatur zugänglich sind:

$$(E - 6) \quad P_E = \frac{3 \cdot x_{FG} \cdot m_{Disp} \cdot M_{Emul}}{N_A \cdot x_{Lad} \cdot \rho \cdot r_{Part} \cdot m_{Emul}}.$$

Mit Gleichung (E-6) wurde für die Latices **37-3**, **104-2** und **129-3** P_E bestimmt (Ergebnisse s. Tabelle E-1).

Tabelle E-1: Maximale Belegungsdichte der Emulgatoren P_E auf den Latexteilchen

Latex	37-3	104-2	129-3
Emulgatoren	SDS	SDS Dowfax 2A1	SDS Dowfax 2A1
Emulgatorparkfläche P_E [Å ² /Säuregruppe]	44	131	99
Experimentelle Parkfläche P [Å ² /Säuregruppe]	203	44	7
Vergleich	$P_E < P$	$P_E > P$	$P_E > P$

Zur Interpretation der Herkunft der Oberflächenladung kann man sich zwei Fälle vorstellen:

Falls $P_E > P$, dann ist die maximale Belegungsdichte an Restemulgatoren geringer als die nachgewiesenen Säuregruppen durch die Polyelektrolyttitration. Die Differenz von P_E und P kann dann sicher den COOH-Gruppen zugeordnet werden, falls die Menge an Initiatorsäuregruppen vernachlässigbar ist.¹ Folglich sind dann signifikante Mengen an COOH auf der Teilchenoberfläche lokalisiert. Dies ist bei den Dispersionen **104-2** und **129-3** der Fall (s. Tabelle E-1).

Falls $P_E < P$, dann kann durch die Differenz von P_E und P nicht zwischen den Säuregruppen unterschieden werden, da die maximale Menge an Emulgator die nachgewiesene Menge an Säuregruppen übersteigt. Dispersion **37-3** kann diesem Fall zugeordnet werden (s. Tabelle E-1).

¹ Die Ladungen vom Initiator können in den verwendeten Ansätzen (**37-3**, **104-2** und **129-3**) vernachlässigt werden [Krüger 96].

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank ausdrücken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Herrn Prof. Dr. H.W. S. für die Möglichkeit, am MPI für Polymerforschung und speziell in seinem Arbeitskreis in großer gestalterischer Freiheit meine Arbeit anfertigen zu können, für seine stetige Unterstützung und wertvollen Anregungen.
- Herrn Dr. Uli J. für die intensive Betreuung, ständige Ansprechbarkeit und Hilfsbereitschaft, seine Flut von Ideen, die einen immer wieder für das Projekt neu motivierten, seine Flexibilität, sich auf den anderen einzustellen und für die gelegentlichen Meinungsverschiedenheiten, die wir ausschließlich am AK-Kicker bereinigten.
- Uta P. („Ute“) für die Synthese und Charakterisierung von vielen Latexteilchen. Ohne sie wären weit weniger Polymerkugeln für diese Arbeit verfügbar gewesen.
- Gunnar G. und Dr. Günter L. für die reibungslose elektronenmikroskopische Charakterisierung der Latices und die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der elektroneninduzierten Prozesse in Polymermaterialien.
- Herrn Volker S. für die AFM-Analyse der strukturierten Oberflächen, die manchmal nicht so sauber waren, um davon schnell und einfach AFM-Bilder aufnehmen zu können.
- Dr. Tobias B. und Dr. Steffi G. für die Fluoreszenzmikroskopiebilder und die Hilfestellung bei der Ellipsometrie.
- Dr. Günter T., Dorothea V. (beide Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart) und Kristina Margarit-Puri für die Bereitstellung spezieller Latexprouben zur Oberflächenmodifikation.
- Folgenden Firmen für ihre großzügigen Geschenke: Wacker Siltronic für die vielen Silizium-Wafer, Degussa für die hydrophoben Silicateilchen und Dow Chemical für einen speziellen Emulgator.
- Der „Laborcrew“ um unseren „Laborfeldwebel“ Uta P. für die arbeitsfördernde Atmosphäre auch in schwierigen Zeiten: Verona M. für die Diskussionen um Verbesserungen im Labor, Achim K. (der „CD-Brenner“) für den freundschaftlichen Zusammenhalt und den vielen Ölwechselln, Diane B. für die peppige Musik und den neuen Erkenntnissen in der Elektronenmikroskopie, Marc L. für seine vielen Überraschungen (vor ihm war man nie sicher!), Sabine Renker für die interessanten Ansichten über Männer und für die gefährlichen Abzüge (vor ihr war man auch nicht sicher!), Dr. Aranzazu d. C. für die Erkenntnis, daß man

