

**Untersuchung des Reorientierungsverhaltens und
Strukturierung dünner amphiphiler Blockcopolymerfilme
zum Aufbau von Kompositen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

Am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Lars Conrad
geboren in Wiesbaden

Juni 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	kontrollierte lebende radikalische Polymerisationen	2
1.2	Blockcopolymere	5
1.2.1	Morphologien von Blockcopolymeren	6
1.2.2	Blockcopolymermorphologien unter dem Einfluss von Oberflächen	7
1.3	Reaktionen an Oberflächen	9
1.4	Softlithographie	13
1.4.1	Mikrokontakt-Drucken	14
1.4.2	Replikatformen	15
1.4.3	Mikrotransferformen	15
1.4.4	Mikroformen in Kapillaren	16
1.4.5	Lösungsmittelunterstütztes Mikroformen	18
1.5	Aufgabenstellung	19
2	Synthese	21
2.1	Synthese von (2,2,6,6-Tetramethyl-1-1(1-phenyl-ethoxy)-piperidin) (4)	25
2.2	Synthese von 4-Octylstyrol (5)	27
2.3	Polymerisation von 4-Octylstyrol (5)	29
2.4	Darstellung von Poly(4-octylstyrol)-block-poly(4-acetoxystyrol) (7)	30
2.5	Hydrazinolyse von Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-acetoxystyrol) (7)	32
2.6	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von dünnen Filmen	35
2.6.1	Allgemeines	35
2.6.2	Kontaktwinkelmessungen	36
2.6.3	Oberflächenplasmonen Spektroskopie	37
2.7	Einfluss von Feuchtigkeit auf das Blockcopolymer (1_{13BTH})	40
2.7.1	Untersuchungen zur Quellung an Luft	41
2.7.2	Quellungsverhalten dünner Polymerfilme an Luft	42
2.7.3	Quellungsverhalten dünner Filme durch Wasser	43
2.7.4	Reorientierung von Blockcopolymerfilmen	44
2.7.5	Strukturierung der Oberfläche	45

2.8	Materialfixierung auf strukturierten Oberflächen.....	52
2.8.1	Abscheidung von Titandioxid auf strukturierten Oberflächen.....	52
2.8.2	Kupferabscheidung auf hydrophilen Bereichen der Träger.....	54
2.8.3	Veresterung strukturierter Oberflächen.....	61
2.8.4	Grafting-from Polymerisation.....	62
2.8.5	Aufbringung von Polyelektrolyten auf Oberflächen.....	71
2.8.6	Synthese von Polymerlatizes	75
2.8.7	Strukturierte Kristallisation von photonischen Kristallen.....	77
3	Untersuchungen zur Reorientierung von Blockcopolymerfilmen.....	85
3.1	Synthese von Essigsäure -2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)ethylester (20).....	86
3.2	Synthese von Poly(Styrol) (21).....	87
3.3	Synthese von Poly(Essigsäure -2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)ethylester) (22).....	88
3.4	Synthese von Poly(Styrol)-block-poly(essigsäure -2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)ethylester)	89
3.5	Eigenschaften und Kontaktwinkelmessungen des Blockcopolymeres (2).....	89
3.6	NEXAFS Messungen.....	92
3.6.1	NEXAFS-Messungen der Homopolymere.....	92
3.6.2	NEXAFS-Messungen des Blockcopolymeres (2).....	93
3.6.3	Kinetische NEXAFS-Messungen.....	94
3.7	AFM Aufnahmen zur Oberflächenreorientierung	99
3.8	Örtliche AFM-Aufnahmen zur Reorientierung	106
4	Zusammenfassung.....	111
5	Experimenteller Teil.....	115
5.1	Chemikalien.....	115
5.2	Synthesen von Monomeren und Polymerisationen	115
5.2.1	Di- <i>tert</i> -butyl-diperoxyoxalat (3)	115
5.2.2	N-(α -Methylbenzyloxy)-2,2,6,6,-tetramethyl-piperidin (4)	116
5.2.3	4-Octylstyrol (5).....	117
5.2.4	Poly(4-Octylstyrol) (6).....	119
5.2.5	Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Acetoxy)styrol (7)	120
5.2.6	Hydrazinolyse von (7) zu Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxy)styrol (1).....	120
5.2.7	Anbindung eines ATRP Initiators an eine Oberfläche	121

5.2.8	Pfropfpolymerisation von Acrylamid mittels ATRP	121
5.2.9	Pfropfpolymerisation von N-Isopropylacrylamid mittels ATRP	122
5.2.10	Abspaltung von aufpolymerisiertem Poly(N-Isopropylacrylamid) von Oberflächen	123
5.2.11	Synthese von Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester (18)	123
5.2.12	Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (19)	124
5.2.13	Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (20)	125
5.2.14	Weitere Polymerisationen	126
5.3	Allgemeine Arbeitstechniken zur Vorbereitung, Strukturierung und Reaktionen	127
5.3.1	Reinigung und Hydrophilisierung von Glassubstraten	127
5.3.2	Reinigung und Vorbereitung von Siliziumsubstraten	127
5.3.3	Schleuderbeschichtung gereinigter Substrate	127
5.3.4	Herstellung von PDMS-Stempeln	128
5.3.5	Reorientierung von Polymerfilmen	128
5.3.6	Strukturierung von Polymerfilmen	128
5.3.7	Abscheidung von Kupfer auf Oberflächen	129
5.3.8	Abscheidung von Titandioxid auf Oberflächen	129
5.3.9	Untersuchung des Quellverhaltens von Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxystyrol) (8)	130
5.3.10	Herstellung von Poly(Methyl-methacrylat)-Latizes	130
5.3.11	Strukturierte Kristallisation von Polymerlatizes durch Aufsprühen	131
5.3.12	Strukturierte Kristallisation von Polymerlatizes durch Herausziehen	131
5.4	Verwendete Geräte und Methoden zur Charakterisierung und Messung	132
5.4.1	NMR-Spektroskopie (NMR)	132
5.4.2	Infrarot-Spektroskopie (IR)	132
5.4.3	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	132
5.4.4	Differentialkalorimetrische Messungen (DSC)	133
5.4.5	Schleuderbeschichtungen	133
5.4.6	Lichtmikroskopie	133
5.4.7	entionisiertes Wasser	133
5.4.8	AFM	133
5.4.9	NEXAFS	134
5.4.10	UV-VIS Spektrometer	134
5.4.11	Kontaktwinkelmessungen	134
5.4.12	Oberflächenplasmonen Spektroskopie	135
5.4.13	Thermogravimetrie	137
6	Literatur	139

1 Einleitung

Die immer weiter voranschreitende Spezialisierung in unserer Zeit macht auch vor den für diese Aufgaben verwendeten Materialien nicht halt. So ist es heutzutage üblich neuartige Werkstoffe und Materialien mit speziellen Eigenschaften für die veränderten Ansprüche herzustellen. Eine große Rolle kommt dabei den Polymeren und Blockcopolymeren zu, die immer weitreichendere Aufgaben in unserer Welt übernehmen. Aufgrund dessen werden ihre bemerkenswerten Eigenschaften zur Selbstorganisation sowohl theoretisch als auch experimentell intensiv untersucht^{1,2,3}. Blockcopolymer sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken und finden Verwendung z.B. als thermoplastische Elastomere⁴, zur Modifizierung von Grenzflächen⁵, als Compatibilizer⁶ oder druckempfindliche Klebstoffe⁷. Des Weiteren können ihre Eigenschaften als Tenside in Lösungen zur Lösungsvermittlung⁸, Verdickung⁹ oder zur Mineralisation von Nanopartikeln¹⁰ verwendet werden. Sie werden aber auch als eigenständige Werkstoffe eingesetzt. Bekannte Beispiele sind hierbei z.B. Kunstfasern oder Plexiglas¹¹. Dieses breite Spektrum an Anwendungen erfordert eine Vielzahl an Polymeren, die speziell für die Anforderungen hergestellt werden. Dabei hängen die physikalischen Eigenschaften der Polymere nicht nur von ihrem chemischen Grundgerüst sondern auch von z. B. Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung ab. Um Kontrolle über diese wichtigen Parameter zu haben, sind kontrollierte Polymerisationsmethoden erforderlich. Die wichtigsten Polymerisationsmethoden, die eine hohe Kontrolle über die Polymereigenschaften erlauben, sind die ionischen und radikalischen Polymerisationstechniken. Dabei erlauben die ionischen Polymerisationen, wie z. B. die lebende anionische Polymerisation, eine größere Kontrolle über die Molekulargewichtsverteilung, stellen allerdings höhere Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Monomere und Lösungsmittel. Sie werden meist bei tiefen Temperaturen durchgeführt und sind hinsichtlich der funktionellen Gruppen, die im Monomer vorhanden sein können, eingeschränkt. Die Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung ist bei lebenden radikalischen Polymerisationen nicht ganz so gut. Sie sind aber aus prozesstechnischer Sicht weitaus einfacher zu handhaben. Da die Kontrolle über die Polymereigenschaften bei den kontrollierten radikalischen Polymerisationen meist ausreichend ist, werden diese fast ausschließlich kommerziell genutzt.

1.1 kontrollierte lebende radikalische Polymerisationen

Als „lebende“ Polymerisationsmethoden bezeichnet man solche mit denen enge Molekulargewichtsverteilungen¹² möglich sind und die jederzeit durch Zugabe weiteren Monomers fortgeführt werden können, ohne dass die Uneinheitlichkeit der Polymermoleküle stark ansteigt. Dabei entsprechen die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere nicht mehr, wie bei anderen Polymerisationen sonst üblich, einer Schulz-Flory Verteilung, sondern folgen einer Poisson Verteilung. Um niedrige Polydispersitäten zu erhalten, muss die Initiierung gegenüber dem Kettenwachstum schnell sein und Neben- und Terminierungsreaktionen müssen fast vollständig zurück gedrängt werden. Die schnelle Initiierung in Kombination mit fehlenden Terminierungsreaktionen haben zur Folge, dass der erzielte Polymerisationsgrad direkt durch das Verhältnis aus Monomer und Initiator bestimmt wird.

Bei Polymerisationen die über einen ionischen Mechanismus ablaufen, sind aufgrund der Coulomb'schen Wechselwirkung zwischen zwei wachsenden gleichgeladenen Kettenenden, Terminierungsreaktionen, wie die Rekombination oder Disproportionierung, nicht möglich. Allerdings müssen hierbei alle Fremdmoleküle wie z. B. Wasser und Sauerstoff aus der Reaktionslösung entfernt werden, die sonst Nebenreaktionen ermöglichen und somit die Polymerisation unterbrechen würden.

Polymerisationen, die auf einem radikalischen Mechanismus basieren, sind bei der Wahl der Reaktionsbedingungen toleranter und deshalb auch mit geringerem experimentellem Aufwand durchführbar. Im Gegensatz zu der ionischen Polymerisation, die aufgrund von Coulombwechselwirkung keine Möglichkeit zum Kettenabbruch besitzt, ist bei Radikalreaktionen eine Terminierung durch Disproportionierung oder Rekombination möglich. Diese Abbruch Reaktionen können zurückgedrängt werden, indem man den Radikalen der wachsenden Ketten einen Partner zur Rekombination anbietet, der diese in eine „schlafende Spezies“ überführt. Dieses schlafende Radikal kann wieder in die beiden Fragmente, aus denen es gebildet wurde, zerfallen und so die Polymerisation fortführen. Dadurch kommt es bei der Reaktion soweit zur Absenkung der freien Radikalkonzentration, dass eine Terminierung wie Rekombination oder Disproportionierung, an denen zwei Radikale beteiligt sind, unwahrscheinlich wird. Die niedrige Radikalkonzentration hat aber auch eine geringere

Reaktionsgeschwindigkeit der stattfindenden Polymerisation zur Folge, sodass Reaktionszeiten von mehreren Tagen notwendig werden können.

Durch den lebenden Charakter der radikalischen und anionischen Polymerisationen ist der Aufbau von Blockcopolymeren möglich. Hierzu wird bei den ionischen Polymerisationen ohne vorherige Aufarbeitung nach der ersten Reaktion ein zweites Monomer zugegeben. Bei den lebenden radikalischen Polymerisationen kann vor der Zugabe des zweiten Monomers das Homopolymer aufgearbeitet werden. Dieses Homopolymer besitzt am Kettenende noch das schlafende Radikal und dient als Makroinitiator für das zweite Monomer.

Die lebende radikalische Polymerisation kann in drei weitere Verfahren eingeteilt werden: die Nitroxid vermittelte Polymerisation¹³, die „atom-transfer-radikal-polymerisation“ (ATRP)^{14,15} und die „reversible-addition-fragmentation-chain-transfer“ (RAFT)^{16,17}. Welcher der genannten Polymerisationsmethoden verwendet wird, hängt meist von der Art des zu polymerisierenden Monomers ab.

Bei der Nitroxid vermittelten Polymerisation wird die schlafende Spezies des Radikals meist aus der Rekombination des wachsenden Kettenendes mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxid (TEMPO) gebildet. Die stark dominante Bildung von Rekombinationsprodukten aus transientem und persistentem Radikal beruht auf dem so genannten „persistent radical effect“ (PRE)¹⁸. Nachteile der Polymerisation mit TEMPO sind, neben der Beschränktheit auf Styrolmonomere, die mit 125°C recht hohe Polymerisationstemperatur (E_a für die Dissoziation TEMPO-Polystyrylrest = 124 kJ/mol)¹⁹. Um eine größere Bandbreite an Styrolderivaten zu polymerisieren, sind weitere Nitroxide synthetisiert worden^{20,21,22} (Abbildung (1)).

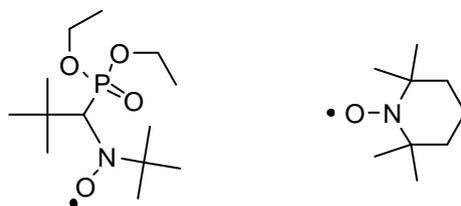


Abbildung (1) Beispiele für in der Nitroxid vermittelte Polymerisation verwendeten persistenten Radikalen:
Links: 1-(*tert*-Butyl-nitroxid)-2,2-dimethyl-propyl-phosphorsäurediethylester
Rechts: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxid (TEMPO)

Das Nitroxid kann bei den Polymerisationen entweder zugesetzt werden oder direkt im Initiator selbst enthalten sein, wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten Initiator (Abbildung (2)).

Die schlafende Spezies in der ATRP-Polymerisation wird durch ein Alkylhalogenid gebildet. Aus diesem Molekül wird das propagierende Kettenende durch einen reversiblen Elektronenübertrag vom verwendeten Metallkatalysator (meist Kupfer(I)bromid) zum Alkylhalogenid in einer Redoxreaktion gebildet.

Bei der RAFT-Methode wird einer radikalischen Polymerisation ein Dithioester als sogenanntes RAFT-Agens zugesetzt. Nachteil dieser Methode ist, dass durch den Dithioester die Produkte gefärbt sind und sich durch einen charakteristischen Geruch auszeichnen.

Die entscheidenden Unterschiede der oben genannten Polymerisationstechniken lassen sich in den mit ihr polymerisierbaren Monomeren feststellen. Die Nitroxid vermittelte Polymerisation ist auf Styrolmonomere und dazu verwandte Monomere beschränkt, hat aber gegenüber der ATRP-Technik den Vorteil, dass kein Metallsalzkatalysatorkomplex zugesetzt werden muss, der bei der Aufreinigung der Polymere Probleme verursachen kann. Außerdem ist diese Art der Polymerisation gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen, die in Verbindung mit dem in der ATRP benutzten Metallsalzkomplexen unverträglich sein können, unempfindlich. Die Polymerisation mittels ATRP hingegen kann sowohl mit Styrolderivaten, als auch Acrylaten, Acrylamiden, Methacrylaten und Acrylnitrilen durchgeführt werden.

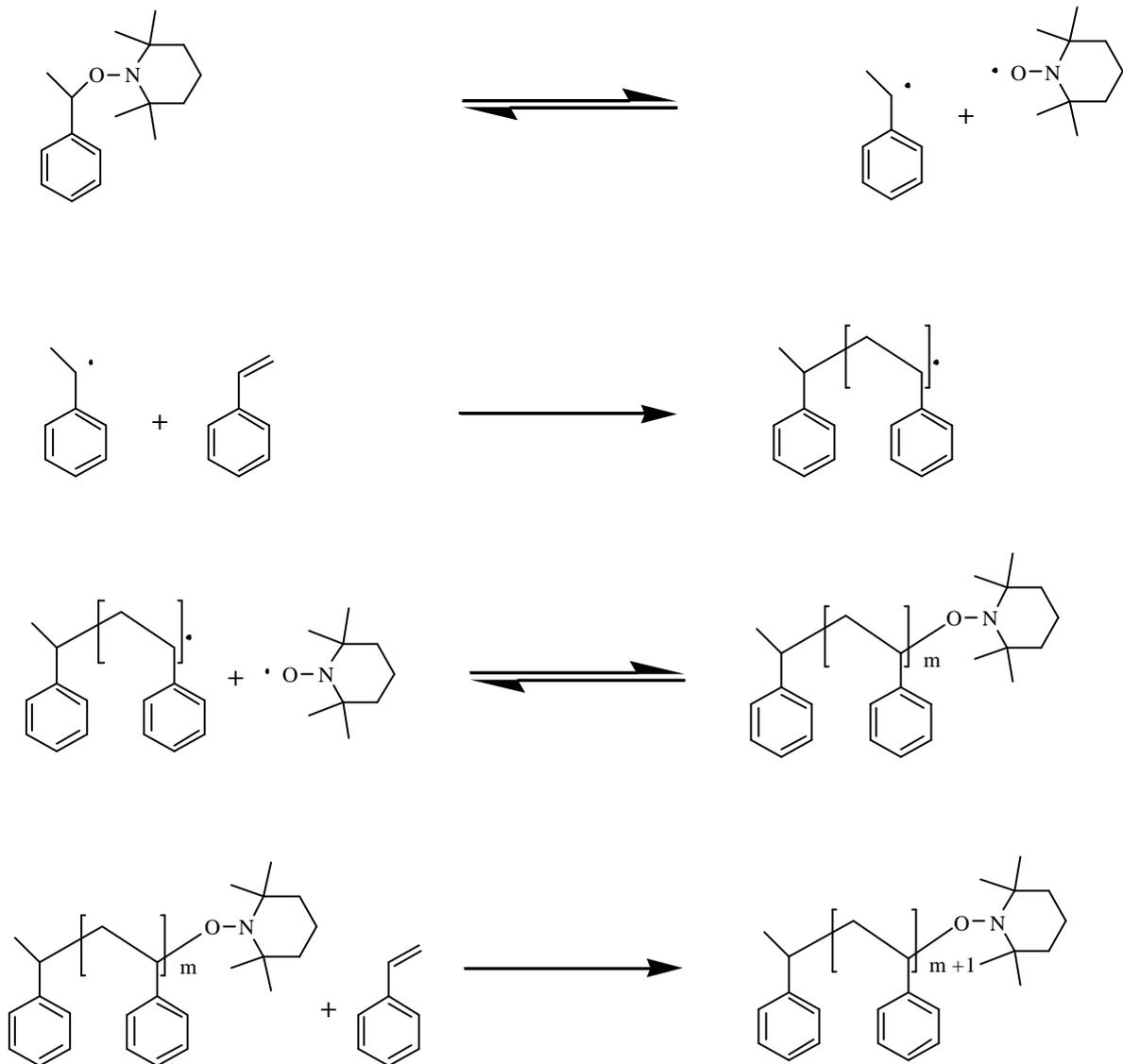


Abbildung (2) Mechanismus der Nitroxid vermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisation

1.2 Blockcopolymere

Nachdem die speziellen Polymerisationstechniken, die zum Blockcopolymeraufbau verwendet werden können besprochen wurden, interessieren natürlich die Eigenschaften und Eigenheiten dieser speziellen Polymerart. Blockcopolymere sind aus Ketten verschiedener Polymere aufgebaut, die chemisch durch eine Bindung miteinander verbunden sind. Man kann sie also mit

Mischungen von zwei oder mehr Homopolymeren vergleichen. Dabei gelten für die Mischbarkeit von Polymeren grundsätzlich die gleichen Bedingungen wie für Mischungen kleiner Moleküle. So ist als Voraussetzung für den Mischungsvorgang zu nennen, dass bei diesem Prozess die freie Enthalpie G_{mix} abnehmen muss. Dabei ist die Freie Enthalpie durch die Summe der enthalpischen und entropischen Beiträge des Mischungsprozesses gegeben:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0$$

Mischungsenthalpien zwischen verschiedenen Polymeren sind meist positiv und werden durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen einzelner Moleküle und Molekülfragmente bestimmt. Da sich diese chemischen Wechselwirkungen im Laufe einer Polymerisation kaum ändern, kann dieser Parameter unabhängig von der Größe des gebildeten Polymers als konstant angesehen werden. Im Gegensatz dazu nimmt die Entropie während der Polymerisation stark ab, da sich durch den Polymerkettenaufbau die Anzahl der Moleküle vermindert. Dadurch ist die Bedingung für die Mischbarkeit der Polymere nicht mehr erfüllt und das System entmischt sich. Im Fall von Blockcopolymeren ist diese Entmischung aufgrund der bestehenden chemischen Bindung zwischen den beiden Polymeren auf kleine Bereiche mit Abmessungen im Bereich der Kettenlängen beschränkt und es wird das Phänomen der Mikrophasenseparation beobachtet. Dabei kommt es zur Domänenbildung durch Aggregation chemisch gleicher Ketten des Polymers.

1.2.1 Morphologien von Blockcopolymeren

Durch die Nichtmischbarkeit der Polymerblöcke kommt es zur Bildung verschiedener Morphologien, die durch die Art der Polymere und das Volumenverhältnis der beteiligten Polymerblöcke bestimmt werden. Bei Blockcopolymeren mit stark unterschiedlichem Volumenanteil der einzelnen Blöcke kommt es zur Bildung sphärischer Strukturen des im geringeren Verhältnis enthaltenen Polymers in einer Matrix des anderen²³. Die räumliche Lage der sphärischen Strukturen zueinander wird meist durch ein kubisch flächenzentriertes oder ein kubisch innenzentriertes Gitter in der Matrix bestimmt. Solche regelmäßigen Strukturen innerhalb des Polymers werden als Supergitter bezeichnet. Wird nun das Blocklängenverhältnis

und somit der Volumenteil der Blöcke systematisch verändert, treten eine ganze Reihe unterschiedlicher Morphologien auf. So bilden sich bei zunehmendem Volumenanteil erst, wie zuvor schon erwähnt, sphärische, dann zylindrische und bei nahezu gleichem Volumenanteil lamellare Strukturen aus. Des Weiteren sind aber auch kompliziertere, wie z. B. die hexagonal perforierte Schichtstruktur oder die bikontinuierliche kubische Struktur „la3d/gyroid“, bekannt. (Abbildung (3))

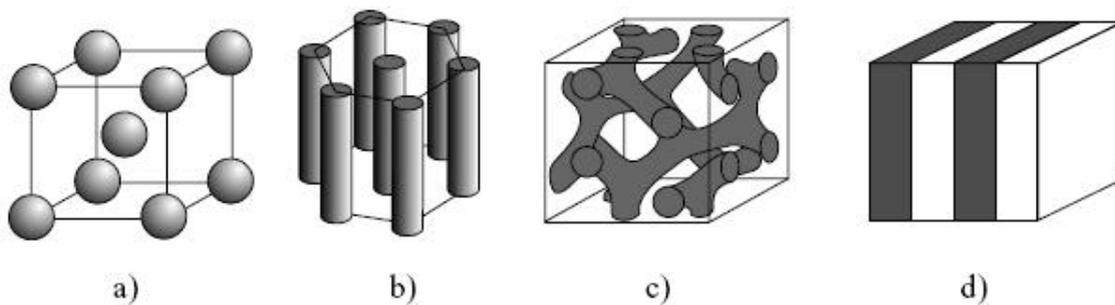


Abbildung (3) Schematische Darstellung der Morphologieabfolge in Abhängigkeit des Volumenanteils:

- a) Kugelmorphologie
- b) hexagonal gepackte Zylinder
- c) doppelt gyroide Struktur
- d) lamellare Struktur

1.2.2 Blockcopolymermorphologien unter dem Einfluss von Oberflächen²⁴

Bei der Betrachtung von Blockcopolymeren haben neben der Art der verwendeten Polymere und dem Volumenverhältnis der Blöcke zueinander auch Grenzflächen zur Umgebung einen entscheidenden Einfluss auf die sich ausbildenden Morphologien. Dabei wird der Einfluss der Grenzflächen mit steigender Entfernung von diesen immer geringer, sodass sich schließlich die im Kapitel vorher erwähnten Morphologien im Inneren des Blockcopolymer ausbilden können. Der Einfluss der Oberflächen kommt durch die unterschiedlichen Grenzflächenenergien der einzelnen Blöcke zu dem das Blockcopolymer umgebende Medium zustande. Dadurch wird das Polymer mit der niedrigsten Grenzflächenenergie zum angrenzenden Medium an der Grenzfläche angereichert²⁵ und bildet eine dünne Oberflächenlamelle aus. Der Einfluss auf die Morphologie bleibt aber nicht nur auf die unmittelbare Oberfläche beschränkt, sondern wird in grenzflächenentfernte Bereiche übertragen. Betrachtet man nun dünne Filme eines

Blockcopolymeren, haben beide Grenzflächen Einfluss auf die Morphologie im Innern des Filmes und können diese sogar vollständig bestimmen. (Abbildung (4))

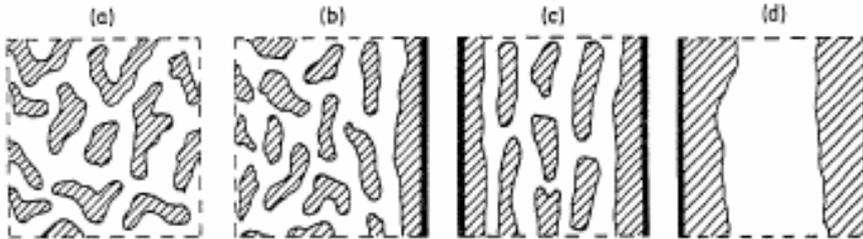


Abbildung (4) Mikrodomänenmorphologien in der Schmelze eines symmetrischen Diblockcopolymeren unter dem Einfluss von Oberflächen. (a) Zufällige Anordnung im Bulk (b) Situation in der Nähe einer Oberfläche (c) unter dem Einfluss zweier Oberflächen, die beide die gleiche Phase bevorzugen (d) gleiche Situation wie (c) nur wird die Größe der Mikrodomänen durch die Filmdicke bestimmt, die die gleiche Größe wie die Filmdicke haben

Genauere Untersuchungen der gebildeten Lamellen eines A-B Blockcopolymeren zeigen, dass die Schichten an den Grenzflächen genau die Hälfte der Dicke der Schichten im Polymerfilm aufweisen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich die gleichen Teile einer Blockcopolymerenschicht im Filminnern zusammenlagern und somit jede Lamelle eigentlich die Summe aus zwei Blockcopolymerenschichten ist.