mit Italienerinnen am besten in fließendem Spanisch redet, Christopher K. („Kicki“) und Diana B. für die Geschichten aus Bad Kreuznach und für das Korrekturlesen, den N.-Zwillingen für ihr emotionales Engagement um den Fußballsport, insbesondere im trickreichen Verhandeln zum Wohle unseres AK's und für die erholsame Zeit beim Mittagessen.

- Den Zimmergenossen im „Multikulti“-Büro 1.101: Marianne G. für die angenehme Nachbarschaft und den Neuigkeiten aus Frankreich, den Amerikanern Dr. Mark M. und Dr. Michael P. und die Erkenntnis, daß manchmal ein „Hallo“ nichts bringt, der spanischen Fraktion um Dr. Esther B. und Eva D. P. für die aufgeregten Gespräche und den Wunsch nach Ohropax, Sheng-Shu H. aus Taiwan, Timm D. aus Rheinhessen (!), Prof. Dr. Julien X.X. Z. aus Kanada, der sich am Mittagstisch mal als kleiner Diplomand vorstellte, Dr. Adonis L. aus Rumänien und Dr. Attila D. aus Ungarn.
- Dennis P., Stefan S. und Julia H. für das schnelle und gründliche Korrekturlesen.
- Den PC- und Netzwerkjungs wie Frank K. (Der Aktienkurs von Cargolifter ist schwerer als der DAX!), Dr. Lothar B. (der „Kickerkönig“) und Udo B. (wer ihn braucht, findet ihn beim Plotter!), ohne die manches nicht so fix erledigt werden konnte.
- Meinen Kollegen im „Dreamteam“ (Dariush H., Dr. Gunnar J., Dr. Mark M., Michael N., Thorsten N., Dr. Daniel S., Jürgen T.): Es hat wirklich Spaß gemacht, mit Euch zu spielen, aber ich werde mein Bayern-Trikot nie ausziehen! Den Ehemaligen des AK-Fußballteams wie Dr. Ralph U., die die grandiosen Siege über die Müllens nicht mehr selbst miterleben konnten.
- Der Squashgruppe mit Michael W. (Du warst mir eine Nummer zu groß!), Dr. Robert G., Dr. Benedikt L., Stefan R. (So schnell wie Du hackt keiner auf den PC's herum!) und all den anderen.
- Allen weiteren AK Spiess-Mitgliedern wie PD Dr. Manfred W. für sein Kontaktnetzwerk und den hauseigenen Sekt, den wir Doktoranden als Gäste auf seiner Hochzeit in großen Mengen „entsorgt“ haben, Dr. Peter B. für seine überraschenden und witzigen Taten zum Wohle des AK sowie für die Unruhe um den Kicker, Fr. D. für die Pflege der Doktoranden und allen nicht genannten Mitglieder und Ehemalige des AK.
- Allen weiteren Kollegen am MPI für Polymerforschung für ihre Unterstützung.
- Meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich darin immer unterstützt haben.
- Und Rita!

LEBENSLAUF UND AUSBILDUNGSGANG

Persönliche Daten

Name Christian Krüger
Kontakt Schifferstr. 15, 55130 Mainz
Email: krueger@mpip-mainz.mpg.de
Tel.: 06131-957238 (privat)
06131-379217 (dienstl.)
Geboren 20.06.70 in Ingolstadt
Familienstand ledig



Schulbildung

1976-89 Grund- und Oberschule in Ingolstadt, Abschluß: Fachhochschulreife

Soziale Tätigkeiten

10/89-12/90 Ausbildung und Tätigkeit als Sanitäter beim Deutschen Roten Kreuz in Ingolstadt im Rahmen des Zivildienstes (07/91 Fortbildung zum Rettungssanitäter)
01/91-07/91 Lagerungspfleger in der OP-Abteilung des Klinikums Ingolstadt

Hochschulstudium

09/91-08/93 Studium der Biotechnologie an der FH Weihenstephan
09/93-04/99 Studium der Chemie an der Universität Mainz und University of Toronto
04/99 Diplom (Uni Mainz) mit Schwerpunkt Polymerchemie
07/94-09/94 Zweimonatliches Russischstudium am Puschkin-Institut in Moskau

Forschungstätigkeiten

09/96-03/97 DAAD-Stipendiat an der University of Toronto bei Prof. Winnik, Forschung zum Thema „*Interdiffusion and Crosslinking in Latex Films*“
1998 Auszeichnung der Arbeiten in Toronto mit dem „Roon Award“ der „Federation of Societies for Coatings Technology“
05/98-04/99 Diplomand in der Polymerforschung der BASF AG in Ludwigshafen unter der Betreuung von Dr. Wiese (BASF AG) und Priv.Do. Dr. Bartsch (Universität Mainz)
Thema: „*Fällung von schwerlöslichen Salzen an Mikrogelen: Ein neuer Weg zur Synthese von organisch-anorganischen Nanokomposit-Teilchen*“
seit 05/99 Doktorand am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz bei Prof. Spiess
Thema: „*Kolloidale Organisation auf lithographisch hergestellten Silanschichten: Neue Möglichkeiten der Strukturbildung auf Oberflächen*“

Veröffentlichungen und ausgewählte Beiträge zu Konferenzen seit 1999

1. Wissenschaftliche Veröffentlichungen

M.A. Winnik, P. Pinenq, C. Krüger, J. Zhang, P.V. Yaneff, „Crosslinking versus Interdiffusion Rates in Melamine-Formaldehyde Cured Latex Coatings“, *J. of Coat. Techn.*, 71, 47-60 (1999)

C. Krüger, H.W. Spiess, U. Jonas, „Controlled Assembly of Carboxylated Latex Particles on Patterned Surface Layers“, *Proceedings of the International Congress for Particle Technology*, Nürnberg, Deutschland, 27.-29.3.2001, 17/2, 1-8

C. Krüger, E. Barrena, U. Jonas, „Selective Surface Deposition of Colloidal Particles“, *Proceedings of the European Silicon Days*, München, Deutschland, 6.-7.9.2001, angen.

C. Krüger, U. Jonas, „Synthesis and Selective Adsorption of Latex Particles onto Photolithographically Patterned Silane Layers“, *J. of Coll. and Interf. Sci.*, eingereicht.

U. Jonas, A. del Campo, C. Krüger, G. Glasser, D. Boos, „Colloidal Assemblies on Patterned Silane Layers“, *Proceedings of the National Academy of Science*, Special Feature Issue on Supramolecular Chemistry and Self-Assembly, eingereicht.

2. Vorträge

Basisseminar MPI für Polymerforschung, Mainz, Deutschland, 1999

C. Krüger

Nanoscale-Patterning of Surfaces

Seminar über kondensierte Materie, Ulm, Deutschland, 2000

U. Jonas, C. Krüger

Micro- and Nano-Assembly Using Molecular Glue

Ringberg-Seminar on „Hierarchies of Structure Formation: From Supramolecular Chemistry to Mesoscopic Systems“, Ringberg, Deutschland, 2000

C. Krüger

Patterned Structures and Surfaces: From Biomimetics to Self-Assembly

Basisseminar MPI für Polymerforschung, Mainz, Deutschland, 2000

C. Krüger

Synthesis of Polymer Particles

Workshop of the European Associated Laboratory on „Polymers in Confined Media“ (LEA), Mainz, Deutschland, 2000