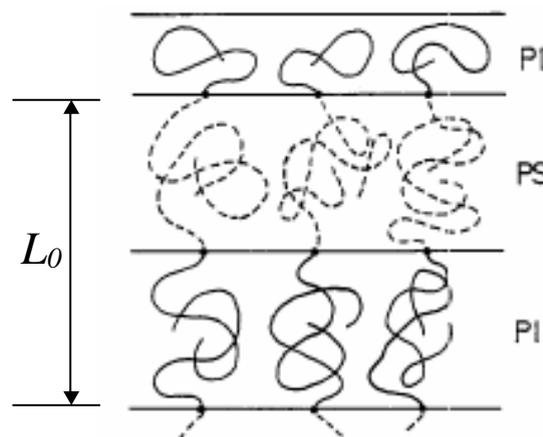


Abbildung (5) Schematische Darstellung eines PI-PS-Blockcopolymeren in der Nähe einer Oberfläche²⁶

Dieser geordnete Aufbau ermöglicht es, bei vollständig geordneten Filmen, direkt aus der Anzahl der Lamellen die Dicke des Filmes zu berechnen²⁷. Für den Fall, dass beide Grenzflächen im Polymerfilm von dem gleichen Block des Polymers gebildet werden gilt:

$$H_{\text{film}} = nL_0$$

Bei verschiedenen Blöcken an den Grenzflächen gilt (Abbildung (5))²⁸:

$$H_{\text{film}} = (n+1/2)L_0$$

Entspricht die Polymermenge im Film nicht der Menge, die zur Ausbildung der Lamellen benötigt wird, wird überschüssiges Material zum Aufbau unvollständiger Lamellen im Innern des Polymerfilms genutzt, wodurch es auf der Oberfläche des Blockcopolymerfilms zur Bildung von Inseln, Löcher oder sogenannte „spinodale Strukturen“²⁹ kommt, die ein Vielfaches der Lamellendicke besitzen. Der Anteil der Inseln bzw. Löcher an der Filmoberfläche wird dabei bei gegebener Masse des Polymerfilms durch die Filmdicke direkt bestimmt^{30,31}. Diese Defektstrukturbildung ist bei Blockcopolymeren, die sich zwischen zwei harten Substraten wie z.B. Siliziumwafer befinden, nicht möglich. Stattdessen wird der Materialüberschuss durch Änderung der Konformation der Polymerknäuel und somit die Gleichgewichtsdicke L_0 der Lamellen ausgeglichen^{32,27}.

Die geordneten, periodischen Strukturen in einem Größenbereich von 5nm bis 50nm, die durch die Selbstorganisation der Morphologien in dünnen Blockcopolymerfilmen entstehen werden häufig als Template in der Nanotechnologie³³ verwendet. Beispiele hierfür sind die Herstellung von Quantenpunkten^{34,35}, Nanodrähten^{36,37}, Nanoporen³⁸, magnetischen Speichermedien³⁹ und Siliziumkondensatoren²⁴.

1.3 Reaktionen an Oberflächen

Der Modifizierung von Oberflächen kommt heutzutage immer größere Bedeutung zu. Dabei kann es sich um einen Schutz für das darunterliegende Material in Form eines Anstriches oder einer

gezielten Veränderung der Oberflächeneigenschaften handeln, durch die eine bestimmte Funktionalität erzeugt wird. Diese funktionellen Oberflächen werden häufig zum Aufbringen von z.B. halbleitenden⁴⁰, mesoporösen⁴¹ und leitfähigen^{42,43} Materialien, Polymerbürsten^{44,45} oder Ähnlichem genutzt. Zur Fixierung dieser Materialien sind prinzipiell zwei Ansätze möglich. Zum einen kann das Material in Form von größeren schon vorgefertigten Aggregaten auf die Oberfläche aufgebracht und auf dieser durch Physisorption fixiert werden, oder das Material wird in einer chemischen Reaktion direkt an die Oberfläche gebunden. Bei der Physisorption kommt dem Prozess des Aufschleuderns (engl. spin-coating) technisch die größte Bedeutung zu. Dabei wird eine Polymerlösung auf ein rotierendes Substrat gebracht und es kommt zur Ausbildung eines dünnen Polymerfilms⁴⁶. Weitere verwendete Prozesse zur Film Erzeugung sind das Eintauchen des Substrates in eine Polymerlösung bzw. das Aufsprühen der Polymerlösung auf das Substrat. In allen Fällen sind Schichtdicken von 10nm bis 1mm zugänglich, allerdings ist eine Kontrolle der Schichtdicke nur schwer möglich. Durch Wiederholen der vorgestellten Prozesse ist der Aufbau von geordneten Multischichten möglich. Zum Aufbau von Multischichten die eine sehr viel höhere Ordnung besitzen kann der Schichtaufbau durch Langmuir-Blodgett-Techniken erfolgen. Er ist allerdings auf amphiphile Moleküle beschränkt und erfordert einen erhöhten technischen Aufwand. Einfacher ist ein von Decher^{47,48} entwickeltes Verfahren, bei dem geladene Polyelektrolyte auf eine geladene Oberfläche aufgebracht werden können. Dazu wird das geladene Substrat alternierend in Polyelektrolytlösungen eingetaucht, wodurch es zum Aufbau eines Multischichtsystems mit definierten Schichtdicken kommt. Eine weitere Methode zum Aufbau dünner Polymerfilme besteht darin, das Polymer direkt aus einer Lösung auf eine Oberfläche zur Adsorption zu bringen. Entscheidend dazu ist die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Polymer, die die Wechselwirkungen Lösungsmittel Polymer übertreffen muss. Im Allgemeinen erfolgt die Adsorption der Polymerketten nur teilweise, sodass eine Unterscheidung der Kettensegmente im Polymer zwischen adsorbierten, sogenannten train Segmenten, und nicht adsorbierten Teilen, sogenannten loop oder tail Segmenten, möglich ist⁴⁹.

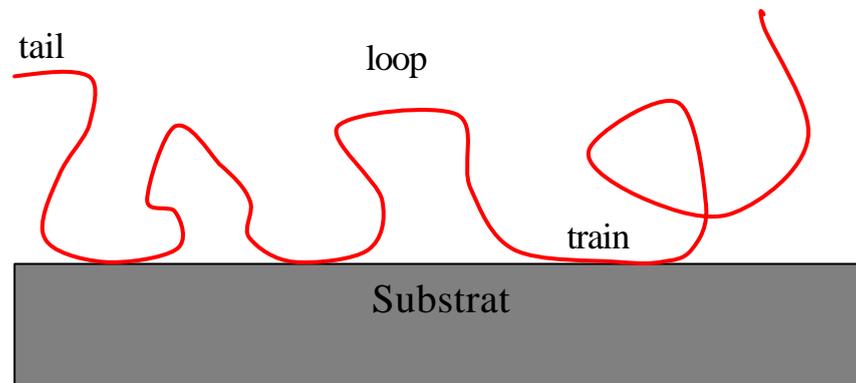


Abbildung (6) Schematische Darstellung einer physisorbierten Polymerkette auf einem Substrat

Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymer, besitzen Filme, die durch Physisorption auf der Oberfläche fixiert sind, gewisse Stabilitätsprobleme. Diese können behoben werden, indem man die Polymere durch kovalente Bindungen an der Oberfläche fixiert. Dazu gibt es prinzipiell zwei Ansatzmöglichkeiten. Im Fall der Anbindung von Polymeren an die Oberfläche, bei der eine polymeranaloge Umsetzung verwendet wird, spricht man von einer grafting to Technik⁵⁰. Wenn das Polymer hingegen direkt durch Polymerisation an der Oberfläche erzeugt wird, spricht man von einer grafting from Technik^{51,52}. Der größte Nachteil der grafting to Technik besteht in der schlechten Ausnutzung der, meist vorher speziell erzeugten, Oberflächenfunktionalitäten und der daraus resultierenden geringen Dichte des aufgebracht Polymers. Auch kann mangelnde Kontrolle über die Fixierung des Polymers an der Oberfläche ein Problem darstellen. Als Vorteil ist zu nennen, dass das Polymer im Allgemeinen durch übliche Polymerisationstechniken leicht in größeren Mengen zugänglich und dementsprechend einfach zu charakterisieren ist. Dadurch sind die Eigenschaften des an der Oberfläche fixierten Polymers bekannt.

Die zweite Variante um Polymere auf eine Oberfläche aufzubringen, besteht darin die Oberfläche mit einem geeigneten Initiator zu modifizieren und das Polymer dann von diesem Initiator weg zu polymerisieren^{53,54,55}. Dies stellt an die Oberfläche erhöhte Anforderungen und das erzeugte Material ist mit herkömmlichen Charakterisierungsmethoden wie z. B. IR-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie oder GPC nur schwer zu untersuchen. Dies ist hauptsächlich die Folge der geringen Substanzmenge die an die Oberfläche gebunden ist, die selbst nach Isolierung des aufgebracht Materials eine Analyse nicht ermöglicht. Die Belegungsdichte einer auf dieser Art

modifizierten Oberfläche ist allerdings viel besser kontrollierbar und höher als bei der grafting to Methode. Die Wahl der Polymerisationsmethode für grafting from modifizierte Oberflächen fällt meist auf lebende radikalische Methoden wie die ATRP oder die nitroxidvermittelte radikalische Polymerisation. Durch den Einsatz dieser Polymerisationsmethoden wird der ungewollte Anteil an Polymerisation in Lösung vermindert. Auf diese Weise werden hauptsächlich Styrole bzw. Acrylate und deren Derivate von einer Oberfläche wegpolymerisiert. Dazu muss der Initiator aber erst einmal an der Oberfläche fixiert werden. Je nach Oberfläche werden hierfür verschiedene Techniken genutzt. Für Silizium und Glasoberflächen wird meist die Chlorsilylierung verwendet⁵⁶, wohingegen bei Goldoberflächen Sulfidanker Verwendung finden. Aufgrund der Anbindung des Polymers an ein Substrat ist das Entfernen von Verunreinigungen, wie des bei der ATRP verwendeten Metallsalzkomplexes, einfacher als bei Polymerisationen in Lösungen. Neben der Fixierung von Polymeren an Oberflächen sind noch andere Oberflächenmodifizierungen bekannt. Es ist z. B. möglich, Metalle oder Metalloxide auf hydrophile Oberflächen zu fixieren. So kann z. B. Titanoxid⁵⁷ oder Zinkoxid⁵⁸ mittels Hydrolyse in einer Sol-Gel-Reaktion auf ein Substrat aufgebracht werden.

Eine Abscheidung von elementaren Metallen auf hydrophilen Bereichen von Oberflächen ist ebenso möglich. Eine besondere Bedeutung kommt hier der Abscheidung von Metallen aus Lösungen durch chemische Reaktionen zu, die als „electroless deposition“ bekannt ist. Diese Methode ist z. B. zur Aufbringung von Kupfer^{59,60}, Nickel^{61,62}, Silber⁶³ oder Gold geeignet. Dabei geht der eigentlichen Abscheidung des Metalls immer eine Aufbringung eines Katalysators voraus, der für die spätere Metallabscheidung nötig ist. Als Katalysator dient in den meisten Fällen Palladium, welches mit verschiedenen Methoden auf eine Oberfläche aufgebracht werden kann. So kann z. B. ein Palladium(II)-Komplex durch Mikrokontakt-Drucken auf Oberflächen, wie z. B. Polymere, Titan oder Gold, aufgebracht werden⁶⁴. Zur strukturierten Aufbringung des Metalls kann auch ein mikrophasensepariertes Blockcopolymer verwendet werden⁶⁵, welches in eine Suspension mit Tetraoctylammonium passivierten Palladium-Kolloiden gegeben wird. Die Palladium-Kolloide lagern sich dabei selektiv an die Polystyroloberfläche an und dienen später als Katalysator. Auch kann eine Polymeroberfläche durch Plasmabehandlung funktionalisiert werden und auf diese Weise eine Anlagerung des Katalysators erreicht werden.

Allen Metallisierungsverfahren nach einem „electroless deposition“ Prozess ist gemein, dass ein spezielles Metallisierungsbad, bestehend aus einer Salzlösung des abzuscheidenden Metalls und einem Reduktionsmittel wie z. B. Formaldehyd, Hypophosphit oder Hydrazin, verwendet wird.

Dabei hängt die Metallabscheidung entscheidend von den Zusammensetzungen der Lösungen und der abzuscheidenden Metalle ab. So reichen in einigen Fällen Sekunden bei Raumtemperatur, wohingegen bei anderen längere Zeit zur Metallabscheidung erhitzt werden muss.

Auch bei der Metallabscheidung auf Oberflächen ist ein „top down“ Ansatz, wie es die „grafting to“ Polymerisation darstellt, möglich. So kann die Abscheidung vorgefertigter Aggregate zum Mono⁶⁶ oder Multischicht Aufbau von Goldoberflächen genutzt werden. Zum Multischichtaufbau werden bifunktionelle Verbindungsmoleküle und Gold-Kolloide^{67, 68} im Wechsel wiederholt aufgebracht und so die Kolloide schichtweise auf der Oberfläche fixiert.

1.4 Softlithographie⁶⁹

Unter dem Oberbegriff der Softlithographie werden Methoden zusammengefasst, bei denen ein Strukturübertrag durch weiche Stempel auf ein Substrat erreicht wird. Dazu können Stempel auf Basis von Polyurethanen, Polyimiden oder vernetzten Novolacken verwendet werden. Meistens wird allerdings das Elastomer Poly(Dimethylsiloxan) (PDMS) verwendet. Dieses besitzt gegenüber den bisher genannten Materialien einige Vorteile. So ist PDMS z. B. chemisch inert, besitzt eine geringe Oberflächenenergie ($21,6 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$) und ist bis ca. 300nm optisch transparent. Ein weiteres Kriterium für die Verwendung von PDMS ist die Haltbarkeit der daraus hergestellten Stempels die es erlaubt Strukturen immer wieder mit dem gleichen Stempel ohne Wertverlust zu übertragen. Außerdem können die Oberflächeneigenschaften des Materials durch Plasmabehandlungen geändert werden^{70,71}.

Durch den Einsatz von Elastomeren eignen sich softlithographische Techniken, im Gegensatz zu z. B. photolithographischen Verfahren, zum Strukturübertrag auf gekrümmte oder unebene Substrate. Dabei sind für den Strukturübertrag van der Waals Kräfte verantwortlich mit denen es möglich ist Strukturen im Größenbereich von 30nm bis 500µm zu übertragen. Softlithographische Techniken eignen sich aufgrund ihres niedrigen apparativen Aufwandes, geringer Kosten und schneller Reproduzierbarkeit ausgezeichnet zur Herstellung von Strukturen im nm und µm Bereich, die nur schwer durch Photolithographische Methoden darstellbar sind. Die Eigenschaften des verwendeten Stempelmateriale ermöglichen zwar ein weites

Anwendungsspektrum der Softlithographie, führen aber in einigen Spezialbereichen auch zu Nachteilen, die die Einsatzmöglichkeiten dieser Technik einschränken. So kann die Elastizität des verwendeten Stempelmaterials aufgrund der auf sie einwirkenden Kräfte wie z. B. Gravitation, Adhäsion oder Kapillarkräfte zu ungewollten Defekten durch Verbiegen der Strukturen, Einsinken der Hohlräume zwischen den Stegen oder Schrumpfen des Stempelmaterials führen. Die bei der Softlithographie am häufigsten angewandten Techniken sind:

- 1) Mikrokontakt-Drucken (microcontact printing, μ CP)
- 2) Replikatformen (replica molding, REM)
- 3) Mikrotransferformen (microtransfer molding, μ TM)
- 4) Mikroformen in Kapillaren (micromolding in capillaries, MIMIC)
- 5) Lösungsmittelunterstütztes Mikroformen (solvent-assisted micromolding, SAMIM)

1.4.1 Mikrokontakt-Drucken

Die unter den softlithographischen Techniken am weitesten verbreitete ist das Mikrokontakt-Drucken⁷², das mit den im Alltag verwendeten Stempeltechniken verwandt ist. Dabei wird ein Stempel, welcher die zu übertragenden Strukturen trägt, mit dem zu übertragenden Stoff, der sogenannten Tinte, benetzt und anschließend auf die zu modifizierende Oberfläche aufgebracht. Dabei kommt es, wenn die Tinte besser auf dem Substrat haftet als auf dem Stempel, zum Übertrag der gewünschten Strukturen auf das Substrat⁷³. Für diesen Prozess ist somit die niedrige Grenzflächenenergie des meist verwendeten PDMS vorteilhaft. Zu den am häufigsten verwendeten Systemen zählt der Aufbau von selbstorganisierenden Monoschichten (self assembled monolayers, SAM). So können durch die Kombination eines Alkanthiols als Tinte und Gold als Substrat SAM-Strukturen auf das Gold übertragen werden. Eine derart strukturierte Oberfläche ist durch die Variationsmöglichkeiten des Alkanthiols in vielfältiger Weise einsetzbar. So kann auf diese Weise ein ATRP-Initiator auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend zur grafting from Polymerisation von z. B. Poly(Methylmethacrylat) genutzt werden. Die so verstärkte Monoschicht kann als selektive Schutzschicht beim Ätzen des Goldfilms dienen⁷⁴. Eine andere Art mit Hilfe von Mikrokontakt-Drucken Polymerschichten auf Oberflächen zu fixieren kann z. B. durch polymeranaloge Reaktionen erreicht werden. So hat

Whitesides durch Aufbringen von 16-Mercaptohexadodecansäure auf eine Goldoberfläche ein Poly(Ethylen)imin durch polymeranaloge Reaktion mit der Säure auf der Oberfläche verankert⁷⁵. Neben den bisher gezeigten Beispielen, die zur Materialaufbringung auf eine Oberfläche verwendet werden, ist es aber auch möglich z. B. Ladungen gezielt auf eine Oberfläche zu bringen⁷⁶. Dazu wird ein mit einem Poly(Methylmethacrylat) Film beschichteter Siliziumträger als Substrat verwendet, der mit einem goldbeschichteten PDMS-Stempel in Kontakt gebracht wird. Durch Anlegen einer Spannung an diesen Aufbau können Elektronen in das Polymer übertragen werden. Die auf diese Weise erzeugten Ladungen sind über Monate mit nur geringem Potenzialverlust stabil. Neben den bisher gezeigten Verfahren zur kovalenten Anbindung von Polymeren sind aber auch Prozesse mit der Technik des Mikrokontakt-Druckens möglich, die auf Adsorption beruhen. So können durch Aufdrucken von Octadekyltrichlorsilan auf eine Glasoberfläche hydrophobe Bereiche hergestellt werden, auf denen selektiv Polyanilin abgeschieden werden kann⁷⁷. Die hier genannten Beispiele zeigen die Vielfältigkeit an verwendbaren Substraten und Strukturierungsmöglichkeiten, die mit herkömmlichen Techniken wie z. B. der Photolithographie nicht zugänglich sind.

1.4.2 Replikatformen

Bei der Strukturzeugung durch Replikatformen⁷⁸ wird ein PDMS-Stempel als Gussvorlage für z. B. Polymere genutzt, die anschließend in der Form ausgehärtet werden. Dieser Prozess ist die Umkehrung der Stempelherstellung, bei der ein Abguss eines Masters, der meist aus beschichtetem Silizium besteht, erzeugt wird. Aufgrund der elastischen Eigenschaften des PDMS können die entstandenen Strukturen leicht aus dem Stempel gelöst werden. Des Weiteren ist eine Manipulation der Größe und Gestalt der Strukturen durch mechanische Deformation des Stempels möglich.

1.4.3 Mikrotransferformen

Der Strukturübertrag auf ein Substrat wird beim Mikrotransferformen dadurch erreicht, dass die Strukturen des Stempels vollständig mit z. B. einem Monomer gefüllt werden und im Anschluss

daran überschüssiges Material durch Wegblasen mit einem Stickstoffstrom oder Abziehen der Oberfläche mit einem PDMS-Block entfernt wird. Der so behandelte Stempel wird auf das zu strukturierende Substrat aufgebracht und das Monomer durch Strahlung oder Wärme ausgehärtet. Nach dem Abnehmen des Stempels bleiben die Strukturen auf dem Substrat zurück. Vorteile dieser Form der Strukturzeugung liegen darin sowohl 2 als auch 3 dimensionale Strukturen erzeugen zu können, die untereinander keinen Kontakt haben müssen. Allerdings bleibt zwischen den erzeugten Strukturen immer ein dünner Polymerfilm zurück, der aus Material besteht, welches durch den Stickstoffstrom bzw. PDMS-Block nach dem Füllen der Strukturen nicht vollständig entfernt werden konnte. Dies führt dazu, dass die auf diese Weise erzeugten Strukturen nicht als Masken für nasschemisch durchgeführtes Ätzen genutzt werden können.

1.4.4 Mikroformen in Kapillaren

Beim Mikroformen in Kapillaren⁷⁹ werden die beim Aufsetzen eines Stempels auf ein Substrat entstehenden Kanäle mit einem niedrigviskosen Monomer oder einer Monomerlösungen gefüllt. Dabei spielen die durch die kleinen Strukturen hervorgerufenen Kapillarkräfte eine entscheidende Rolle zum Befüllen der Kanäle. Im Anschluss an das Befüllen der Kanäle wird die eingebrachte Substanz ausgehärtet und auf diese Weise kann man, anders als beim Mikrotransferformen, Strukturen ohne Materialbrücken herstellen. Werden Monomerlösungen zur Strukturzeugung verwendet, wird das verwendete Lösungsmittel vor dem Aushärten erst verdampft, wobei das Lösungsmittel durch Diffusion durch den Stempel entweicht. Es muss bei dieser Strukturierungsmethode auf einige Besonderheiten geachtet werden. So können auf diese Weise keine isolierten Strukturen erstellt werden, da zum Befüllen der Strukturen ein verbundenes Kanalnetzwerk benötigt wird. Allerdings kann durch PDMS Diffusion von eingeschlossener Luft erfolgen, sodass auch kurze geschlossene Kanäle befüllt werden können. Des Weiteren dürfen für Monomerlösungen keine Lösungsmittel verwendet werden, die das verwendete Stempelmaterial Angreifen oder Quellen. Im Fall eines PDMS-Stempels sind somit Lösungsmittel wie z. B. Toluol oder THF ungeeignet. Auch ist mit dieser Methode, die ein geschlossenes Kanalnetzwerk benötigt, eine Strukturierung eines schon strukturierten Materials, wofür sich die anderen bisher genannten Techniken durchaus eignen, unmöglich. Die Füllgeschwindigkeit im Kanalnetzwerk hängt stark von der Größe der Kanäle, der Länge des Kanalnetzwerkes, der Viskosität der

verwendeten Flüssigkeit und der Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Stempelmaterial ab. So ist das Befüllen kleiner Stempel (ca. 1cm^2) in kurzer Zeit möglich. Jedoch nimmt die Zeit zum Füllen der Strukturen mit zunehmender Größe des Stempels immer mehr Zeit in Anspruch. Im Gegensatz dazu nimmt die Zeit zum Befüllen des Stempels mit zunehmender Kapillargröße stark ab. Die Füllgeschwindigkeit der Kapillaren wird durch die Oberflächenspannung γ , die Viskosität der Flüssigkeit η , den Radius der Kapillaren R und die Länge des zu befüllenden Kapillarabschnitts bestimmt und lässt sich mit folgender Formel beschreiben:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{Rg_{LV} \cos \theta}{4\eta z} = \frac{R(g_{SV} - g_{SL})}{4\eta z}$$

Dabei hängt das Aussehen der fortschreitenden Laufmittelfront stark von den Grenzflächenenergien ab⁸⁰. Im allgemeinen Fall von rechteckigen Kapillaren läuft die Flüssigkeit in den Ecken der Strukturen am schnellsten und eilt somit der eigentlichen Flüssigkeitsfront voraus. Bei Flüssigkeiten, die einen geringen Kontaktwinkel haben und die Oberflächen somit gut benetzen ist der erwähnte Effekt am größten und kann am besten mit einem gleitenden Film beschrieben werden (Abbildung (7) a+b). Bei mittlerem Benetzungsvermögen weißt der Film Kanten auf und kann als gleitender Film mit Schultern beschrieben werden (Abbildung (7) c+d). Bei schlechtem Benetzungsvermögen und somit großem Kontaktwinkel läuft keine Flüssigkeit der Flüssigkeitsfront voraus und der Film wird am besten als keilförmig beschrieben. (Abbildung (7) e+f)

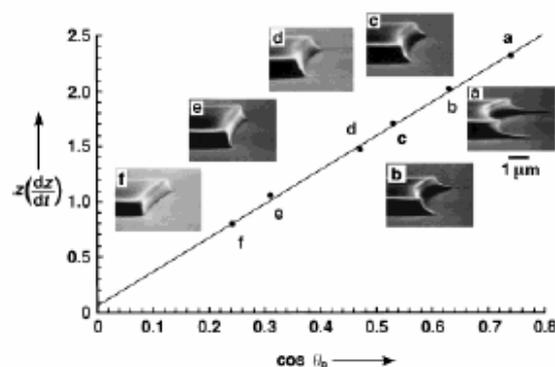


Abbildung (7) Füllgeschwindigkeit und Aussehen der Laufmittelfront in Abhängigkeit der Benetzungseigenschaften

1.4.5 Lösungsmittelunterstütztes Mikroformen

Bei dieser Technik wird ein mit einem guten Lösungsmittel für die zu strukturierende Polymeroberfläche benetzter PDMS-Stempel in Kontakt mit dem Polymer gebracht. Dadurch wird die Polymeroberfläche angelöst oder angequollen und formbar gemacht. Die Polymeroberfläche passt sich den Konturen des Stempels an. Das Aushärten der Strukturen erfolgt durch Diffusion des Lösungsmittels durch den PDMS-Stempel. Das Lösungsmittelunterstützte Mikroformen⁸¹ ist somit eine Kombination von Replikatformen und Prägen. Entscheidend für den Erfolg der Methode ist die Wahl des Lösungsmittels. Dieses darf den PDMS-Stempel nicht quellen oder anderweitig verändern, sollte einen niedrigen Dampfdruck haben, sodass es einfach durch das PDMS hindurchdiffundieren kann und muss das PDMS gut benetzen, um eine gleichmäßige Filmbildung des Lösungsmittels auf der Stempeloberfläche zu gewährleisten. Um Letzteres zu erzielen kann die Oberfläche des Stempels allerdings noch durch die schon oben erwähnten Methoden, wie z. B. Plasmabehandlung, noch verändert werden. Als geeignete Lösungsmittel haben sich bisher z. B. Methanol, Aceton oder Ethanol erwiesen. Evtl. vor der Strukturierung aufgebrauchte Salze, bzw. Farbstoffe werden während des Strukturierungsprozesses in das Polymer eingebaut und so fixiert.

1.5 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist das Entwickeln eines Systems mit dem Oberflächen gezielt strukturiert werden können, die weiterhin als Basis für selektive Aufbringung von organischen und anorganischen Materialien dienen. Zu diesem Zweck sollen amphiphile Blockcopolymere mit Hilfe von softlithographischen Techniken zur Strukturierung genutzt werden. Die Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren stellt dabei sicher, dass die Oberflächenenergien der Blöcke ausreichend verschieden sind und die Oberfläche des Filmes immer von dem Polymerblock mit der niedrigsten Oberflächenenergie gebildet wird. In Kombination mit der softlithographischen Technik des Lösungsmittelunterstützten Mikroformens soll die Oberfläche eine polar/unpolare Strukturierung erhalten.

Um dies zu erreichen soll zuerst ein amphiphiles Blockcopolymer, bestehend aus einem Poly(4-Octylstyrol)- und einem Poly(4-Hydroxystyrol)block synthetisiert werden. Nach den dazu nötigen Synthesen des Monomers und der Polymerisation mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation, werden von dem Blockcopolymer dünne Filme durch Spincoaten hergestellt. Durch die Verwendung eines hydrophoben PDMS-Stempels mit kleinen Strukturen entstehen beim Aufsetzen der Stempel auf den Polymerfilm Kapillaren in die Wasser eingebracht werden kann. Dieses erzwingt eine Reorientierung an den Polymerflächen die in Kontakt mit Wasser sind und bringt den hydrophilen Block an die Oberfläche. Die dadurch entstehende hydrophob/hydrophile Strukturierung weist reaktive phenolische Hydroxygruppen in den hydrophilen und unreaktiven Alkylketten in den hydrophoben Bereichen des Trägers auf. Diese Strukturierung soll für weitergehende selektive Materialfixierungen auf der Oberfläche genutzt werden. Auf diese Weise soll die Eignung des Systems zum Aufbau von Sensorstrukturen oder anderen Reaktionen an funktionellen Oberflächen gezeigt werden. Zur Charakterisierung der Filme und der darauf durchgeführten Modifizierungen sollen neben den üblichen Methoden in der Polymerchemie noch oberflächensensitive Untersuchungsmethoden wie z.B. Kontaktwinkelmessungen^{82,83} oder Oberflächenplasmonen-Spektroskopie genutzt werden.

In einem zweiten Teil der Arbeit soll der Reorientierungsprozess von amphiphilen Blockcopolymerfilmen genauer untersucht werden. Dazu werden die Kinetik des Reorientierungsprozesses und die Änderungen der Oberflächenzusammensetzung während der Reorientierung beobachtet. Geeignete Untersuchungsmethoden hierfür sind Beispielsweise

Kontaktwinkelmessungen oder die NEXAFS-Spektroskopie. Um die Möglichkeiten der hier genannten Untersuchungsmethoden richtig ausnutzen zu können, soll ein amphiphiles Blockcopolymer mit funktionellen Gruppen in einem der Blöcke synthetisiert werden. Aus diesem amphiphilen Blockcopolymer sollen dünne Filme auf Siliziumwafern hergestellt werden, deren Oberflächenveränderungen bei Kontakt mit Wasser oder Erhitzen mit den zuvor genannten Methoden untersucht werden sollen.

2 Synthese

Zum Erreichen der vorgestellten Ziele, wie die Strukturierung von dünnen Blockcopolymerfilmen mit Hilfe softlithographischer Techniken ohne Verwendung von „Tinte“, sowie die Untersuchungen zum kinetischen Verhalten der dazu notwendigen Reorientierungsprozesse, ist die Synthese amphiphiler Blockcopolymere notwendig. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die verwendeten Polymere eine ausreichend große Differenz in der Oberflächenenergie besitzen, so dass, je nach umgebendem Medium, ein Polymer die nötige Triebkraft besitzt die Oberfläche alleine zu bilden. Da auf die so entstehenden hydrophil/hydrophob strukturierten Oberflächen selektiv Material angebunden werden soll, muss eines der beiden Blockcopolymere mit zugänglichen funktionellen Gruppen ausgestattet werden, wohingegen das andere möglichst inert sein soll. Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist die Tatsache, dass die Strukturierung möglichst einfach durchführbar sein soll. Also am besten bei moderaten Bedingungen oder Raumtemperatur durchführbar sein soll. Um dies zu erreichen darf die Glasübergangstemperatur der verwendeten Polymere nicht weit oberhalb von Raumtemperatur liegen, bzw. muss durch einfache Mittel unterhalb von Raumtemperatur gesenkt werden können. Um die Eigenschaft der zuvor beschriebenen Reorientierung nutzbar machen zu können, muss auch das Verhalten des Blockcopolymers nach erfolgter Reorientierung berücksichtigt werden. So sollte die hydrophile Oberfläche nach erfolgter Reorientierung an Luft nicht wieder reorientieren und so die hydrophilen Eigenschaften verlieren. Dies kann nur durch eine eingeschränkte Mobilität des amphiphilen Blockcopolymers bei Raumtemperatur erreicht werden. Diese Voraussetzung kann erfüllt werden wenn einer oder mehrere Blöcke des amphiphilen Blockcopolymers eine hohe Glasübergangstemperatur besitzen und so das Blockcopolymer hindern einen Gleichgewichtszustand bei Raumtemperatur zu erreichen.

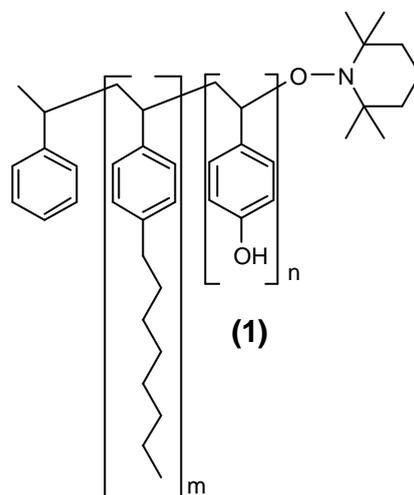
Um nun für eine Reorientierung und damit für eine Hydrophilisierung eines gespincoateten Trägers genügend Mobilität zur Verfügung zu stellen gibt es 2 Ansatzmöglichkeiten. Zum einen kann die Reorientierung bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, wodurch das System genügend Mobilität zur Reorientierung erhält, oder die Glasübergangstemperaturen des Blockcopolymers werden durch den Einsatz eines Lösungsmittels herabgesetzt.

Da für die Reorientierung kein Lösungsmittel in das Blockcopolymer eingebracht werden muss, sind Blockcopolymere die alleine durch eine hydrophile Oberfläche und eine

Temperaturerhöhung zur Reorientierung gebracht werden können, geeignet um einzelne, in sich geschlossene Strukturen zu übertragen. Zur Reorientierung solcher Blockcopolymeren werden am besten hydrophilisierte PDMS-Stempel verwendet. Um eine ausreichend schnelle Reorientierung bei moderaten Bedingungen zu erhalten, werden für diese Art des Umstrukturierungsprozesses amphiphile Blockcopolymeren verwendet, deren einzelnen Blöcke Glasübergangstemperaturen nahe Raumtemperatur besitzen, wie z.B. Poly(4-Butoxystyren) (T_g 49°C) oder Poly(Essigsäure-2-(4-vinylphenoxy)-ethylester) (T_g 25°C). Aufgrund der Verwendung von Polymeren mit Glasübergangstemperaturen nahe Raumtemperatur kann allerdings keine Langzeitstabilität der hydrophilisierten Oberflächen erreicht werden. Auch ist für den späteren Einsatz derart veränderter Oberflächen eine ausreichende Stabilität gegen Modifizierungsprozesse in Lösung notwendig. Diese Beständigkeit ist bei Verwendung von Polymeren mit niedrigen Glasübergangstemperaturen nur für kurze Zeit gegeben. Als letzter Nachteil dieser Oberflächenmodifizierungsmethode ist zu nennen, dass die hierbei entstehenden Oberflächen meist eine große Oberflächenrauigkeit aufweisen. Eine Erklärung hierfür ist die Eigenschaft dünner lamellarer Blockcopolymerfilme, die eine von der Zusammensetzung des Blockcopolymeren vorgegebene Lamellendicke besitzen. Zum Aufbau dieser Lamellen wird eine bestimmte Menge an Polymer benötigt und überschüssiges Material bildet auf der Blockcopolymeroberfläche Inseln. Da das System keine anderen Möglichkeiten besitzt überschüssiges Material zu kompensieren, wird die Oberflächenrauigkeit erhöht.

Die zweite Möglichkeit eine Reorientierung von Blockcopolymeren zu erreichen, ist es die nötige Mobilität durch Zugabe eines Lösungsmittels dem System zur Verfügung zu stellen. Dabei bildet dieses Lösungsmittel auch gleichzeitig die zur Reorientierung nötige hydrophile Grenzfläche. Hierzu ist es allerdings notwendig ein offenes Kanalnetzwerk als Vorlage für Strukturierungen zu verwenden, was allerdings die übertragbaren Strukturen eingeschränkt. Dieser Nachteil wird aber durch die Vorteile dieser Reorientierungsmethode überwogen. Da bei dieser Art der Oberflächenmodifizierung Polymere mit Glasübergangstemperaturen weit oberhalb von Raumtemperatur eingesetzt werden können, ist die modifizierte Oberfläche nach erfolgter Reorientierung und dem Entfernen des dazu nötigen Lösungsmittels über lange Zeit stabil. Auch kann durch den Einsatz dieser Polymere eine höhere Stabilität gegen im Anschluss an die Reorientierung durchgeführten chemischen Reaktionen und die dazu verwendeten Lösungsmittel erreicht werden.

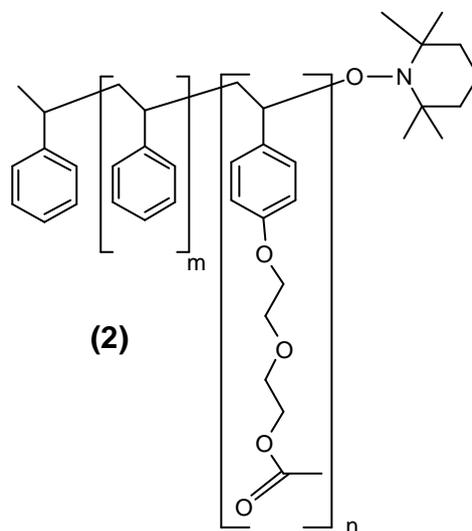
Als Polymerisationsmethode zum Aufbau des zu verwendenden Blockcopolymers wird die in unserem Arbeitskreis bekannte Methode der Nitroxid vermittelten radikalischen Polymerisation verwendet. Diese ist sehr gut geeignet Monomeren auf Styrolbasis zu polymerisieren. Als geeignetes hydrophobes Monomer wird ein mit einer Alkylkette modifiziertes Styrolderivat angesehen. Dabei ist aus der Literatur bekannt, dass bei para-substituierten Styrolen die Glasübergangstemperatur von der Länge der Alkylseitenkette folgende Abhängigkeit besitzt: zuerst sinkt die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette bis zu einer Länge von 8 Kohlenstoff, um an dieser Stelle ein Minimum bei -45°C zu durchlaufen, und danach wieder anzusteigen^{84,85}. Um die nötige Mobilität des hydrophoben Blockes zu gewährleisten wird deshalb 4-Octylstyrol als geeignetes Monomer angesehen. Der hydrophile Block hingegen sollte aufgrund von Stabilitätsüberlegungen der erzeugten Strukturen eine Glasübergangstemperatur oberhalb von Raumtemperatur haben, so dass die Strukturen nach ihrer Erzeugung auch bei Raumtemperatur gelagert werden können, ohne dass die Strukturen nach einiger Zeit wieder verschwinden. Als geeignetes hydrophiles Monomer wird deshalb 4-Acetoxystryrol angesehen, welches polymeranalog durch Hydrazinolyse in 4-Hydroxystyrol entschützt werden kann. Dieses besitzt eine leicht zugängliche funktionelle Gruppe und eine Glasübergangstemperatur von 140°C .



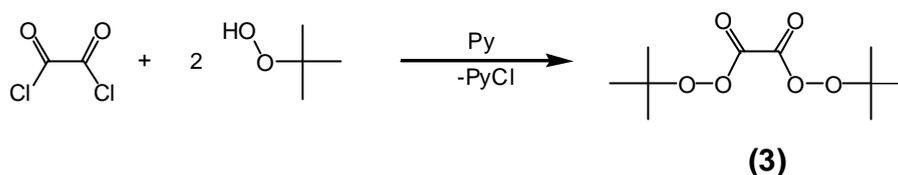
Die Untersuchung des Reorientierungsprozesses von Blockcopolymeren mit NEXAFS-Spektroskopie und AFM erfordert hingegen andere Eigenschaften des verwendeten Blockcopolymers. Da die NEXAFS-Spektroskopie eine auf funktionelle Gruppen sensitive Methode darstellt sind die beiden Blöcke des bisher verwendeten amphiphilen Blockcopolymers

zu ähnlich, um in durch NEXAFS-Spektroskopie unterschieden zu werden. Aufgrund der bevorzugten Polymerisationsmethode durch Nitroxid vermittelte radikalische Polymerisation wird wieder ein Blockcopolymer auf Styrolbasis gewählt, in dem nun aber beide Blöcke deutlich durch funktionelle Gruppen unterschieden werden können. Funktionalitäten die sich dafür gut eignen sind z.B. Carbonylgruppen, die sich in der NEXAFS-Spektroskopie deutlich von den Phenylringen unterscheiden lassen. Am günstigsten ist es also ein amphiphiles Blockcopolymer aus einem Block mit einer Carbonylgruppe und einem Block ohne Carbonylgruppe zu synthetisieren. Des Weiteren wird in diesem Zusammenhang der andere vorher schon erwähnte Ansatz, die Reorientierung bei erhöhter Temperatur, verwendet.

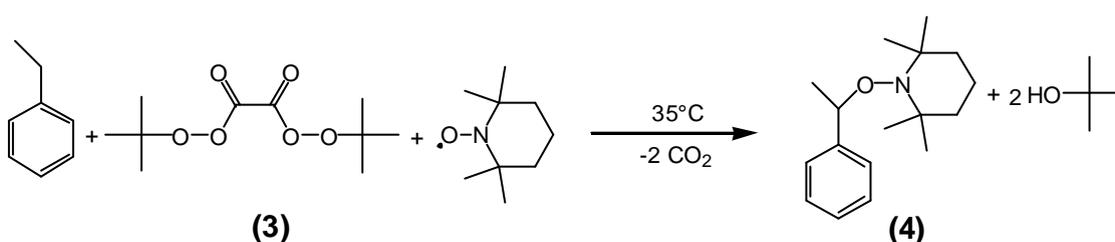
Zur Messung der kinetischen Eigenschaften der Reorientierung von dünnen Blockcopolymerfilmen wird ein Polymer verwendet, dessen hydrophober Block aus Styrol besteht, welches eine Glasübergangstemperatur von ca. 110 °C besitzt und fähig ist das Blockcopolymer nach erfolgter Reorientierung bei Raumtemperatur einzufrieren und so den nicht Gleichgewichtszustand zu konservieren. Als hydrophiler Block wird ein Polymer mit einer kurzen Diethylenglykol-Kette mit einer Acetoxyschutzgruppe verwendet, das eine niedrige Glasübergangstemperatur besitzt.



2.1 Synthese von (2,2,6,6-Tetramethyl-1-1(1-phenyl-ethoxy)-piperidin) (4)



Der zum Aufbau der Blockcopolymeren durch Nitroxid vermittelte radikalische Polymerisation benötigte Initiator kann in einer 2-stufigen Synthese erhalten werden. Dazu wird erst eine Veresterung von Oxalylchlorid mit *tert*-Butylhydroperoxid zu Di-*tert*-Butylperoxyoxalat (**3**) durchgeführt⁸⁶. Dieses Peroxid kann sich in der Trockene durch mechanische Einwirkungen explosionsartig zersetzen. Deshalb wird auf eine genauere Charakterisierung dieses Produktes verzichtet.



In einer zweiten Stufe wird der Perester (**3**) mit einer Mischung aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und Ethylbenzol⁸⁷ unter einer Stickstoffatmosphäre bei 35°C zur Reaktion gebracht. Dabei zeigt die Entfärbung des roten TEMPO-Radikals das Ende der Reaktion an und die nun gelbe Lösung wird chromatographisch aufgereinigt. Bei Bedarf kann die Aufreinigung auch durch eine Umkristallisation aus Ethanol ergänzt werden, aus der das N-(α -Methylbenzyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**4**) in 28%iger Ausbeute erhalten werden kann. Das NMR-Spektrum des auf diese Weise synthetisierten Initiators (**4**) ist in Abbildung (8) gezeigt, der im Eisschrank bei -20°C längere Zeit problemlos gelagert werden kann.