U. Jonas, C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess

Surface Layer Patterning for the Controlled Assembly of Micro- and Nanometer Objects

International Congress for Particle Technology, Nürnberg, Deutschland, 2001

C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas

Controlled Object Assembly on Patterned Surface Layers

4th Minerva School on „Molecular, Interfacial and Biological Aspects of Mesostructures“, Rehovot, Israel, **2001**

C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas
Controlled Object Assembly on Patterned Surface Layers

Gordon Conference on „Chemical Sensors and Interfacial Design“, Barga, Italien, **2001**

U. Jonas, C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess
Controlled Object Assembly on Patterned Surface Layers

European Silicon Days, München, Deutschland, **2001**

C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas
New Micro- and Nanostructures by Polymer Particle Assembly on Patterned Silane Surface Layers

Hauptseminar MPI für Polymerforschung, Mainz, Deutschland, **2001**

C. Krüger
New Opportunities of Surface Modification with Colloidal Particles and Patterned Silane Surface Layers

3. Posterpräsentationen

35th ESF/Euchem Conference on „Stereochemistry“, Bürgenstock, Schweiz, **2000**

C. Krüger, U. Jonas, H.W. Spiess
Surface Layer Patterning for the Controlled Assembly of Micro- and Nanometer Objects

Naurod-Tagung 2000: „Supramolekulare Strukturen“, Naurod, Deutschland, **2000**

C. Krüger, U. Jonas, H.W. Spiess
Surface Layer Patterning for the Controlled Assembly of Micro- and Nanometer Objects

Workshop on „Tailored Functions by Colloidal Assembly“, Ulm, Deutschland, **2000**

C. Krüger, H.W. Spiess, U. Jonas
Controlled Object Assembly on Patterned Surface Layers

4th Minerva School on „Molecular, Interfacial and Biological Aspects of Mesostructures“, Rehovot, Israel, **2001**

A. del Campo, C. Krüger, U. Jonas, H.W. Spiess
Micro- and Nanoassembly Using Molecular Glue

Naurod-Tagung 2001: „Das MPI-P in der MPG“, Naurod, Deutschland, **2001**

C. Krüger, A. del Campo, U. Jonas, H.W. Spiess
New Surface Structures with Colloidal Particles

Jahrestagung des Materialwissenschaftlichen Forschungszentrums Mainz (MWFZ), Mainz, Deutschland, **2001**

C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas
New Surface Structures with Colloidal Particles

Gordon Conference on „Organic Thin Films“, Salve Regina, USA, **2001**

C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas
Surface Structuring by Colloid Assembly onto Patterned Silane Layers

Meeting on „Functional Nanostructures“, Mainz, Deutschland, **2001**
C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas
Surface Structuring by Colloid Assembly onto Patterned Silane Layers

Symposium on „Chemical Nanotechnology Talks II“, Frankfurt, Deutschland, **2001**
C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas
Surface Structuring by Colloid Assembly onto Patterned Silane Layers

Workshop on „Molecular Systems and Devices“, Ulm, Deutschland, **2001**
D. Boos, C. Krüger, A. del Campo, H.W. Spiess, U. Jonas
Surface Structuring by Colloid Assembly onto Patterned Silane Layers

4. Teilnahme an sonstigen wissenschaftlichen Veranstaltungen

Joint-Forum on „Optics in Nano-Scale Systems“, Mainz, Deutschland, **1999**

Workshop of the European Associated Laboratory on „Polymers in Confined Media“
(LEA), Straßburg, Frankreich, **1999**

International Symposium on „Shape Persistent Macromolecules: Chemistry, Physics, and
Devices“, Mainz, Deutschland, **2000**

Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, Deutschland, **2000**

International Meeting on „Chemical Nanotechnology“ at the ACHEMA, Frankfurt,
Deutschland, **2000**

The 9th International Conference on „Organised Molecular Films (LB 9)“, Potsdam,
Deutschland, **2000**

MPI Summer School on „Thin Films and Surfaces“, Oberwesel, Deutschland, **2000**