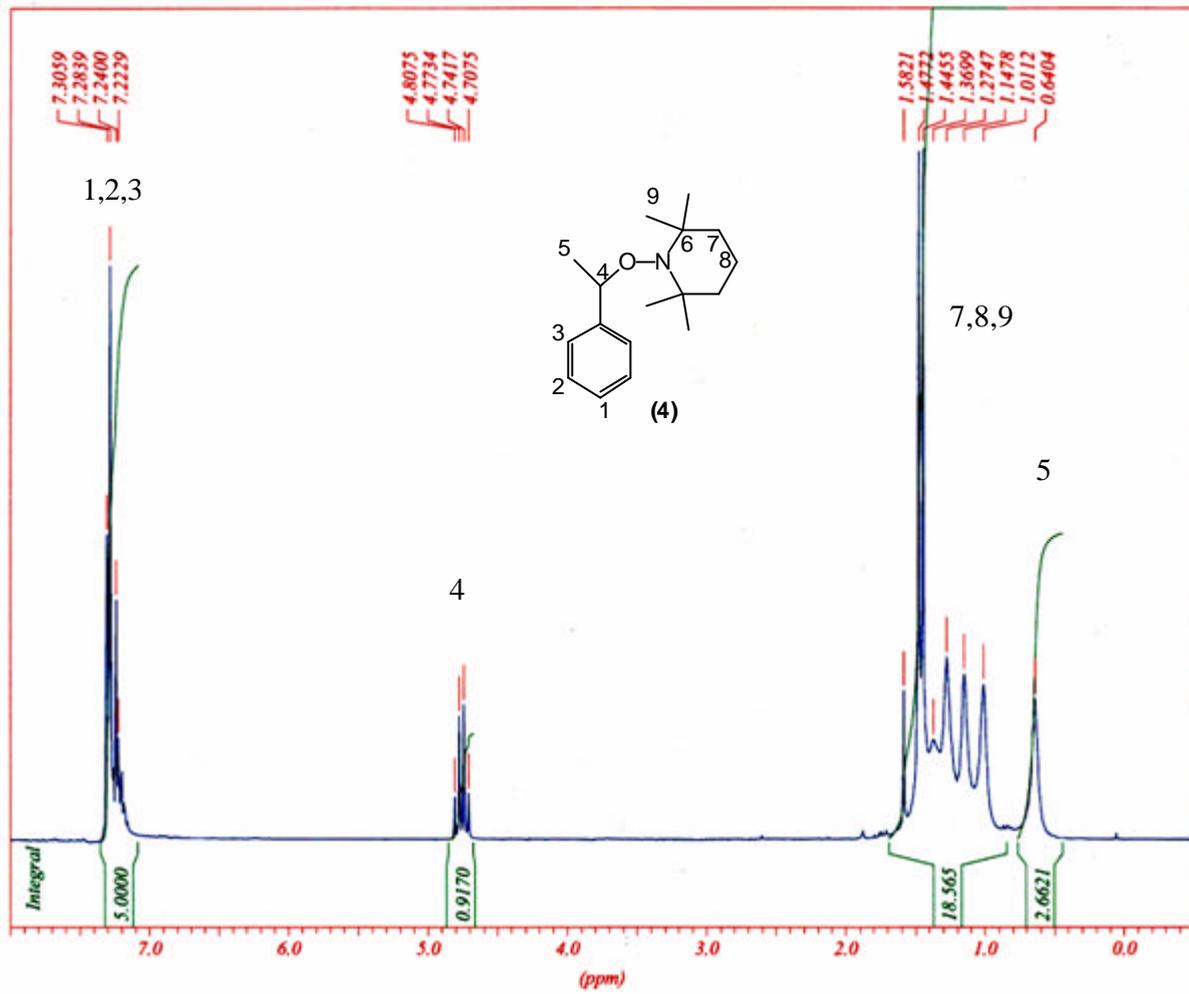
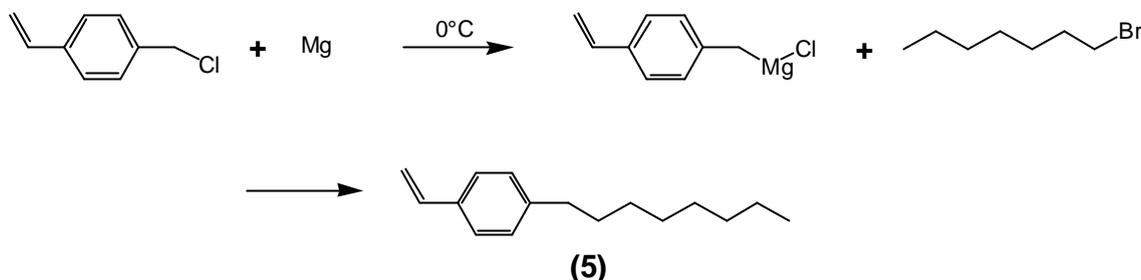


Abbildung (8) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von N-(α -Methylbenzyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (4) in CDCl_3

2.2 Synthese von 4-Octylstyrol (5)



Die Synthese von 4-Octylstyrol (5) kann am einfachsten durch eine Grignard-Reaktion aus 4-Chlormethylstyrol und 1-Bromheptan realisiert werden⁸⁸. Dazu wird Magnesium in trockenem Diethylether vorgelegt und zu der Suspension bei 0°C unter einer Stickstoffatmosphäre 4-Chlormethylstyrol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch für 1h bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Die entstehende grünliche Lösung wird von noch vorhandenem Magnesium abdekantiert und unter gleichen Bedingungen zu einer Lösung aus 1-Bromheptan und Li_2CuCl_4 als Katalysator in THF zugetropft. Dabei ist am Anfang der Reaktion ein Farbwechsel von braun nach grün zu beobachten, der bei jeder Zugabe der Grignard-Lösung auftritt. Später bleibt die Reaktionslösung dauerhaft grün gefärbt. Die Reaktion wird über Nacht fortgeführt und am nächsten Tag durch Zugabe von etwas 2N Salzsäure beendet. Nach dem Waschen mit Wasser kann das 4-Octylstyrol (5) durch rasche Destillation unter Zugabe von 3,5-Di-*tert*-butylphenol als Inhibitor gereinigt werden. Allerdings polymerisiert trotz der raschen Destillation ein Teil des synthetisierten 4-Octylstyrols (5). Durch die rasche Destillation fällt das Monomer nicht immer rein an und kann bei Bedarf noch durch Chromatographie weiter gereinigt werden. Das NMR-Spektrum des reinen Monomers (5) ist in Abbildung (9) zu sehen.

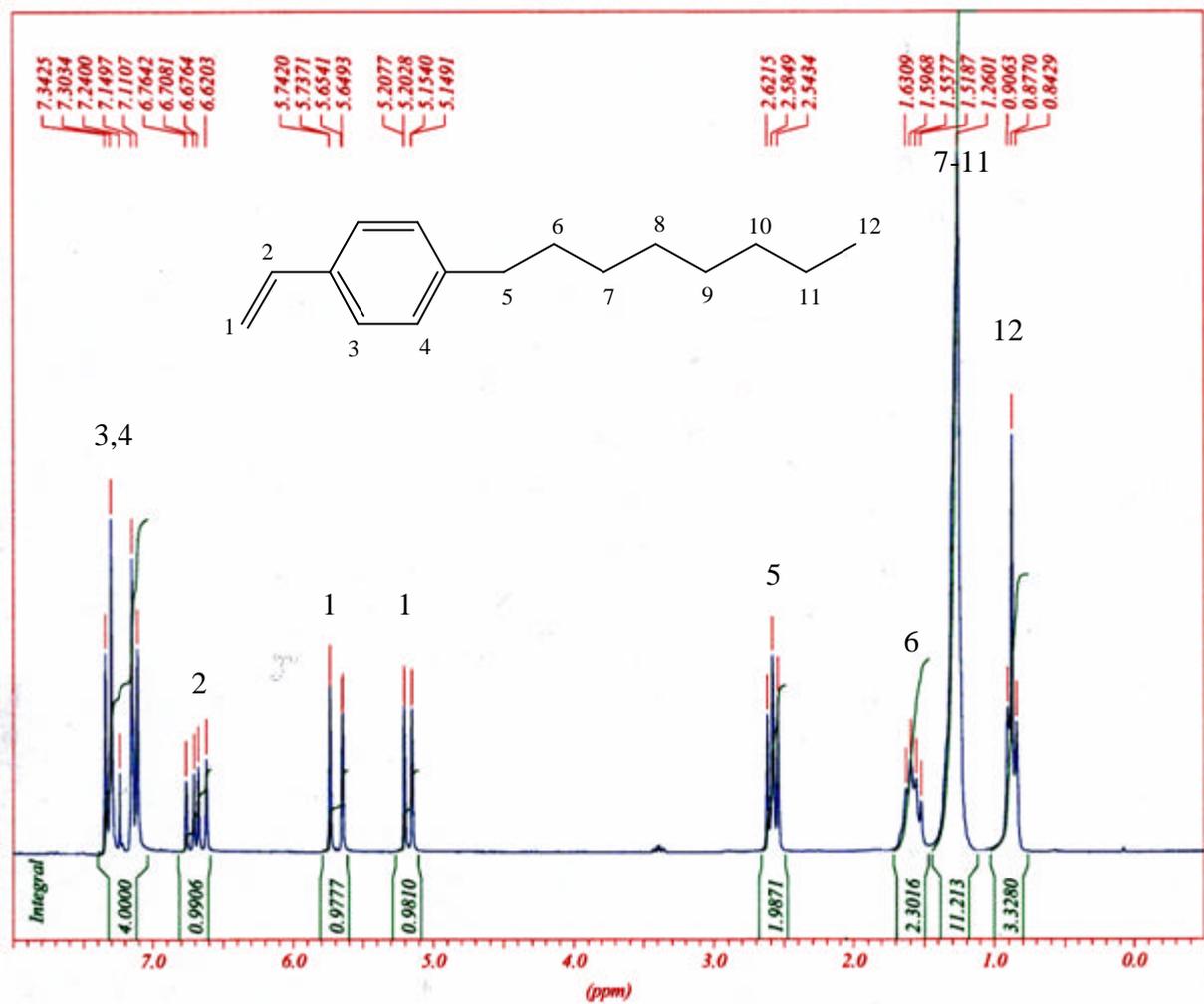
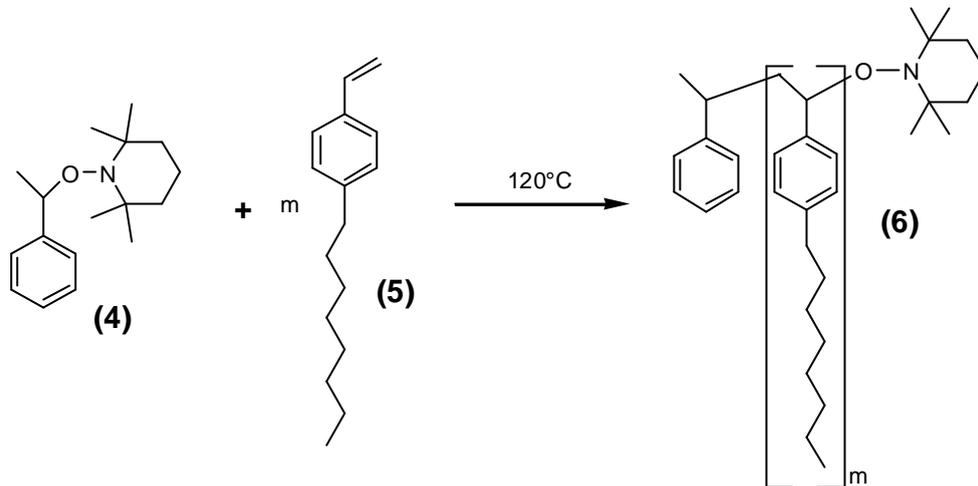


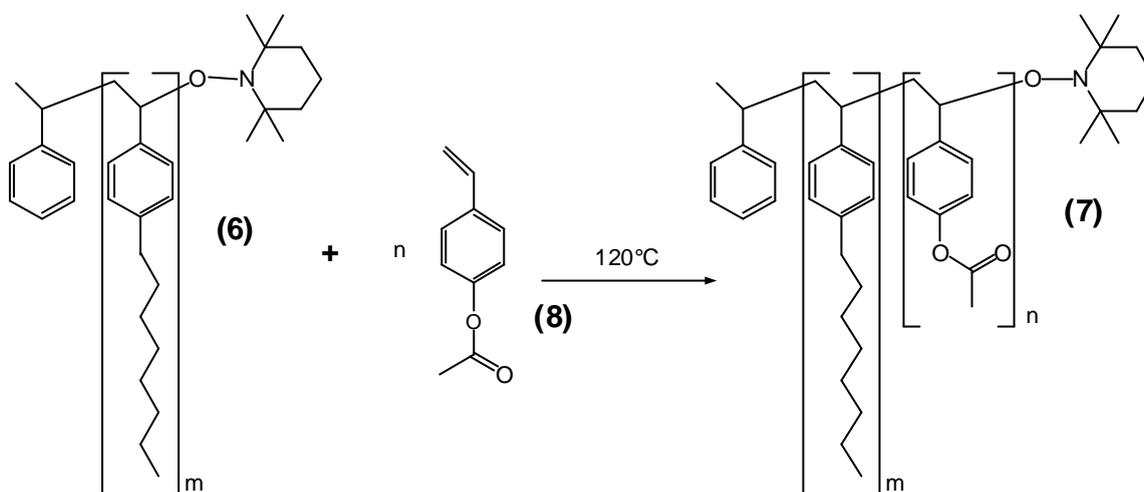
Abbildung (9) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Octylstyrol (5) in CDCl_3

2.3 Polymerisation von 4-Octylstyrol (5)



Zur Polymerisation des zuvor dargestellten Monomers wird die Nitroxid vermittelte radikalische Polymerisation mit Hilfe des synthetisierten Initiators (4) durchgeführt⁸⁹. Dazu wird eine entgaste Mischung des Monomers (5) und Initiators (4) unter einer Stickstoffatmosphäre auf 120°C aufgeheizt und so lange zur Reaktion gebracht, bis ein merklicher Anstieg der Viskosität beobachtet werden kann. Dies ist nach ca. 16 Stunden der Fall. Wird die Polymerisation zu früh abgebrochen, kann das erwünschte Molekulargewicht nicht erreicht werden. Nach beendeter Reaktion und abgekühlter Reaktionslösung wird das Polymer durch Auflösen in peroxidfreiem THF und anschließendem Ausfällen in Methanol gereinigt. Um alle Monomerreste zu beseitigen wird die Reinigung durch erneutes Auflösen in THF und Ausfällen in Methanol mehrmals wiederholt. Dabei ist es zweckmäßig das zähe und klebrige Polymer durch Abkühlen unterhalb seines T_g, der bei -33°C liegt, in eine besser handhabbare Form zu bringen. Auch ist darauf zu achten, dass das Polymer nicht unnötig lange erwärmt wird, da es ein reaktives Kettenende zum Aufbau von Blockcopolymeren besitzt.

2.4 Darstellung von Poly(4-octylstyrol)-block-poly(4-acetoxystyrol) (7)



Zum Aufbau des Blockcopolymeres (7) wird eine Mischung aus Poly(4-octylstyrol) (6) und destilliertem 4-Acetoxystyrol (8) entgast und anschließend unter einer Stickstoffatmosphäre bei 120°C zur Reaktion gebracht. Dabei löst sich das Poly(4-octylstyrol) (6) erst beim Erwärmen vollständig. Die Bildung des Blockcopolymeres (7) aus der Lösung des Polymeren (6) im Monomeren (8) ist nach ca. 16 Stunden beendet und wird durch wiederholtes Auflösen in THF und anschließendem Ausfällen in Methanol/Wasser 1:1 gereinigt. Aufgrund des Wasser enthaltenden Fällungsmittels wird das Polymer (7) im Vakuum getrocknet.

Einfluss auf die Blockverhältnisse im Blockcopolymer ist bei der Blockcopolymerisation am einfachsten durch die Polymerisationsdauer und dem Verhältnis zwischen Makroinitiator und Monomer bei der Anbindung des zweiten Blocks möglich. Da bei lebenden Reaktionen das Molekulargewicht proportional mit der Reaktionszeit steigt, kann durch eine Verlängerung der Reaktionszeit das Verhältnis zu Gunsten des zweiten Blocks verschoben werden. In Kombination mit einer gezielt synthetisierten Länge des ersten Blocks, also dem Makroinitiator, ist es möglich sowohl die Länge der Blöcke, als auch das Verhältnis zwischen ihnen den Erfordernissen anzupassen. Auf diese Weise sind Blockcopolymerer mit unterschiedlichen Eigenschaften zugänglich, wobei die Länge der Blöcke auf die direkt beobachtbare Konsistenz des Blockcopolymeres eine geringere Bedeutung besitzt. Bei Variation der Blocklängenverhältnisse kann beobachtet werden, dass sich die Eigenschaften des längeren Blocks im Blockcopolymer widerspiegeln. So ist bei hohem Poly(4-Octylstyrol) Anteil das Blockcopolymer weich und

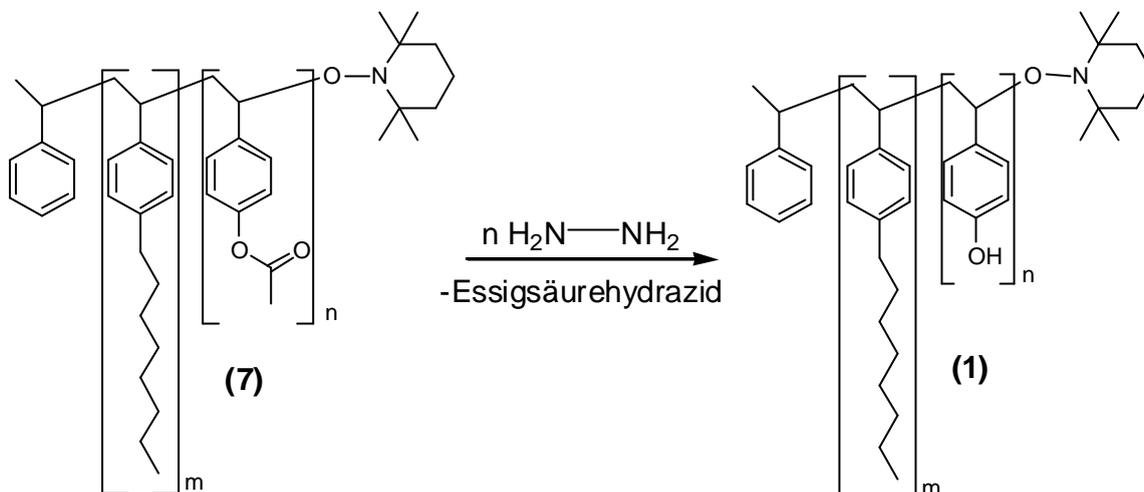
dehnbar, während bei höherem Poly(4-Acetoxytyrol) Anteil das Blockcopolymer hart und spröde wird. Die durch Variation der zuvor genannten Parameter hergestellten Polymere sind in Tabelle (1) aufgeführt.

Tabelle (1) Auflistung der dargestellten Homo und Blockcopolymere

Nummer	Polymer	Berechnetes Molekulargewicht	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
5	Poly(4-Hydroxystyrol)	50000	20000	16000	1,25
7 _{5a}	Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Acetoxytyrol)	Masseverhältnis 1:4	475000	135000	3,5
1 _{5b}	Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxystyrol)	Masseverhältnis 1:4	455000	200000	2,3
6 ₆	Poly(4-Octylstyrol)	100000	9616	6616	1,45
6 ₇	Poly(4-Octylstyrol)	100000	14930	12380	1,21
6 ₈	Poly(4-Octylstyrol)	100000	15870	12370	1,28
6 ₉	Poly(4-Octylstyrol)	100000	140800	51600	2,73
7 _{10a}	Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Acetoxytyrol)	Masseverhältnis 1:4	179200	101100	1,77
6 ₁₀	Poly(4-Octylstyrol)	50000	62930	43650	1,44
6 ₁₁	Poly(4-Octylstyrol)	100000	36050	23650	1,52
6 ₁₂	Poly(4-Octylstyrol)	100000	14780	11110	1,33
6 ₁₃	Poly(4-Octylstyrol)	100000	40790	32570	1,25
7 _{13A}	Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Acetoxytyrol)	Masseverhältnis 1:4	294200	150200	1,96
1 _{13B}	Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxystyrol)	Masseverhältnis 1:4	133000	73810	1,80
1 _{13BTH}	Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxystyrol)	Extrahiertes 13B	177700	116500	1,53
6 ₁₈	Poly(4-Octylstyrol)	100000	12550	10390	1,21

Aufgrund der in der Einleitung genannten Eigenschaften von Blockcopolymeren und den Einfluss der Blockverhältnisse auf die entstehenden Morphologien, werden zur Präparation dünnen Filme nur Blockcopolymere mit ähnlichen Blockverhältnissen, wie z.B. 1_{13BTH} verwendet.

2.5 Hydrazinolyse von Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-acetoxystyrol) (7)



Um das für die eigentliche Beschichtung der Träger benötigte Blockcopolymer (1) zu erhalten, muss in einer Polymeranalogen Umsetzung die Esterbindung des 4-Acetoxystyrolblocks im Blockcopolymer (7) durch Hydrazinolyse gespalten werden. Hierzu wird das Blockcopolymer (7) in THF gelöst und anschließend mit großem molarem Überschuss von Hydrazinmonohydrat versetzt. Die Lösung wird für 3 Stunden refluxiert, wobei sie schon nach kurzer Zeit milchig trübe wird. Das Blockcopolymer (1) wird anschließend durch wiederholtes Auflösen in THF und Ausfällen in Methanol/Wasser 1:1 gereinigt. Sollte sich bei der Blockcopolymerbildung nicht alles Poly(4-Octylstyrol) (6) umgesetzt haben, konnte dies durch die bisherigen Aufarbeitungsmethoden nicht abgetrennt werden. Dies ist erst nach der Hydrazinolyse möglich, wobei die stark unterschiedlichen Lösungseigenschaften der beiden Blöcke zum tragen kommen. So ist Poly(4-Octylstyrol) (6) in Hexan gut löslich, wohingegen Poly(4-Acetoxystyrol) in Hexan vollkommen unlöslich ist. Wird nun ein Polymer, welches noch Poly(4-Octylstyrol) (6) enthält, mit Hexan versetzt, kann sich das nicht umgesetzte Homopolymer langsam im Hexan lösen. Dabei bleibt das amphiphile Blockcopolymer (1) unlöslich zurück. Dieser zwei Phasen Prozess muss entsprechend lange (mehrere Tage) durchgeführt werden und kann mittels GPC (Abbildung (10)) verfolgt werden.

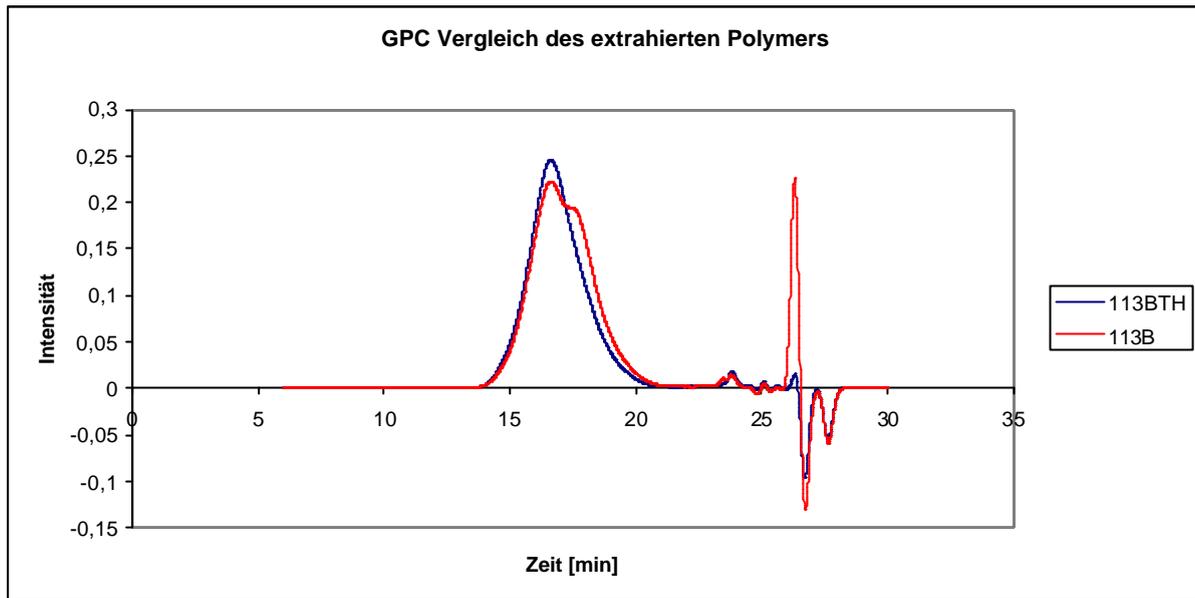


Abbildung (10) Vergleich der GPC-Chromatogramme vor 1_{13B} und nach 1_{13BTH} der Extraktion mit Hexan

Zur weiteren Charakterisierung des amphiphilen Blockcopolymeren (1_{13BTH}) werden verschiedene Methoden angewandt. So zeigen die durchgeführten DSC-Messungen bei dem durch die lebende radikalische Polymerisation hergestellten Polymeren zwei Glasübergangstemperaturen. Für den hydrophoben Poly(4-Octylstyrol)block erhält man einen T_g von -33°C . Die Glasübergangstemperatur des hydrophilen Poly(4-Hydroxystyrol)blocks kann zu 135°C bestimmt werden. Dieser Wert ist leicht unterhalb des Literaturwertes von 140°C . Diese Abweichung kann durch Quellung des hydrophilen Blocks durch Luftfeuchtigkeit erklärt werden. Entscheidend ist, dass sich zwei getrennte Glasübergangstemperaturen nachweisen lassen. Aufgrund von durchgeführten thermogravimetrischen Messungen kann, trotz des reaktiven Kettenendes eine Temperaturstabilität des Polymers bis ca. 300°C beobachtet werden. Erst oberhalb dieser Temperatur ist ein Masseverlust zu beobachten, wodurch der Abbau des Polymers angezeigt wird. Erhitzt man das Polymer allerdings für längere Zeit auf ca. 200°C , beginnt dieses zu vernetzen und kann anschließend in THF nur noch gequollen, aber nicht mehr gelöst werden.

Diese Eigenschaft des Polymers kann dazu genutzt werden um aus dem Polymer hergestellte Filme nachträglich unlöslich zu machen und somit deren Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel zu verbessern.

Zur Untersuchung der durch die Mikrophasenseparation gebildeten Morphologie im Innern des Blockcopolymeren wird ein 0,4mm dicker Film des Polymers über Nacht bei 100°C getempert und

anschließend durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS) vermessen (Abbildung (11)).

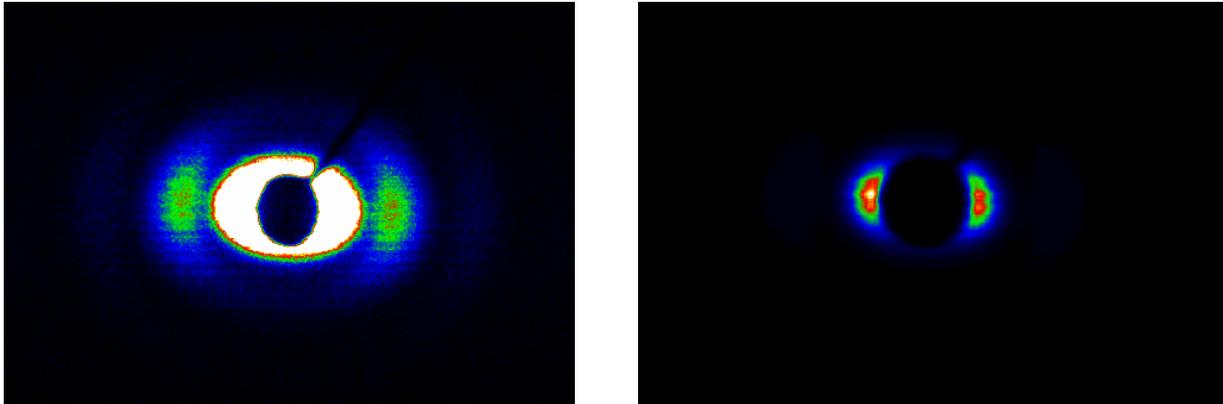


Abbildung (11) Beugungsbild des Blockcopolymerfilmes ($\mathbf{1}_{13\text{BTH}}$) aus der SAXS-Messung rechts andere Intensitätsskallierung von links

Zur Präparation dieses Filmes wird das zu untersuchende Polymer in möglichst wenig THF gelöst und anschließend in ein ebenes Teflongefäß gegossen. Nachdem das Lösungsmittel langsam verdunstet ist erhält man einen dünnen Polymerfilm. Aus dem durch die SAXS Messung erhaltenen Beugungsbild der Röntgenstrahlung kann eine Schichtstruktur parallel zu den Filmoberflächen erkannt werden. Die hohe Anzahl an Beugungsmaxima weist auf eine sehr gute Orientierung des Filmes hin. Aus der Lage der Maxima kann die Lamellendicke im Film bestimmt werden. Dazu muss allerdings angenommen werden, dass das erste Maximum des Beugungsbildes durch den Beamstopp des Röntgenstrahls teilweise abgeschnitten wird. Des Weiteren kann bei dem Beugungsbild zwischen den Maxima nur eine Periodizität festgestellt werden. Daraus ergibt sich, dass die Lamellen des hydrophilen und des hydrophoben Blocks gleich dick sind. Eine genauere Auswertung der SAXS Messung ergibt eine Lamellendicke von 7,28nm für das amphiphile Blockcopolymer ($\mathbf{1}_{13\text{BTH}}$) (Abbildung (12)).

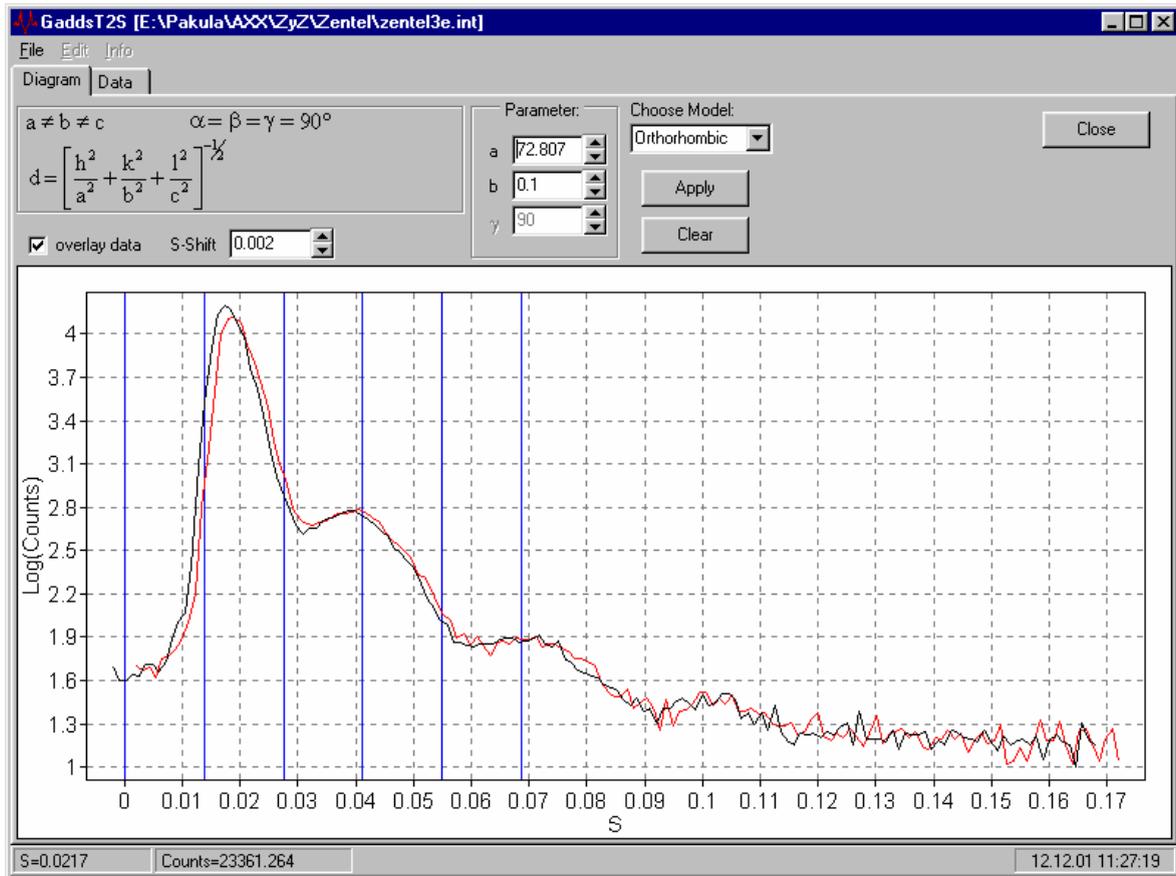


Abbildung (12) Intensitätsprofil und Bestimmung der Schichtdicke aus der SAXS-Messung

2.6 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von dünnen Filmen

2.6.1 Allgemeines

Bei der Charakterisierung dünner Schichten und Oberflächen muss man im Gegensatz zu den sonst in der Polymerchemie üblichen Methoden zur Charakterisierung wie z.B. NMR, GPC, IR und DSC noch weitere Analysemethoden einsetzen, die speziell für den Einsatz in den erwähnten Gebieten geeignet sind. Zu diesen Methoden zählen z.B. Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenplasmonen-Spektroskopie, die in dieser Arbeit zur Untersuchung angewandt und im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden.

2.6.2 Kontaktwinkelmessungen⁹⁰

Wird eine Flüssigkeit auf eine Oberfläche gebracht, hängt das Benetzungsvermögen dieser von der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche ab. Damit ist diese Benetzungseigenschaft ein sensitives Maß⁹¹, welches zur näheren Charakterisierung der Oberfläche eingesetzt werden kann und liefert z.B. bei der Verwendung von Wasser grundlegende Informationen über die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der untersuchten Oberfläche⁹². Einer der bekanntesten Effekte superhydrophober Oberflächen ist zum Beispiel der „Lotus Effekt“^{93,94}. Um den Effekt des Benetzungsvermögens zu messen und damit quantitative Aussagen über die Beschaffenheit der Oberfläche zu erhalten, wird ein Flüssigkeitstropfen auf die Oberfläche gebracht und der Kontaktwinkel des Tropfens zu der Oberfläche gemessen. Die Form des Tropfens wird durch die Schwerkraft, die auf den Tropfen wirkt, die Wechselwirkung mit der Oberfläche und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt⁹⁵. Zur Berechnung des Kontaktwinkels(θ) zwischen einer Flüssigkeit einer Oberfläche müssen drei verschiedene Grenzflächenspannungen berücksichtigt werden. Diese sind die Grenzflächen Festkörper/Gas(σ_{sg}), Flüssigkeit/Gas(σ_{lg}) und Festkörper/Flüssigkeit(σ_{sl}), die sich, wie in der Abbildung (13) dargestellt, geometrisch zu der Young-Gleichung bzw. Young Dupré-Gleichung zusammenfassen lassen.

$$s_{sl} + s_{lg} \cos \theta = s_{sg} \quad \text{Young Gleichung}$$

$$s_{lg}(1 + \cos \theta) = W_{slg} \quad \text{Young Dupré Gleichung}$$

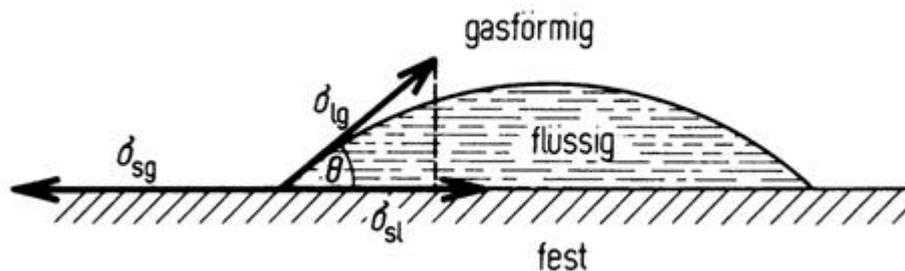


Abbildung (13) Kontaktwinkel θ mit den Grenzflächenenergien zugehörigen Grenzflächenenergien: s_{sl} fest und flüssig, s_{lg} flüssig und gasförmig, s_{sg} fest und gasförmig

Bestehen zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit keinerlei attraktiven Kräfte, erhält man für den Kontaktwinkel einen Wert von 180° . Bei vollständiger Benetzbarkeit der Oberfläche bildet

sich ein Film und der dazugehörige Kontaktwinkel ist 0° . Allerdings sind Winkel unter 10° praktisch nicht mehr messbar. Für eine Oberfläche aus reinen Kohlenwasserstoffen, wie etwa Polyethylen, wird ein Kontaktwinkel zwischen 110° bis 115° gemessen. Oberflächen die gegen Wasser Kontaktwinkel kleiner als 80° aufweisen, werden als hydrophile Oberflächen bezeichnet, wohingegen Kontaktwinkel größer als 100° typisch für hydrophobe Oberflächen sind. In der Praxis wird noch zwischen fortschreitenden und nachziehenden Kontaktwinkeln unterschieden, obwohl diese eigentlich aufgrund der Gleichgewichtsbedingung unter der die Young-Gleichung gilt identisch sein sollten. Diese Hysterese zwischen den beiden Kontaktwinkeln, die eine beachtliche Größe erreichen kann, wird durch die Rauigkeit der Oberfläche, sich lösende Oberflächenstoffe oder Reorientierung einzelner Moleküle an der Oberfläche hervorgerufen^{96,97}.

2.6.3 Oberflächenplasmonen Spektroskopie

Die Oberflächenplasmonen Spektroskopie ist eine optische Untersuchungsmethode, die zur Untersuchung der molekularen Architektur an Grenzflächen geeignet ist. Dabei ist die Art der Grenzfläche dahingehend variabel, dass sowohl fest/flüssige oder fest/gasförmige Grenzflächen untersucht werden können. Durch die mit ihr erreichbare Auflösung von $0,1\text{nm}$ in der Schichtdicke und $5\mu\text{m}$ in der Lateralen ist sie zur Untersuchung von dünnen Filmen sehr gut geeignet.

Als Oberflächenplasmonen werden longitudinale Ladungsdichtewellen des freien Elektronengases eines Metalls, die sich entlang der Grenzfläche zwischen Metall und einem dielektrischem Medium ausbreiten, bezeichnet (Abbildung (14)). Dabei fällt das elektrische Feld dieser Wellen sowohl in Ausbreitungsrichtung (entlang der Grenzfläche), als auch senkrecht dazu exponentiell ab. Die Oberflächenwellen können nun durch Elektronen oder Licht angeregt werden, wobei jedoch nur p-polarisiertes Licht, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur

$$l = \frac{l}{2p \sqrt{(n_1 \sin \Theta)^2 - 1}}$$

Grenzfläche steht, wechselwirkt. Die Eindringtiefe des elektrischen Feldes ist gegeben durch:

Die Eindringtiefe dieser evaneszierenden Welle liegt also in der gleichen Größenordnung wie die des Lichtes, das zur Anregung verwendet wird. Dies bestimmt der maximale mit dieser Methode messbare Schichtdicke.

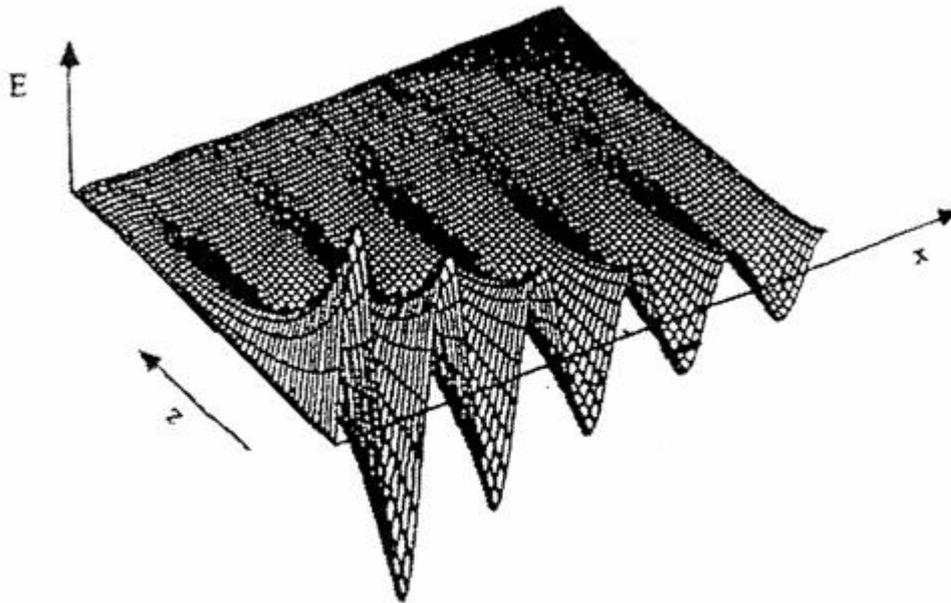


Abbildung (14) Das elektrische Feld eines Oberflächenplasmons an der Metall/Dielektrikum-Grenzfläche. x ist die Ausbreitungsrichtung, z ist die Achse senkrecht zur Grenzfläche

Zur Anregung der Oberflächenplasmonen können die Photonen eines Lasers nicht direkt verwendet werden, da ihr Moment

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin \Theta_0$$

zu klein für eine resonante Kopplung ist. Um dennoch einen Laser zur Anregung verwenden zu können, wird ein sogenannter Kretschmann-Aufbau verwendet (Abbildung (15))⁹⁸. Dieser besteht aus einem Prisma, auf dem eine ca. 50nm dicke Goldschicht aufgedampft ist, das zur Einkopplung des Lichtes verwendet wird. Die x -Komponente des einkoppelnden Photons ändert sich dadurch zu:

$$k_x = k_{ph}^x = n_p \frac{\omega}{c} \sin \Theta_0$$

Der Laserstrahl wird an der mit der Goldoberfläche beschichteten Seite reflektiert. Die Intensität des reflektierten Lichtes hängt dabei vom Winkel des einfallenden Laserstrahls ab und wird als

Spektrum des externen Winkels Θ gegen die Reflektivität R aufgetragen. Bei einem bestimmten Winkel Θ_C tritt Totalreflexion ein und nur noch ein evaneszierender Anteil des elektrischen Feldes dringt durch die dünne Metallschicht und regt Oberflächenplasmonen an. Dies wird als frustrierte Totalreflexion (attenuated total reflection, ATR) bezeichnet. Der Winkel der Totalreflexion wird durch die Brechungsindizes des Prismas und des Dielektrikums hinter der Goldschicht bestimmt und ändert sich, wie die ganze Lage des Spektrums bei Austausch des dielektrischen Mediums.

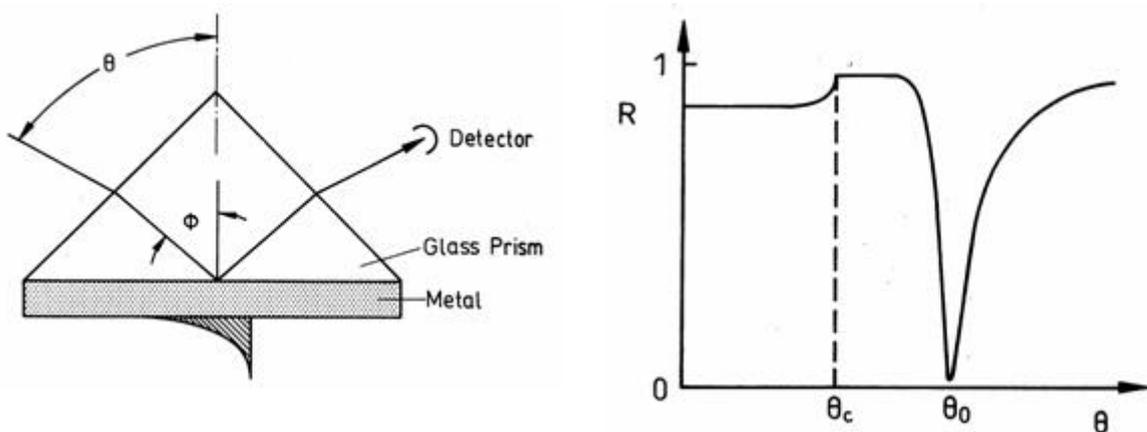


Abbildung (15) links Kretschmann-Anordnung, rechts Reflexionskurve

Bei Anregung der Oberflächenplasmonen kann ein Minimum in der gemessenen Reflektivität beobachtet werden, wobei die Halbwertsbreite des Minimums ein Maß für die innere Dämpfung im Metall ist. Mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen⁹⁹ kann der theoretische Verlauf der Reflektivität in Abhängigkeit des gewählten Systems berechnet werden. Die angeregten Oberflächenplasmonen erfahren aufgrund der komplexen Wellenzahl eine „innere Dämpfung“ in Richtung ihrer Ausbreitungsrichtung und ihre Ausbreitungslänge ist wie vorher schon erwähnt beschränkt. Für das System Gold/Luft ergibt sich die Länge, auf die die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist, für $\lambda = 633\text{nm}$ zu $10\mu\text{m}$.

Wird auf die Goldschicht ein dünner Film eines Dielektrikums gebracht, ändert sich der Resonanzwinkel des Oberflächenplasmons mit zunehmender Schichtdicke und zunehmenden Brechungsindex zu größeren Winkeln. Die Änderung des Resonanzwinkels θ_0 lässt sich durch:

$$\Delta\theta \sim d(n_{\text{Schicht}} - n_{\text{Luft}})$$

annähern¹⁰⁰. Ist der Brechungsindex $n_{Schicht}$ aus einer anderen Messung bekannt, kann die Schichtdicke d des aufgetragenen Filmes bestimmt werden. Ist der Brechungsindex aus anderen Messungen nicht bekannt, können sowohl die Schichtdicke als auch der Brechungsindex durch unterschiedliche Messungen mit verschiedenen dielektrischen Medien bestimmt werden. Die Schichtdicke und der Brechungsindex des Filmes dürfen sich während der Messungen durch Lösen oder Quellen des Filmes nicht ändern.

2.7 Einfluss von Feuchtigkeit auf das Blockcopolymer (1_{13BTH})

Wie in der Einleitung erwähnt, wird die Oberfläche von Blockcopolymerfilmen immer von dem Block mit der niedrigsten Grenzflächenenergie gebildet. Dabei kann die Oberfläche bei dünnen Blockcopolymerfilmen auch entscheidenden Einfluss auf die Morphologien im Innern des Blockcopolymer haben und z.B. eine lamellare Struktur erzwingen. In dieser Arbeit wird ausschließlich der Einfluss verschiedener Grenzflächen auf dünne Filme untersucht und die beobachtbaren Effekte zur Materialaufbringung genutzt.

Vor der eigentlichen hydrophil/hydrophoben Reorientierung von Oberflächen müssen diese mit dem zuvor synthetisierten Polymer beschichtet werden. Dazu wird eine 1-3 %ige Lösung des Polymer in THF hergestellt und diese durch Schleuderbeschichtung aufgebracht. Durch diese Behandlung entsteht ein dünner Polymerfilm auf dem Substrat der zur Strukturierung genutzt werden kann.

Nach der Modifizierung des Substrates mit dem amphiphilen Blockcopolymer wird die Oberfläche ausschließlich von dem hydrophoberen der beiden Blöcke gebildet. Dies kann durch die hydrophoben Eigenschaften der Luft erklärt werden. Wird die Luft durch ein anderes Material ausgetauscht, welches eine niedrigere Grenzflächenenergie zu dem hydrophileren Block besitzt, befindet sich das Blockcopolymer in einem energetisch ungünstigen Zustand. Um die Energie des Gesamtsystems zu minimieren, muss nun ein anderer Block an die neue Grenzfläche wandern und so die ungünstigere Wechselwirkung durch eine günstigere ersetzen. Dazu beginnt sich das Blockcopolymer zu reorientieren und den hydrophileren Block an die neue Grenzfläche zu bringen. Entscheidend für diesen Prozess ist die Mobilität des Systems und dafür wiederum sind die Eigenschaften der Homopolymere verantwortlich.

Im Fall von dem in dieser Arbeit verwendeten amphiphilen Blockcopolymer Poly(4-octylstyrol)block(4-hydroxystyrol) handelt es sich um ein System mit einem hydrophoben Polymer, welches eine Glasübergangstemperatur von ca. -33°C besitzt. Aufgrund des niedrigen T_g des hydrophoben Blocks steht diesem für Reorientierungsprozesse bei RT immer genügend Mobilität zur Verfügung. Der hydrophile Block allerdings besitzt eine Glasübergangstemperatur von 140°C und friert die von dem Blockcopolymer angenommene Struktur ein. Auf diese Weise wird die zuvor erwähnte Langzeitstabilität des Filmes erreicht. Um nun eine Reorientierung durchführen zu können, muss die Luft gegen ein hydrophiles Medium ausgetauscht werden. In diesem speziellen Fall kann dies durch Wasser geschehen. Dabei übernimmt das Wasser auch gleichzeitig die Reduktion der Glasübergangstemperatur des hydrophilen Blocks, indem es in diesen eindiffundiert und ihn quellen lässt. Das Wasser übernimmt somit die Rolle eines inneren Weichmachers.

Ein weiterer Vorteil dieses Quellungsprozesses ist, dass überschüssiges Material, welches nicht zum Aufbau von Lamellen gebraucht wird, nun nicht mehr zur Inselbildung auf der Oberfläche des Polymers führt. Die zuvor feste Lamellendicke im amphiphilen Blockcopolymer ist nun durch die Quellung variabel und ermöglicht dem System überschüssiges Material im Innern des Blockcopolymerfilms unterzubringen. Aufgrund dieser Ausweichmöglichkeit kann das Blockcopolymer meist eine glatte Oberfläche ausbilden. Diese bleibt auch nach dem Trocknen des Filmes erhalten, da dabei das Blockcopolymer nicht vollständig entquillt.

2.7.1 Untersuchungen zur Quellung an Luft

Zur Untersuchung dieses Quellungsverhaltens wird das Polymer verschiedenen definierten Luftfeuchten ausgesetzt und die dabei auftretenden Masseänderungen durch Wägen bestimmt. Dazu wird das Polymer in Exsikkatoren mit Salzen oder gesättigten Salzlösungen aufbewahrt. In den geschlossenen Systemen bildet sich nun eine bestimmte Luftfeuchtigkeit aus und lässt das Blockcopolymer mehr oder weniger quellen. Zur Einstellung der Luftfeuchtigkeiten werden Kaliumhydroxid, eine gesättigte Kaliumcarbonat- und eine gesättigte Kaliumnitratlösung verwendet. Die Proben werden für mindestens 24h in diesen Atmosphären belassen. Die dabei über dem Salz, bzw. über den Lösungen entstehenden Luftfeuchtigkeiten in den Exsikkatoren entsprechen 0%, 43% bzw. 98% rel. Luftfeuchte. Der Grad der Wasseraufnahme des Polymers

kann anschließend durch Wägung ermittelt werden. Um sicher zugehen, dass das verwendete Polymer keinerlei Restfeuchtigkeit mehr besitzt, wird für diese Untersuchung das Polymer bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 40°C getrocknet. Die bei dieser Untersuchung bestimmte Wasseraufnahme des Polymers liegt bei 6,5% in 43%iger Luftfeuchtigkeit und bei 10,5% bei 98% iger Luftfeuchtigkeit. Bei den hier gezeigten Messungen handelt es sich um Eigenschaften des Bulk-Materials.

2.7.2 Quellungsverhalten dünner Polymerfilme an Luft

Zur Untersuchung der Eigenschaften dünner Filme wird das gleiche Experiment mit polymerbeschichteten Glaträgern wiederholt. Diese sind mit Gold beschichtet, so dass mit ihnen SPR Messungen durchgeführt werden. Dadurch wird die eigentliche Grenzfläche zu dem Polymer nicht mehr aus Glas, sondern aus Gold gebildet. Die sich durch die Quellung ergebenden Schichtdickenänderungen werden mittels SPR Spektroskopie gemessen. Dazu werden dünne Filme des amphiphilen Blockcopolymers durch Spincoating einer THF Lösung hergestellt und die Schichtdicke durch SPR bestimmt. Anschließend werden die Träger in die zuvor beschriebenen Exsikkatoren mit den definierten Luftfeuchten gegeben und dort für mindestens 24h aufbewahrt. Aus diesen Messungen kann festgestellt werden, dass die Schichtdicke des bei 0% Luftfeuchtigkeit aufbewahrten Filmes durch Entquellung um 10,6% abnimmt. Die bei höherer als bei normaler Luftfeuchtigkeit aufbewahrten Filme zeigen eine Quellung, die bei dem in 43% Luftfeuchte aufbewahrten Träger eine Schichtdickenzunahme von 5,8% und bei dem in 98% Luftfeuchte aufbewahrten Träger 9,9% beträgt (Tabelle (2)). Aus diesen Messungen kann geschlossen werden, dass die Quellung an Luft eine Schichtdickenänderung von bis zu 20% verursachen kann.

Tabelle (2) Einfluss der Luftfeuchte auf Blockcopolymerfilme

Trägerbezeichnung	Schichtdicke [nm]	Schichtdickenänderung in Prozent
Goldträger 1 gecoatet	8,1	-10,9
Goldträger 1 gecoatet 72h über KOH	7,3	
Goldträger 2 gecoatet	7,1	5,8
Goldträger 2 gecoatet 72h über K ₂ CO ₃ LSG	7,5	
Goldträger 3 gecoatet	7,8	9,9
Goldträger 3 96h über KNO ₃ LSG	8,6	

2.7.3 Quellungsverhalten dünner Filme durch Wasser

Im Anschluss an die Untersuchungen des Quellungsverhaltens dünner Filme des Blockcopolymers bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten folgen die Untersuchungen zum Verhalten dünner Filme im direkten Kontakt mit Wasser. Als erstes wird das Quellungsverhalten des Polymers untersucht. Praktisch wird dazu ein dünner Film des Blockcopolymers im Exsikkator über Natriumhydroxid bei 0% Luftfeuchtigkeit aufbewahrt und direkt im Anschluss die Dicke des Polymerfilms mit Hilfe der SPR-Spektroskopie gegen Luft bestimmt. Danach wird der Polymerfilm in Kontakt mit Wasser gebracht und die Messung sofort wiederholt. Da bei der SPR-Spektroskopie optische Dicken gemessen werden, können die sich daraus ergebenden Schichtdicken von Filmen nur dann direkt bestimmt werden, wenn der Brechungsindex des Materials bekannt ist. Dazu müssen in diesem Fall einige Näherung gemacht werden. Zur Bestimmung des Brechungsindex des Polymers wird eine Iteration aus den beiden Messungen der Filmdicke gegen Wasser und gegen Luft durchgeführt. Dazu ist die Annahme nötig, dass sich die Schichtdicke des Polymers zwischen den beiden Messungen nicht verändert hat. Auch zur weiteren Auswertung wird, wie auch schon bei den Quellungsexperimenten an Luft, die Annahme gemacht, dass sich der Brechungsindex durch die Quellung des Polymers nicht verändert. Aufgrund dieser Annahmen kann der Brechungsindex dieses amphiphilen Blockcopolymers zu 1,435 bestimmt werden (Tabelle (3)). Aus den zeitlichen

Schichtdickenmessungen kann man sehen, dass die Quellung des Blockcopolymers nach ca. 3,5h beendet ist und sich die Schichtdicke dabei fast verdoppelt hat.

Tabelle (3) Zeitlicher Einfluss von Wasser auf die Schichtdicke eines Blockcopolymerfilms

Kontaktzeit des Filmes mit Wasser	Schichtdicken- zunahme in %
0min	0
90min	57,4
120min	63,3
220min	72
1320min	72
1500min	72

2.7.4 Reorientierung von Blockcopolymerfilmen

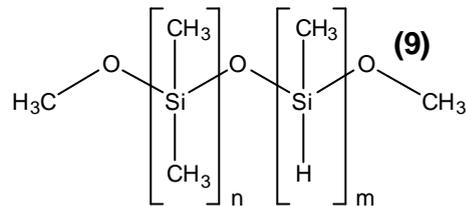
Nach dem Einfluss der Quellung durch Luftfeuchtigkeit bzw. durch Wasser auf den Polymerfilm folgen nun die Untersuchungen zum Einfluss dieser Behandlungsmethoden auf die Oberfläche des Films. Werden an dünnen Blockcopolymerfilmen die nur an Luftfeuchtigkeit gequollen sind Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, kann keine Änderung festgestellt werden. Dies kann sowohl für hydrophobe und als auch für hydrophile Träger beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Quellung durch Luftfeuchtigkeit nicht ausreicht die Glasübergangstemperatur des hydrophilen Blocks unterhalb von Raumtemperatur zu senken. Dem System ist also eine Reorientierung der Oberfläche nicht möglich. Ein Vergleich der Quellung eines Polymerfilms an Luft zeigt eine Dickenänderung von maximal 20%, wohingegen die Quellung im Kontakt mit Wasser fast eine Verdoppelung der Filmdicke bewirkt. Diese starke Quellung des Polymers in direktem Kontakt mit Wasser erklärt die Beobachtung, dass eine Quellung an Luft alleine nicht ausreicht um die Glasübergangstemperatur des hydrophilen Blocks soweit herabzusetzen, dass eine Reorientierung der Oberfläche möglich wird. Weiterhin wird dies durch die Beobachtungen reorientierter Filme die lange Zeit an Luft gelagert werden bestätigt. Filme an denen Kontaktwinkelmessungen direkt im Anschluss an die Präparation durch Spincoaten hergestellt werden weisen einen Kontaktwinkel von 110° auf, welcher dem

Kontaktwinkel des hydrophoben Poly(4-Octylstyrols), entspricht. Auch ändert sich der Kontaktwinkel nicht, wenn der Polymerfilm zur Ausbildung seines Gleichgewichtszustandes längere Zeit bei 100°C getempert wird. Bringt man einen Polymerfilm allerdings in Kontakt mit Wasser, so fällt der Kontaktwinkel der Oberfläche innerhalb von 24h auf ca. 92°. Dieser Kontaktwinkel entspricht dem des hydrophilen Blocks und kann somit als Hinweis gewertet werden, dass die Oberfläche des Polymerfilmes nun aus dem hydrophilen Block gebildet wird. Der Film ist also durch den Kontakt mit Wasser zur Reorientierung gebracht worden. Wie schon zuvor erwähnt, ist für diesen Prozess die Quellung des Polymers von entscheidender Bedeutung. Sobald der Polymerfilm aus der wässrigen Umgebung entfernt wird, setzt ein Entquellungsprozess ein. Dadurch wird die Mobilität des Filmes soweit herabgesetzt, dass der hydrophile Block, trotz der ungünstigeren Wechselwirkung mit Luft, an der Oberfläche verbleibt. Die erneute Reorientierung ist also aus kinetischen Gründen gehemmt. Wird ein hydrophilisierter Träger nun in die Nähe der Glasübergangstemperatur des hydrophilen Blocks erwärmt, erhält das System genügend Mobilität und reorientiert erneut. Dies kann in diesem Fall durch Tempern des Trägers bei 100°C für mehrere Stunden erreicht werden. Wird im Anschluss daran der Kontaktwinkel der Oberfläche gemessen, liegt dieser bei 108°. Dies lässt auf eine hydrophobe Oberfläche schließen. Dieses Schalten der Oberfläche ist mehrmals möglich und zeigt, dass der Prozess der Reorientierung reversibel ist.

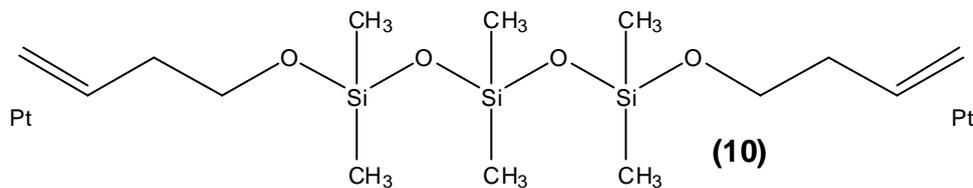
2.7.5 Strukturierung der Oberfläche

In dieser Arbeit wird zur Strukturierung von Oberflächen eine an die Softlithographie angelehnte Technik verwendet, die dem lösungsmittelunterstütztem Mikroformen in Kapillaren am nächsten kommt. Dazu wird ein hydrophober PDMS-Stempel durch Abgießen eines Masters (ein strukturierter Siliziumwafer) mit einer Mischung aus einem kurzkettigem Poly(Dimethylsiloxan) **(9)** und einem Vernetzer **(10)** hergestellt.

Polysiloxan



Vernetzer



Dazu wird die Siloxanmischung vorsichtig im Vakuum entgast und anschließend bei 80°C über Nacht und Normaldruck ausgehärtet. Hierbei wird das Aushärten chemisch durch eine Hydrosilylierung der sich im Vernetzer befindlichen olefinischen Bindungen mit den noch freien Si-H-Bindungen im kurzkettigen Polymer erreicht. Entscheidend für die in dieser Arbeit verwendete Strukturierungsmethode ist, dass nur Master mit verbundenen Strukturen zur Stempelherstellung geeignet sind. Das dadurch entstehende offene Kanalnetzwerk muss mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten gefüllt werden können. Auf diese Weise hergestellte Stempel können ohne Abnutzungserscheinungen über Monate zur Strukturierung von Oberflächen verwendet werden.

Zum Einsatz kommen Stempel mit symmetrischen Linienstrukturen von 5µm bzw. 500nm Breite, aber auch unsymmetrische mit 50µm breiten Kapillaren, die durch 25µm breite Stege getrennt sind. Aufgrund der Verwendung eines Polarisationsmikroskops als Standardanalysemethode werden die Stempel mit 500nm breiten Linien benutzt um die prinzipielle Miniaturisierbarkeit dieser Technik zu überprüfen.

Zur Strukturierung wird einer der zuvor hergestellten Stempel auf den Polymerfilm aufgesetzt, dabei haftet der Stempel aufgrund der Wechselwirkung zwischen beiden hydrophoben Oberflächen gut auf dem Polymer. Außerdem kommt es durch Ausrichten der hydrophoben Ketten im PDMS zu einem regelrechten Ansaugen des Stempels auf der Oberfläche. Dieser Effekt kann mit Hilfe eines Mikroskops bei frisch aufgesetzten PDMS Stempeln beobachtet

werden. Dabei gewinnt man den Eindruck, als ob durch die Kanäle des Stempels eine Flüssigkeitsfront fließt. Der Beginn dieses Effektes kann überall im Stempel auftreten, so dass andere Effekte wie z.B. kondensierendes Wasser aus geschlossen werden können. Wenn man den Stempel mit etwas Druck auf die Polymeroberfläche aufsetzt, wird diese deformiert und es kommt zur Ausbildung eines Höhenprofils auf der Oberfläche. Da in dieser Arbeit ausschließlich der Einfluss von hydrophil/hydrophob strukturierten Oberflächen untersucht werden soll, werden die Stempel deshalb mit möglichst wenig Druck aufgesetzt.

Die eigentliche Strukturierung der Oberfläche erfolgt, wie zuvor schon beschrieben, durch den Kontakt der Oberfläche des Polymers mit Wasser. Dazu muss das Wasser in die Kapillaren, die durch den Stempel gebildet werden, fließen. Wird das so vorbereitete Substrat in ein Gefäß mit Wasser gelegt, kann die in den Kanälen enthaltene Luft nicht immer vollständig entweichen und es kommt zu Defekten in den entstehenden Strukturen, die sich darin äußern dass die Strukturen nur unvollständig oder gar nicht übertragen werden können. Um dies zu umgehen kann der Träger senkrecht in ein mit Wasser gefülltes Gefäß gestellt werden. Die Höhe des Wasserspiegels wird anschließend so eingestellt, dass der Stempel nur halb ins Wasser eintaucht und die obere Seite der Kanäle offen bleibt. Dadurch wird gewährleistet, dass die Luft aus den Kanälen entweichen kann und die in den Kanälen wirkenden Kapillarkräfte diese füllen können (Abbildung (16)).

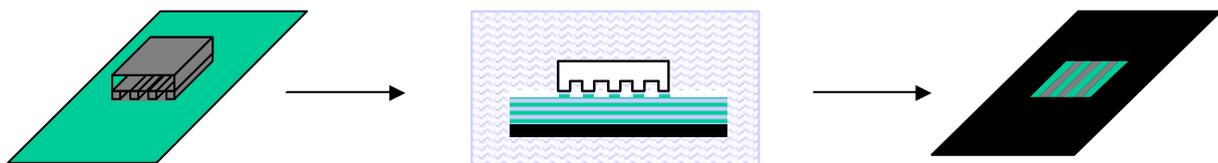


Abbildung (16) Schema der strukturierten Reorientierung von Blockcopolymeroberflächen:
Links: hydrophobe Oberfläche mit aufgesetztem Stempel
Mitte: Reorientierung der Oberfläche durch Wasser
Rechts: hydrophile Oberfläche mit hydrophoben Linien

Nach einer Reorientierungszeit von 24h im Wasser wird das Substrat für 3-4h an Luft getrocknet. Dieser Trocknungsschritt ist nötig um dem Polymer genügend Zeit zu geben wieder entquellen zu können. Wird der Stempel direkt im Anschluss an die Reorientierung abgenommen, kann sich das Polymer durch den Quellungsprozess in den Kanalstrukturen verkeilen und sich beim Abnehmen des Stempel vom Substrat ablösen. Die Quellung des Polymers in den Kanälen des

Stempels ist in den folgenden AFM Aufnahmen gut zu erkennen (Abbildung (17)). Außerdem ist eine Mikroskopaufnahme einer strukturierten Oberfläche angefügt (Abbildung (18)).

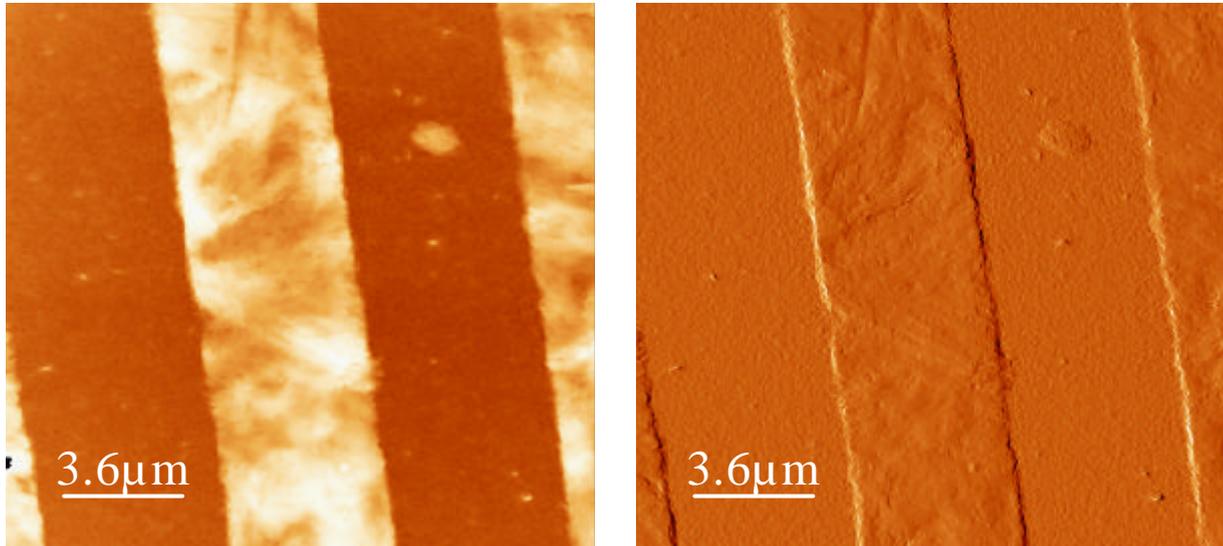


Abbildung (17) AFM Aufnahme von 5mm breiten reorientierten Linien links Deflection rechts Höhe

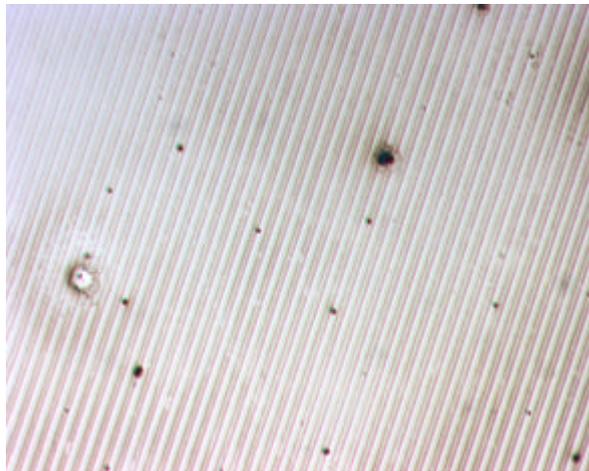


Abbildung (18) reorientierte 5mm breite Linien

Außerdem kann bei dieser Art der Strukturierung noch ein weiteres Phänomen beobachtet werden. Aufgrund der hydrophoben Eigenschaften des Stempels und des Blockcopolymers kommt es bei einigen Strukturierungen zu nicht durchgängig gefüllten Linien. Stattdessen fließt in den Ecken des Stempels ein schmaler Wasserfilm der eigentlichen Wasserfront vorweg. Dieser

Effekt kann auf einer Länge von einigen Mikrometern bis einigen 100 μm beobachtet werden. In den Mikroskopbildern (Abbildung (20)) oder an den AFM Aufnahmen (Abbildung (19)) strukturierter Oberflächen ist dieser Defekt deutlich zu sehen.

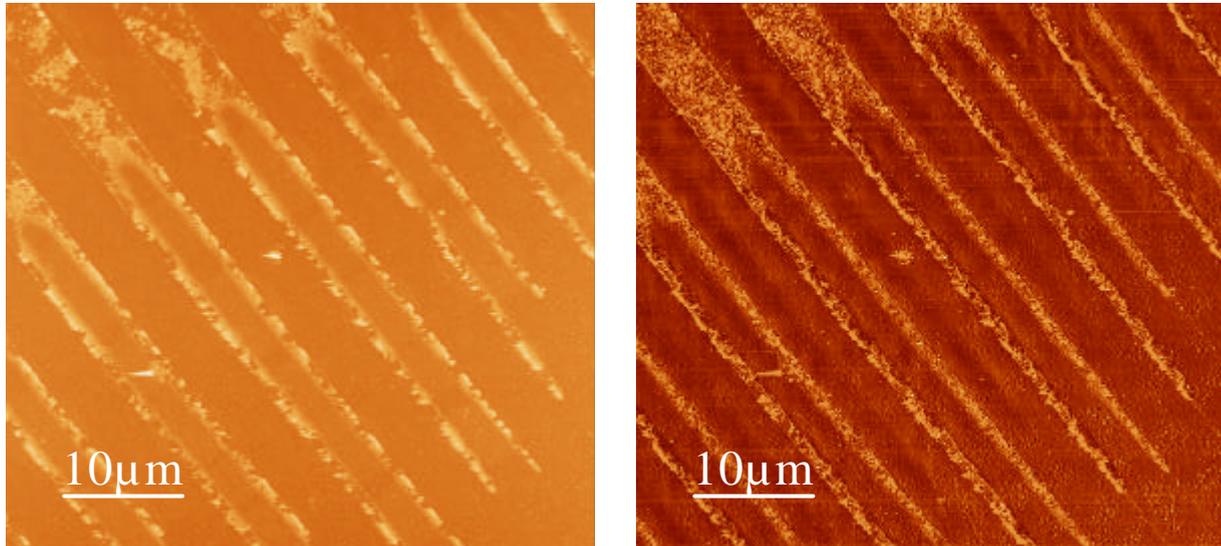


Abbildung (19) AFM-Aufnahme von 5mm breiten nicht vollständig reorientierten Linien. Ende der Linien mit in den Kanten noch reorientierten Bereichen links Deflection rechts Höhe

Dies kann mit dem Aussehen der in nicht runden Kanälen fortschreitenden Flüssigkeitsfront erklärt werden. Dieses, schon in der Einleitung beschriebene Phänomen (Abbildung (7)), kann zur Erklärung der Defektbildung herangezogen werden. Es handelt sich hierbei um eine Kombination aus der sich bildenden Flüssigkeitsfront mit den kurzen, der eigentlichen Front vorauseilenden Flüssigkeitskanten und dem im Kontakt mit Wasser stehenden quellenden und reorientierenden Polymer. Dabei wirken sich die Quellung und die Reorientierung des Polymers verstärkend auf das Kantenkriechen aus, da, wie in Abbildung (7) zu sehen ist, bei geringeren Kontaktwinkeln der Effekt verstärkt wird. So kommt es zu der ungewöhnlich weit vorauseilenden Wasserfront in den Kanten (Abbildung (20)).

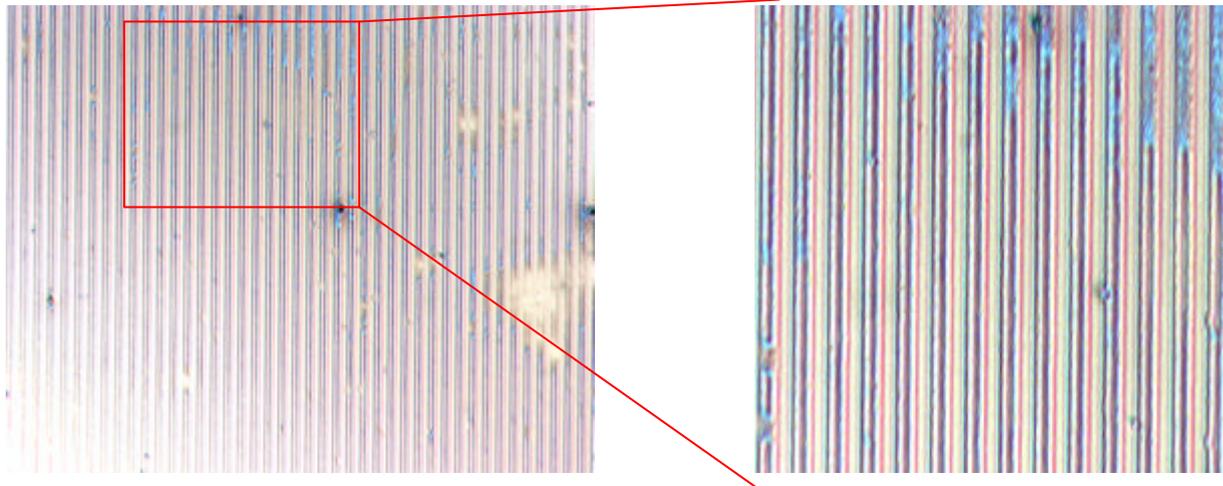


Abbildung (20) Mikroskopie Aufnahme nicht vollständig reorientierter 5mm breite Linien rechts
Ausschnitt der Aufnahme links

Um diese Defekte zu vermeiden, werden verschiedene Lösungsansätze untersucht. Da alle zuvor beschriebenen Defekte auf die schlechten Benetzungseigenschaften zwischen Wasser mit den hydrophoben Oberflächen des Polymers bzw. des Stempels zurückgeführt werden können, ist es naheliegend diese zu ändern. Gibt man 2-3 Tropfen einer Hellmanex-Lösung als Tensid zum Wasser und führt anschließend eine Reorientierung wie zuvor durch, bleibt der Strukturübertrag vollständig aus. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die hydrophoben Seitenketten des Tensids sich den hydrophoben Bereichen des Stempels und des Polymers zuwenden und sich somit die zur Reorientierung notwendigen hydrophilen Grenzflächenwechselwirkungen nicht ausbilden können. Auch eine Reduktion der Oberflächenspannung durch Zugabe von Ethanol oder Methanol bringt nicht die erwünschten Verbesserungen.

Gleichbleibend gute Ergebnisse der zu übertragenden Strukturen können erzielt werden, wenn das Substrat nach dem Aufsetzen des Stempels in Wasser gelegt wird und die in den Kanälen noch eingeschlossene Luft durch reduzieren des Druckes auf ca. 200mbar entfernt wird.

Neben den bisher genannten Faktoren die einen Einfluss auf die Strukturierung dünner Blockcopolymerfilme besitzen, ist die Zusammensetzung des Blockcopolymer selbst nicht zu unterschätzen. Bisher wurden gezielt Blockcopolymer mit einem ähnlichen Blockverhältnis zur Reorientierung verwendet. Diese sind in der Lage die Oberfläche eines glatten Filmes vollständig aus ein und demselben Blockcopolymer zu bilden, unabhängig davon welcher der Blöcke die niedrigere Grenzflächenenergie besitzt. Wird jedoch das Verhältnis zu Gunsten eines Blocks

geändert, ist dieser immer noch fähig einen glatten Polymerfilm auszubilden, wenn dieser bevorzugt die Oberfläche ausbildet. Wird aber nun ein solcher Film reorientiert, reicht die Menge des 2. Polymerblocks nicht aus, um die neue Polymeroberfläche zu bilden. Das System kann der ungünstigen Wechselwirkung also nicht wie bisher einfach ausweichen.

In Abbildung (21) ist nun ein Reorientierungsversuch des Blockcopolymers (1_{5B}) mit deutlich höherem Octylstyrolanteil verwendet worden. Nach dem Spincoaten erhält man weiterhin eine glatte hydrophobe Oberfläche, da dieses Polymer in ausreichender Menge vorhanden ist. Wird, wie vorher beschrieben, ein Reorientierungsversuch unternommen, sollte die Oberfläche von dem hydrophilen Block gebildet werden, der aber nicht in ausreichender Menge vorhanden ist. Um die Energie des Systems dennoch zu minimieren, beginnt der Film zu entnetzen. Wie in Abbildung (21) links zu sehen, bedeutet dies bei einer strukturierten Reorientierung, dass sich glatte hydrophobe Linien mit den entnetzten mit Wasser in Berührung gekommenen abwechseln. Der Entnetzungseffekt ist auch bei unstrukturierten Reorientierungen zu sehen (Abbildung (21) rechts). Ein solches Polymer ist für die im Anschluss durchgeführten Modifikationen an der Oberfläche ungeeignet und ist hier nur exemplarisch gezeigt.

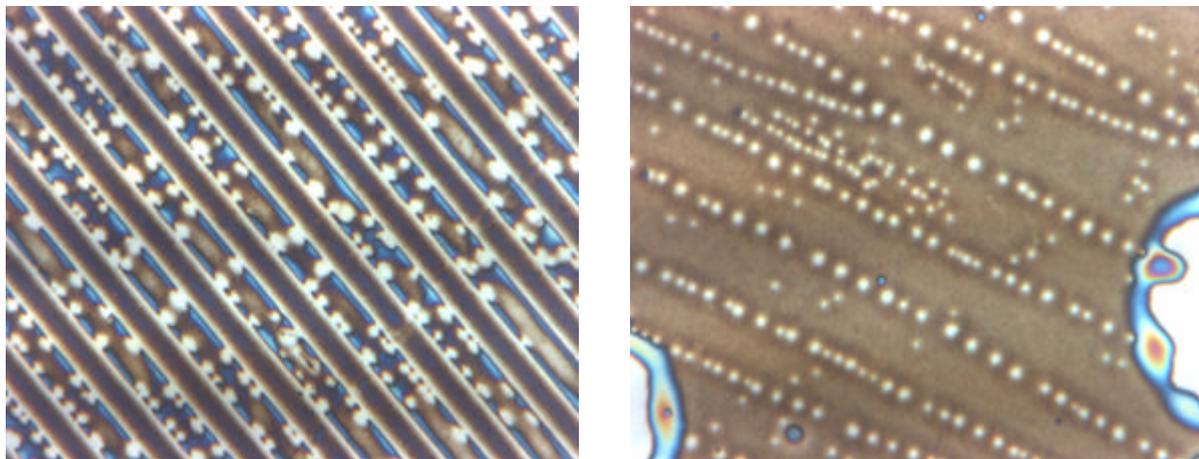


Abbildung (21) Reorientierungsversuch eines Blockcopolymers mit erhöhtem Octylstyrolanteil. links strukturierte Reorientierung, rechts unstrukturierte Reorientierung

2.8 Materialfixierung auf strukturierten Oberflächen

Die zuvor beschriebenen Methoden zur hydrophil/hydrophoben Strukturierung von Oberflächen werden in den nachfolgenden Abschnitten ausgenutzt um selektiv verschiedene Materialien auf die hydrophilen Bereiche eines modifizierten Substrates aufzubringen. Durch die gezielte Auswahl an Monomeren für das amphiphile Blockcopolymer sind in den hydrophilen Bereichen eines strukturierten Substrates phenolische OH Gruppen für weitere chemische Modifizierungen zugänglich, während dessen die hydrophoben Bereiche chemisch inerte Alkylreste tragen.

2.8.1 Abscheidung von Titandioxid auf strukturierten Oberflächen

Eine Möglichkeit Material selektiv auf eine hydrophil/hydrophob strukturierte Oberfläche aufzubringen sind Sol/Gel Prozesse, wie sie bei der Abscheidung von Titandioxid¹⁰⁵ verwendet werden. Dazu wird ein mit dem Blockcopolymer (**1₁₃BTH**) zuvor beschichteter und anschließend strukturierter Träger in ein Schnappdeckelglas gelegt. In dieses Schnappdeckelglas wird eine Lösung aus Titan-tetrabutoxylat in Isopropanol gegossen und mit einem durchbohrten Plastikstopfen verschlossen, durch den ein geringer Luftaustausch möglich ist. Die phenolischen OH-Gruppen in den hydrophilen Bereichen des Trägers bewirken eine Hydrolyse des Titanalkoxylates, das so auf der Oberfläche fixiert wird. Um noch weiteres Titandioxid auf der Oberfläche abzuscheiden verbleibt der Träger über Nacht in dem Gefäß. Dabei kommt es durch das Loch im Stopfen zu einem Luftaustausch und damit einem Feuchtigkeitseintrag in das Gefäß. Diese Feuchtigkeit bewirkt eine weitere Hydrolyse des Titan-tetrabutoxylates, wodurch weiteres Material auf der Oberfläche abgeschieden werden kann. Diese Abscheidung findet bevorzugt auf den schon mit Titandioxid überzogenen Bereichen statt. In der Elektronenmikroskopaufnahme von Abbildung (22) sind die kontrastreichen 5µm breiten Titandioxidstrukturen auf einer strukturierten Oberfläche gut zu erkennen. Wie in dieser Aufnahme zu erkennen ist, ist diese Art der Materialaufbringung gut geeignet anorganische Strukturen ohne große Defekte auf organisches Material aufzubringen.

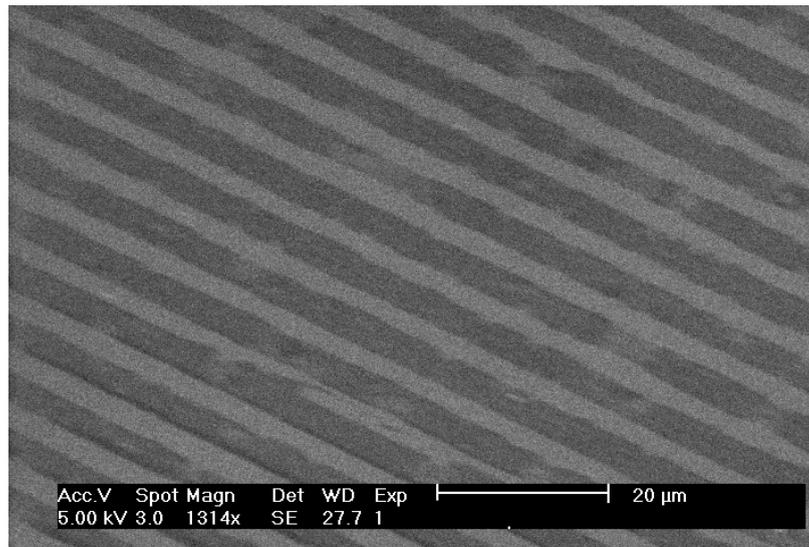


Abbildung (22) Elektronenmikroskopaufnahme 5μm breiter Titandioxidlinien

Bei längerer Reaktionszeit oder erhöhter Luftfeuchtigkeit erfolgt auch in der Lösung selbst eine Hydrolyse des Alkoxylates. Dies kann durch eine Trübung des Isopropanols erkannt werden kann. Durch das Absinken von Titandioxidaggregaten und starkes Wachstum der Titandioxidstrukturen kann die gesamte Oberfläche bedeckt werden und die Strukturierung komplett überwuchern. Durch die geringe Wechselwirkung mit den hydrophoben Bereichen des Trägers ist dieses Titandioxid aber nicht fest auf der Oberfläche gebunden und kann durch kurze Behandlung mit Ultraschall wieder entfernt werden. Dabei lösen sich aber oft auch Teile des auf den hydrophilen Bereichen gebundenen Titandioxids ab. In Abbildung (23) ist eine Mikroskopaufnahme eines auf diese Weise behandelten Trägers zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die dunkleren Titandioxidlinien untereinander bis auf vereinzelte Stege getrennt sind. Die Linien sind aber nicht vollständig, sondern werden immer wieder von Bereichen mit wenigem oder ganz ohne Titandioxid unterbrochen.



Abbildung (23) Titandioxid beschichteter Träger nach Ultraschallbehandlung

Der hier benutzte und von der Luftfeuchtigkeit abhängige Sol/Gel kann besser kontrolliert werden, wenn in Exsikkatoren mit definierten Luftfeuchten gearbeitet wird. Dazu wird die zuvor schon beschriebene Vorgehensweise zur Erzeugung konstanter Luftfeuchten durch gesättigte Salzlösungen verwendet. Am besten zur Titandioxidabscheidung wird eine gesättigte Kaliumcarbonatlösung (43% Luftfeuchtigkeit) in den Exsikkator gebracht, da die dadurch erreichte Luftfeuchtigkeit der in normaler Luft enthaltenen Luftfeuchtigkeit am ehesten entspricht. Dadurch bestimmt alleine die Verweilzeit des Gefäßes im Exsikkator über die aufgenommene Menge an Feuchtigkeit und es kann durch rechtzeitiges Abbrechen der Reaktion die zuvor beschriebene unselektive Abscheidung von Titandioxid vermieden werden.

2.8.2 Kupferabscheidung auf hydrophilen Bereichen der Träger

Die Abscheidung von Metallen, die in diesem Abschnitt behandelt wird, bietet die Möglichkeit des gezielten Aufbaus von leitenden Strukturen. Diese können z.B. zur Herstellung von Schaltkreisen und Sensoren auf unterschiedlichsten Materialien genutzt werden. Um Metalle auf einer hydrophil/hydrophob modifizierten Oberfläche selektiv abzuscheiden, muss auf diese zuerst ein Katalysator selektiv aufgebracht werden. Dies kann z.B. durch Mikrokontaktdrucke

geschehen, oder auf eine zuvor strukturierte Oberfläche wird der Katalysator durch Adsorption aufgebracht^{101,102,103}.

In dem von mir verwendeten System ist die Oberfläche mit phenolischen Hydroxygruppen funktionalisiert, die durch den zuvor beschriebenen Prozess strukturiert auf der Oberfläche erzeugt werden können. Somit ist zur Metallabscheidung der zweite Ansatz, also die selektive Anlagerung des Katalysators, für dieses System geeignet. In Anlehnung an eine Arbeit von Alami werden zur Kupferabscheidung zuerst Zinn(II)Ionen an die OH Gruppen der Oberfläche koordiniert (Abbildung (24))⁶¹.

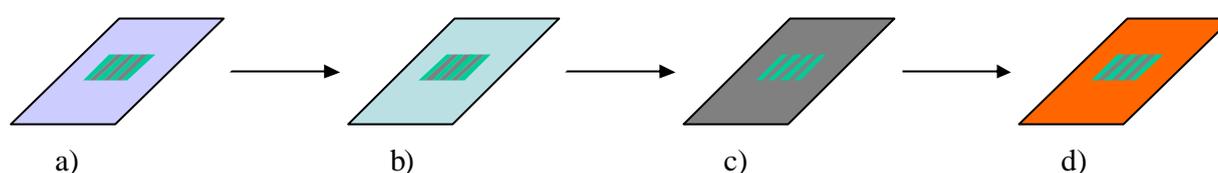


Abbildung (24) Schema der Verkupferung von strukturierten hydrophilen Oberflächen:

- a) hydrophile Oberfläche
- b) Oberfläche nach der Koordination von Sn^{2+} Ionen
- c) Oberfläche nach der Abscheidung und Reduktion von Pd^{2+} Ionen
- d) Oberfläche nach der Verkupferung

Diese bewirken in einem zweiten Schritt die Reduktion einer Pd(II)-Lösung und bestimmen die Bereiche an denen später die eigentliche Metallabscheidung stattfindet¹⁰⁴. Dabei stellt das metallische Palladium den eigentlichen Katalysator dar. Die Vorbehandlung des Substrates durch eine salzsaure Zinn(II)-Lösung ist nötig, da sich Palladium-Ionen nicht ausreichend durch die Hydroxygruppen koordinieren lassen. Erst durch die Immobilisierung des Palladiums durch Reduktion zum Metall kann die erforderliche Selektivität erreicht werden. Die eigentliche Kupferabscheidung wird durch Eintauchen des Trägers in eine 10:1 Mischung aus einer veränderten Fehling- und einer 37%igen Formaldehyd/Wasser Lösung durchgeführt¹⁰². Die auf diese Weise erreichbaren Resultate hängen von der Behandlung der Träger ab und können dadurch stark variieren.

Dass wirklich beide Lösungen zur Fixierung des Katalysators benötigt werden kann leicht durch Blindproben gezeigt werden. Wird das Substrat z.B. nur mit der salzsauren Zinn(II)- oder der salzsauren Pd(II)-Lösung behandelt, so scheidet sich bei einer anschließenden Verkupferung kein Kupfer auf dem Substrat ab. Dies zeigt die Bedeutung der beiden Schritte zur

Katalysatorfixierung, die sich gegenseitig ergänzen und als eine Einheit angesehen werden müssen.

Um Einfluss auf die Selektivität dieses Verfahrens zu erhalten, können verschiedene Parameter der Katalysatorfixierung variiert werden. Dazu zählen die Einwirkzeiten der Zinn(II)- und der Palladium(II)-Lösung, die Konzentrationen der Lösungen und die Dauer der zwischen den Behandlungen mit den Salzlösungen nötigen Waschschriffe in vollentsalztem Wasser. Des Weiteren ist das Alter der benutzten Zinn(II)-Lösung und der Fehling-Lösung von entscheidender Bedeutung. So wird Zinn(II) in Lösung durch Luft zu Zinn(IV) oxidiert und verliert die Möglichkeit Palladium reduzieren zu können. Aus alkalischen Kupfersulfatlösungen fällt hingegen nach einiger Zeit metallisches Kupfer aus und bildet Aggregate, die bei der späteren Verkupferung auf die Oberfläche gelangen und diesen Prozess stören können. Um Einflüsse der Lösungen auszuschließen werden die Zinn und die Kupferlösung erst kurz vor deren Gebrauch frisch angesetzt. Die Palladiumchlorid-Lösung hingegen ist nach dem Zusatz von genügend Salzsäure über lange Zeit unverändert stabil und kann immer wieder verwendet werden. Die Salzsäure ist nötig um Palladium(II)chlorid durch Komplexbildung in Lösung zu bringen.

Aus Verkupferungsversuchen mit verschiedenen Konzentrationen der Katalysatorlösungen bzw. der Verkupferungslösung kann kein großer Einfluss auf die Selektivität festgestellt werden. Ein Verdünnen der Verkupferungslösung führt lediglich zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich aber nicht positiv auswirkt. Der letzte Schritt der Reaktionsfolge, die Verkupferung, ist schon innerhalb weniger Sekunden bis eine Minute beendet und der Träger muss schnell aus der Verkupferungslösung genommen und sofort abgespült werden. Eine längere Verweilzeit in der Verkupferungslösung führt sonst zu einem Überwuchern der gesamten Strukturen. Aus diesen Gründen ist ein genaues Beobachten der Verkupferung bei diesem Schritt nötig, um den Träger im richtigen Zeitpunkt aus der Lösung zu nehmen. Dabei ist es nicht immer möglich ein gleichbleibendes Ergebnis zu erreichen. Der Schritt der eigentlichen Verkupferung bietet zu Reaktionssteuerung relativ geringen Spielraum und sollte immer gleich durchgeführt werden.

Einfluss auf die Selektivität der Verkupferung kann durch die zwei Behandlungen zur Katalysatorfixierung erreicht werden. Nachdem der Einfluss der Konzentrationen der Lösungen gering ist, sind die Verweilzeiten in den beiden Katalysatorlösungen die einzigen Variablen um die gewünschte Selektivität zu erreichen.

Bei der Fixierung des Katalysators auf der Oberfläche und der damit verbundenen Behandlung des Substrates mit wässrigen Lösungen muss ein Kompromiss bei den Einwirkzeiten der Lösungen gefunden werden, da hier zwei gegenläufige Prozesse zu beachten sind. Zum einen braucht der zwei Phasenprozess der Adsorption von den Zinn(II)-Ionen an die Oberfläche Zeit, um genügend Ionen aus der Lösung an die Oberfläche diffundieren zu lassen. Auf der anderen Seite muss die Einwirkzeit wegen der Quellung des Polymers durch die wässrigen Lösungen möglichst gering gehalten werden. Entscheidend dabei ist, dass sowohl die hydrophilen, als auch die hydrophoben Bereiche des Substrates beim Kontakt mit den Lösungen quellen. Durch dieses Quellen der hydrophoben Bereiche werden Zinn(II)-Ionen in diese Bereiche eingebracht und die Selektivität der späteren Kupferabscheidung verschlechtert sich.

Wird das Substrat z.B. nach dem Einwirken der Zinn(II) und der Palladiumlösung nur kurz unter fließendem Milliporewasser gespült und anschließend verkupfert, so wird der Träger bei der späteren Kupferabscheidung vollständig von Kupfer überzogen und eine Unterscheidung zwischen den hydrophilen und hydrophoben Linien ist nicht mehr möglich. Die Kombination von kurzen Einwirkzeiten der Salzlösungen von 1-2min und Spülen zwischen den Tauchbädern führt allerdings dazu, dass kaum Kupfer auf dem Substrat abgeschieden wird. In Tabelle (4) sind die zur Optimierung durchgeführten Experimente kurz zusammengefasst.

Tabelle (4) Aufstellung der zur Verkupferung verwendeten Bedingungen und deren Ergebnis

Träger Nummer	Zeit in der Sn-Lösung [min]	Spülzeit [min]	Zeit in der Pd-Lösung [min]	Spülzeit [min]	Zeit in der Cu-Lösung [min]	Bemerkungen	Aussehen
1	5	kurz	5	kurz	2,5		überwucherte Linien
2	5		5			1/3 verdünnte Kupferlösung Linien	überwucherte Linien
5	5	5	5	5	0,5	immer nur Teile des Trägers in Lösung so Referenzflächen erhalten	nur Kupfer auf Sn+Pd Bereichen
7	3	3	3	3	0,5	Behandlung mit Sn+Pd-Lösung 3mal wiederholt	geschlossener Kupferfilm
10	1	2	1	2	45		Kaum Abscheidung
11	1,5	1,5	1,5	1,5	30		Linien scheinbar auf hydrophobem Bereich
12	2	2	2	2	45		zu viel Kupferabgeschieden
13	2,5	2,5	2,5	2,5	45		zu viel Kupferabgeschieden
14	3	3	3	3	45		zu viel Kupferabgeschieden
15	5	5	5	5	30		kaum Kupfer auf Linien nur äußere Bereiche
16	8	15	8	15	30	alle weiteren Träger werden mit diesen Zeiten behandelt	selektive Kupferabscheidung

Aus diesen Untersuchungen zur Prozessführung kann erkannt werden, dass die Länge der Spülzyklen die Einwirkzeiten der Salzlösungen übersteigen sollte. Bei gleichlangen Spül und

Adsorptionsschritten kommt es bei der im Anschluss durchgeführten Verkupferung immer zu Zuviel Kupferabscheidung. Es muss also das Optimum aus der Länge der Verweilzeiten in Lösung und den Spülzyklen gefunden werden. Als am besten geeignete Bedingungen erweisen sich Einwirkzeiten von 8min in den Salzlösungen mit 15 min Spülschritten in Millipore Wasser dazwischen. Allerdings sind diese nicht immer von gleichbleibender Qualität, so dass für die Produktion guter Träger immer mehrere Versuche nötig sind.

Zum Nachweis auf welchen Bereichen der Oberfläche die Kupferabscheidung stattfindet, kann Abbildung (25) herangezogen werden. Auf diesem Bild ist durch die Verwendung eines unsymmetrischen Linienstempels die Zuordnung der hydrophilen und hydrophoben Bereiche der Oberfläche eindeutig möglich. In dieser Durchlichtaufnahme sind die hydrophilen 50 μ m breiten Linien durch das lichtundurchlässige Kupfer schwarz gefärbt, wohingegen die 25 μ m breiten hydrophoben Bereiche weitgehend von Kupfer frei sind und nur einige wenige Aggregate aufweisen.

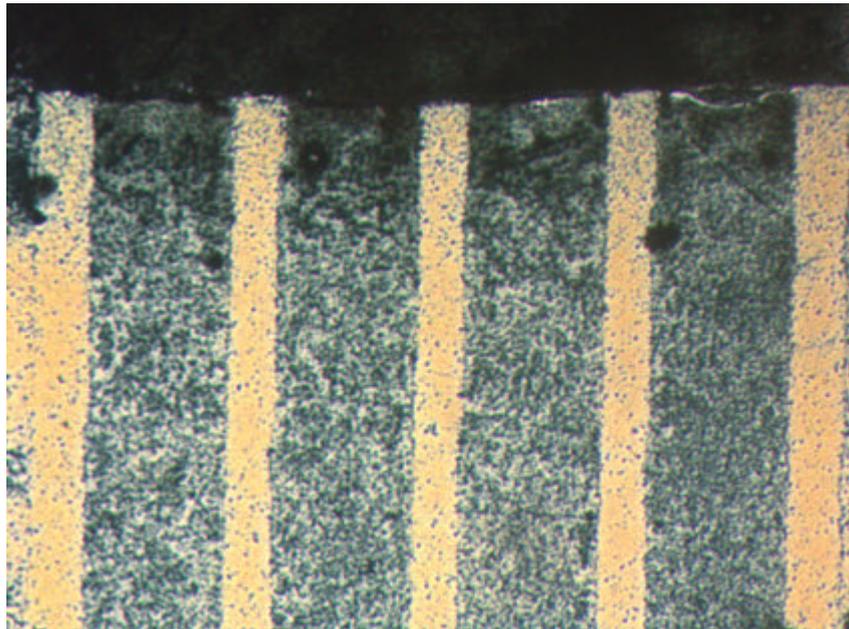


Abbildung (25) Durchlichtaufnahme einer verkupferten Oberfläche mit 50 μ m breiten hydrophilen und 25 μ m breiten hydrophoben Bereichen

In den 5 μ m Linien in Abbildung (26) kann in der linken Auflichtaufnahme das metallische Schimmern des Kupferüberzugs der Oberfläche erkannt werden. Dass sich das Kupfer selektiv bei diesem Träger auf eine der beiden Linienarten abgeschieden hat, kann aus der rechten

Durchlichtaufnahme in Abbildung (26) gesehen werden. Die dunklen Bereiche in dieser Aufnahme sind die Bereiche in denen das lichtundurchlässige Kupfer abgeschieden worden ist.

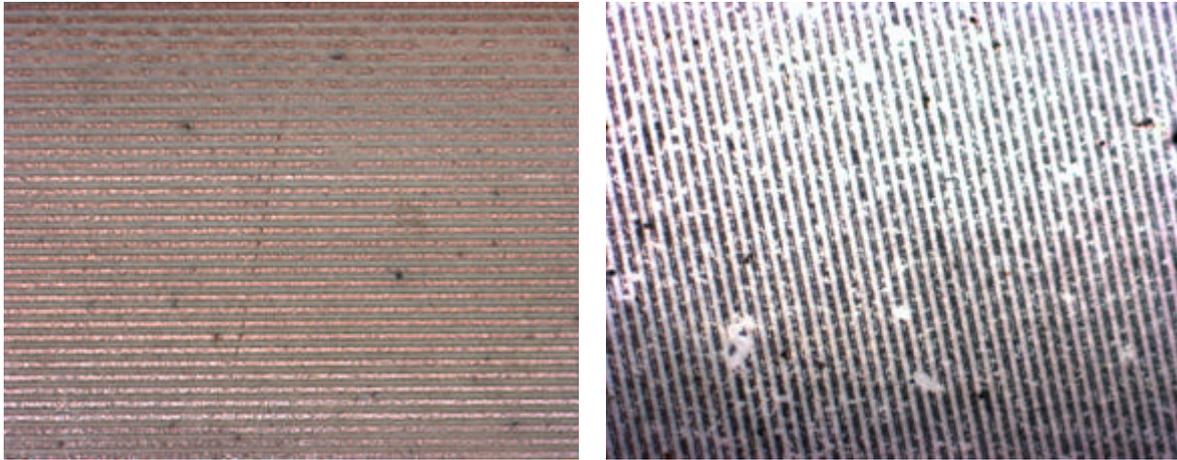


Abbildung (26) Verkupferte 5 μ m breite Linien; links Auflicht rechts Durchlicht

Entscheidend für eventuelle Anwendungsgebiete der hier vorgestellten Technik zur Erzeugung leitfähiger Strukturen ist der mit ihr zugängliche Größenbereich. In den Aufnahmen in Abbildung (27) ist die Durchlicht (rechts) und die Auflichtaufnahme (links) von verkupferten 500nm Strukturen gezeigt. Dabei ist in der Auflichtaufnahme wieder das durch Linien unterbrochene schimmernde Metall zu sehen. In der Durchlichtaufnahme kann etwas besser gesehen werden, dass es sich hierbei wirklich um einzelne Linien handelt. Allerdings ist die Größe der Strukturen an der Grenze des Auflösungsvermögens der optischen Mikroskopie, so dass die Aufnahmen nicht sehr deutlich sind. Durch die Symmetrie der verwendeten Stempel ist bei den Aufnahmen der verkupferten 5 μ m und 500nm breiten Linien eine direkte Zuordnung zwischen hydrophilen und hydrophoben Bereichen nicht möglich. Aus den Untersuchungen an den unsymmetrischen Linien wird jedoch gefolgert, dass auch die Verkupferung in diesen Fällen auch auf den hydrophilen Linien stattgefunden hat.

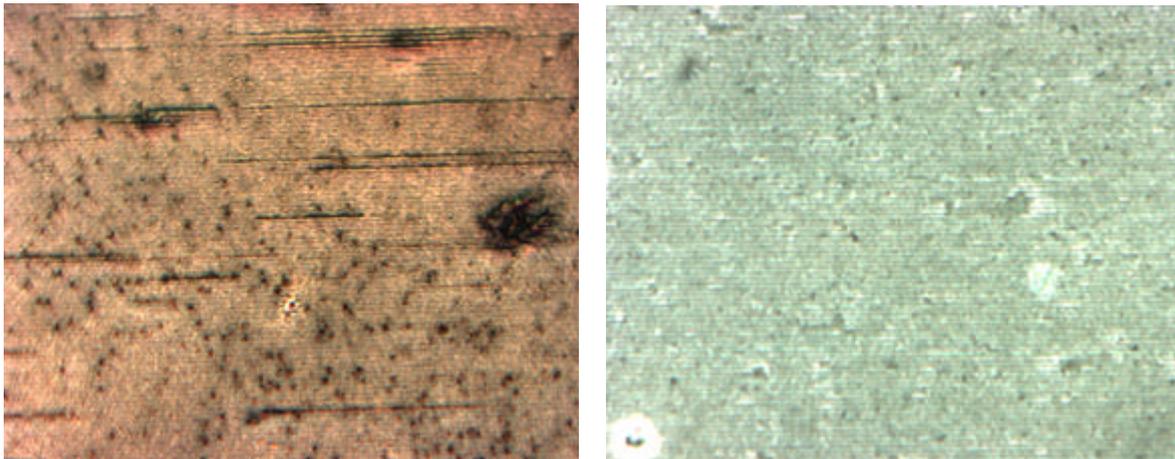
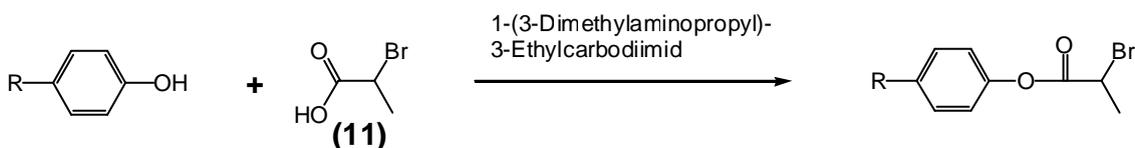


Abbildung (27) Verkupferte 500nm breite Linien; links Auflicht rechts Durchlicht

Nach identischer Vorbehandlung der Träger sollte sich neben Kupfer auch andere Metalle abscheiden lassen. Dies wurde anhand der Abscheidung von Nickel untersucht. Die stromlose Abscheidung von Nickel erfordert allerdings eine Temperatur von ca. 80°C. Bei diesen Temperaturen kommt es aber zur Ablösung des Blockcopolymerfilmes vom Substrat, so dass diese Reaktionsbedingungen nicht geeignet sind. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur auf ca. 50°C führt dazu, dass die Filme stabil auf dem Substrat haften bleiben, aber es findet auch nach längeren Reaktionszeiten kaum eine Nickelabscheidung auf dem Polymerfilm statt.

2.8.3 Veresterung strukturierter Oberflächen

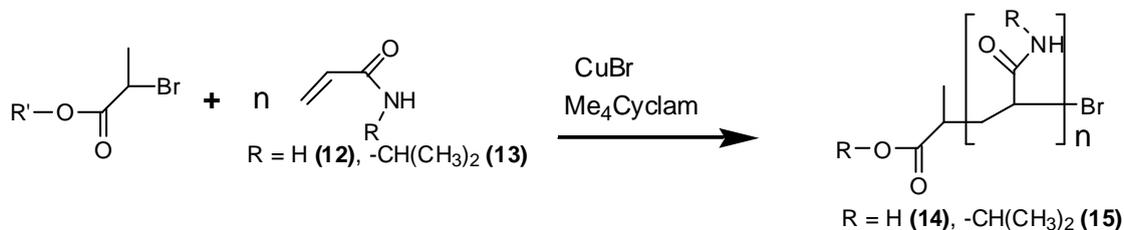


Nach erfolgter Reorientierung befinden sich an der Oberfläche des modifizierten Substrates OH Gruppen. Diese tragen nicht nur zu den hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche bei, sondern sind auch für chemische Reaktionen zugänglich und können so für organische Synthesen genutzt werden. Eine Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung die sich daraus ergibt, ist das Anbinden von Polymeren an die Oberfläche. Dies kann z.B. durch eine „grafting-from“ Polymerisation mittels ATRP-Polymerisation erreicht werden. Dazu werden die OH Funktionalitäten zur Anbindung eines ATRP-Initiators durch Veresterung genutzt.

Aufgrund der Stabilitätsprobleme der Polymerfilme gegen verschiedene Lösungsmittel werden diese Veresterungen in wässrigen Lösungen mit einem wasserlöslichen Carbodiimid verwendet. Dazu werden 1-(3-Dimethylaminipropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid und 2-Brompropionsäure in Wasser gelöst und in diese Lösung der zu veresternde Polymerfilm für 1h gelegt. Im Anschluss an die Reaktion wird der Träger gründlich mit vollentsalztem Wasser gespült. Die Charakterisierung eines so präparierten Filmes erweist sich als schwierig. Die bei der Veresterung der Oberfläche aufgebrauchte Materialmenge ist zu gering, um die sonst üblichen Methoden wie z.B. IRSpektroskopie zu verwenden.

Die weitaus besser geeignete Untersuchungsmethode für Oberflächenmodifizierungen dieser Art ist die Kontaktwinkelmessung. In Messungen an mit Propionsäurebromid veresterten Oberflächen kann ein Kontaktwinkel von ca. 89° gemessen werden. Dieser ist gegenüber unveränderten hydrophilen Oberflächen leicht erniedrigt und kann somit als Hinweis für die erfolgreiche Veresterung dienen. Durch die angeschlossene grafting-from Polymerisation wird dieses Ergebnis noch bestätigt, da diese nur bei veresteter Oberfläche erfolgreich sein kann.

2.8.4 Grafting-from Polymerisation



Für das Aufbringen von Polymeren stehen, wie zuvor schon beschrieben, grafting-from oder grafting-to Methoden zur Verfügung. In diesem Abschnitt wird der zuvor durch Veresterung aufgebrauchte ATRP-Initiator zur Polymerisation von Acrylamid (**12**) und N-Isopropylacrylamid (**13**) verwendet¹⁰⁵.

Ein vorher mit 2-Brompropionsäure veresteter Träger wird in eine für Objektträger geeignete Küvette mit Hahn gelegt und diese dann mit einem Septum verschlossen Nachdem die Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren und Befüllen mit Stickstoff vom Sauerstoff befreit worden ist, wird eine 1:1 Mischung aus einer entgasten Lösung des zu polymerisierenden Monomers in

Wasser und der zur Polymerisation benötigten Katalysatorlösung gegeben. Als Monomere werden Acrylamid (**12**) oder N-Isopropylacrylamid (**13**) verwendet, die beide mit einer Mischung von Kupfer(I)bromid und 1,4,8,11-Tetraaza-1,4,8,11-tetramethylcyclotetradecan (Me₄Cyclam) als Katalysatorlösung polymerisiert werden können. Dabei dient das Me₄Cyclam als Komplexierungsreagenz des sonst in Wasser unlöslichen Kupfer(I)bromids. Im Fall der Polymerisation von Acrylamid (**12**) wird die grafting-from Polymerisation innerhalb 1h bei 40°C durchgeführt.

Die Polymerisation von N-Isopropylacrylamid (**13**) wird im Gegensatz dazu bei Raumtemperatur durchgeführt, da Poly(N-Isopropylacrylamid) (**15**) einen LCST bei 32°C besitzt und durch Verminderung der Reaktionstemperatur eine Fällungspolymerisation vermieden wird. Um dennoch die Polymerisation nicht zu früh abubrechen, wird die Reaktionszeit auf 2h ausgedehnt. Die Polymerisation wird in beiden Fällen durch Öffnen der Apparatur und den dadurch eindringenden Luftsauerstoff beendet. Die Reinigung der auf diese Weise hergestellten Träger erfolgt durch gründliches Abspülen mit Milliporewasser.

Aus der Literatur¹⁰⁶ ist bekannt, dass die Polymerisation von N,N-Dimethylacrylamid innerhalb weniger Minuten beendet ist und die erhaltenen Polymere keine charakteristischen Eigenschaften von durch lebende radikalische Polymerisationen hergestellten Polymeren aufweisen. So besitzen z.B. die entstandenen Polymere eine zu große Polydispersität, keine definierte Endgruppen Funktionalität und das erhaltene Molekulargewicht weist größere Differenzen zu den berechneten Werten auf.

Eine detaillierte Charakterisierung des auf der Oberfläche fixierten Polymeres, um diese Ergebnisse an der hier durchgeführten Polymerisation zu bestätigen, ist aufgrund der geringen Menge des auf die Oberfläche aufpolymerisierten Materials nicht möglich. Allerdings gibt es bei den hier durchgeführten Polymerisationen Hinweise, die den nicht lebenden Charakter bestätigen. So können in den Polymerisationslösungen große Mengen an Polymer durch Ausfällen nachgewiesen werden. Dazu wird im Fall von polymerisiertem Acrylamid (**14**) Aceton zu der Reaktionslösung gegeben. Bei Poly(N-Isopropylacrylamid) (**15**) kann das Ausfällen des Polymers am einfachsten durch Erwärmen der Reaktionslösung herbeigeführt werden. In beiden Fällen kann so der Erfolg der grafting-from Polymerisation schnell nachgewiesen werden, da die Bildung des Polymers in Lösung ausbleibt, wenn z.B. Luft in die Apparatur eingedrungen ist. Ein Ablösen der durch Esterbindungen an der Oberfläche fixierten Polymere kann ausgeschlossen werden, da die Hydrolyse von Esterbindungen in neutralen Lösungen ein sehr langsamer Prozess

ist. Die Menge an in der Lösung nachweisbarem Polymer ist zu groß um ausschließlich dadurch gebildet zu werden.

Eine direkte Charakterisierung des an der Oberfläche fixierten Polymers kann durch Kontaktwinkelmessungen, oder bei Verwendung von mit Gold beschichteten Glaträgern durch IR-Spektroskopie oder SPR-Spektroskopie erfolgen. Bei der IR-Spektroskopie ist z.B. die Carbonylbande des Amids bei ca. 1675cm^{-1} deutlich zu erkennen (Abbildung (28)).

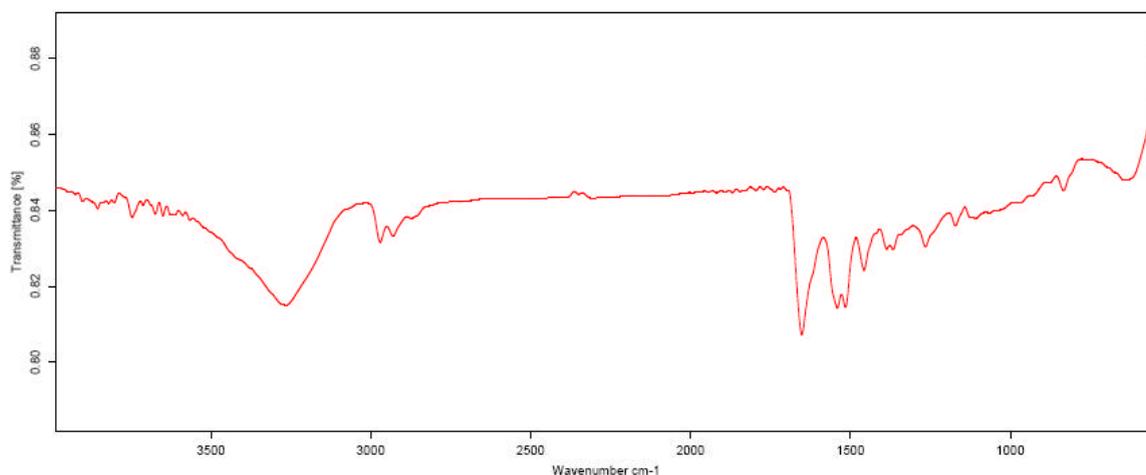


Abbildung (28) IR-Spektrum eines auf der Oberfläche durch grafting from Polymerisation erzeugten PNIPAM Films

Der Kontaktwinkel der auf diese Weise modifizierte Oberfläche ist nicht nur von der Art des aufgetragenen Polymers abhängig, sondern auch von der Dicke des bei der Polymerisation entstehenden Films. Der Kontaktwinkel bei dicken Polymerfilmen aus Poly(N-Isopropylacrylamid) (**15**) liegt deutlich unter dem eines veresterten Trägers von 67° . Das auf diese Weise hergestellte Polymer kann bei dünneren Filmen allerdings auch Kontaktwinkel aufweisen, die zwischen 89° , für eine mit dem ATRP-Initiator veresterte Oberfläche, und 67° für eine reine Poly(N-Isopropylacrylamid) (**15**) Oberfläche liegen. Eine genauere Korrelation zwischen den Dicken des aufgetragenen Polymerfilmes und dem Kontaktwinkel wird allerdings nicht durchgeführt.

Für Systeme auf denen Poly(Acrylamid) (**14**) auf die Oberfläche aufpolymerisiert wird, können die gleichen Beobachtungen, wie für Poly(N-Isopropylacrylamid) (**15**) gemacht werden. Hier kann allerdings ein minimaler Kontaktwinkel von 62° erreicht werden. Die größere Hydrophilie des unsubstituierten Acrylamids kann durch das Fehlen der Isopropylseitenkette erklärt werden.

Wie zuvor schon erwähnt, besitzt Poly(N-Isopropylacrylamid) (**15**) in Wasser einen LCST von 32°C. Oberhalb dieser Temperatur fällt das Polymer aus wässrigen Lösungen aus. Bei an der Oberfläche fixiertem Polymer sollte dieses Lösungsverhalten durch Untersuchung der Schichtdicke dieses Polymers nachweisbar sein. Dazu wird die grafting-from Polymerisation auf einem vorher mit Gold bedampften Glaträger durchgeführt auf dem das Blockcopolymer (**13BTH**) gescpincoated wurde und der auf der Oberfläche aufgegraftete Film durch SPR-Messungen beobachtet. Im Gegensatz zu den SPR-Messungen des amphiphilen Blockcopolymers sind dieses mal keine genauen Schichtdicken bestimmbar. Dies liegt daran, dass sich Poly(N-Isopropylacrylamid) (**15**) bei Kontakt mit Wasser sofort löst und dadurch das an der Oberfläche fixierte Polymer quillt. Aufgrund dieser Tatsache kann die Dicke des Polymerfilmes zwischen den Messungen an Luft und im Wasser nicht mehr als konstant angesehen werden. Um dennoch eine Auswertung der SPR-Messungen zu ermöglichen wird der Brechungsindex des Polymers bei der Berechnung der Schichtdicke zu 1,5 angesetzt, was aber nicht die Tatsache berücksichtigt dass er sich beim Quellen ändert.

Bei den nun durchgeführten SPR-Messungen (Abbildung (29)) wird die Temperatur des Wassers von 20°C bis 38°C in 2°C Schritten langsam erwärmt und nach kurzer Wartezeit, bis der Temperatenausgleich abgeschlossen ist, bei den einzelnen Temperaturen die Schichtdicke des Polymers (**15**) bestimmt. Dabei kann festgestellt werden, dass die Schichtdicke des gequollenen Polymerfilmes bis 32°C unabhängig von der Temperatur des Wassers ist. Bei 32°C allerdings ist eine deutliche Änderung der Schichtdicke zu erkennen¹⁰⁷. Die Änderung der mit der SPR-Spektroskopie gemessenen Schichtdicken entspricht allerdings nicht den Erwartungen und nimmt nicht ab, sondern zu. Diese Zunahme der gemessenen Schichtdicken kann dadurch erklärt werden, dass bei der Auswertung sowohl für den gequollenen als auch für den kollabierten Zustand des Polymers der gleiche Brechungsindex angenommen wird. Gemessen wird bei der SPR-Spektroskopie aber die optische Dichte, die sich aus dem Brechungsindex und der Schichtdicke des Materials zusammensetzt.

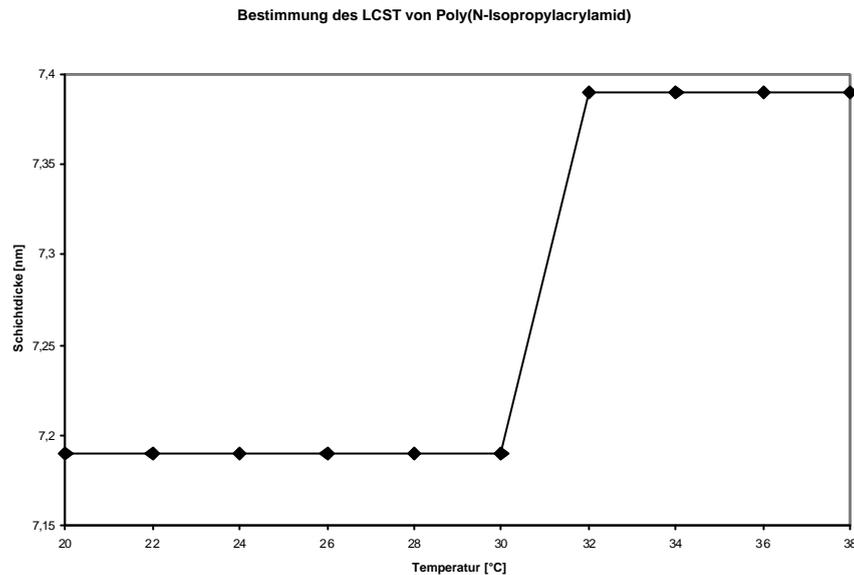


Abbildung (29) Temperaturabhängige Messung der Schichtdicke von Poly(N-Isopropylacrylamid)

Da nun der Brechungsindex sowohl für den gequollenen Film, als auch für den kollabierten Film unbekannt ist, kann die genaue Dicke, bis zu der sich die Ketten in der Lösung erstrecken, nicht bestimmt werden. Die Änderung des Films an der Oberfläche kann aber selektiv detektiert werden.

Eine weitere Methode den LCST von Poly(N-Isopropylacrylamid) (15) an Oberflächen zu beobachten, besteht darin QCM^{108,109} an gegratteten Filmen durchzuführen. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen wird ein Temperaturprogramm durchlaufen, wobei die Reversibilität des Prozesses gezeigt werden kann (Abbildung (30)). Um diese Messungen zu ermöglichen muss die Probenpräparation dieses Mal auf einem Schwingquarz durchgeführt werden. Dabei ist es, wie auch bei den SPR-Messungen zuvor, wichtig nach jedem Präparationsschritt die veränderten Eigenschaften des Kristalls zu bestimmen, um die Auswertung des eigentlichen auf der Oberfläche gegratteten Polymers zu ermöglichen. Das heißt, die Eigenschaften des Kristalls werden ohne jegliche Modifizierung, nach dem Aufbringen des amphiphilen Blockcopolymers im gequollenen Zustand und nach der Veresterung mit dem ATRP-Initiator bestimmt. Im Anschluss daran wird, wie zuvor beschrieben, ein Poly(N-Isopropylacrylamid)film aufgebracht. Bei QCM-Messungen wird die Resonanzfrequenz und die Dämpfung eines Schwingquarzes dazu benutzt Informationen über die Masse und die Eigenschaften des auf die Oberfläche des Schwingquarzes gebrachten Materials zu erhalten¹¹⁰. So kann prinzipiell aus der

Frequenzverschiebung und einigen Gerätekonstanten die Masse des auf dem Quarz aufgetragenen Materials bestimmt werden. Da die Bestimmung der Gerätekonstanten nur mit erheblichem Aufwand möglich ist, werden meist nur die relativen Frequenzänderungen zu Auswertungszwecken genutzt. So geht generell eine Massezunahme des Schwingquarzes mit einer Frequenzerniedrigung einher.

Bei den hier gezeigten QCM Messungen wird der beschichtete Kristall unter Wasser^{111,112} mehreren Temperaturzyklen zwischen 25-45°C unterzogen. Während dieser Temperaturänderungen werden die sich ändernden Eigenschaften des Systems bestimmt. Betrachtet man sich einen Heiz- und Kühlzyklus kann aus den temperaturabhängigen Frequenzverschiebungen erkannt werden, dass generell die Resonanzfrequenz des Schwingkristalls bei Temperaturen unterhalb von 32°C ca. 10 Hz unter der Frequenz für Temperaturen oberhalb von 32°C liegt. Bei 32°C, dem LCST von Poly(N-Isopropylacrylamid) **(15)**, fällt bzw. steigt die Frequenz sprunghaft und zeigt somit eine spontane Veränderung der scheinbaren Masse des auf dem Schwingquarz fixierten Materials an.

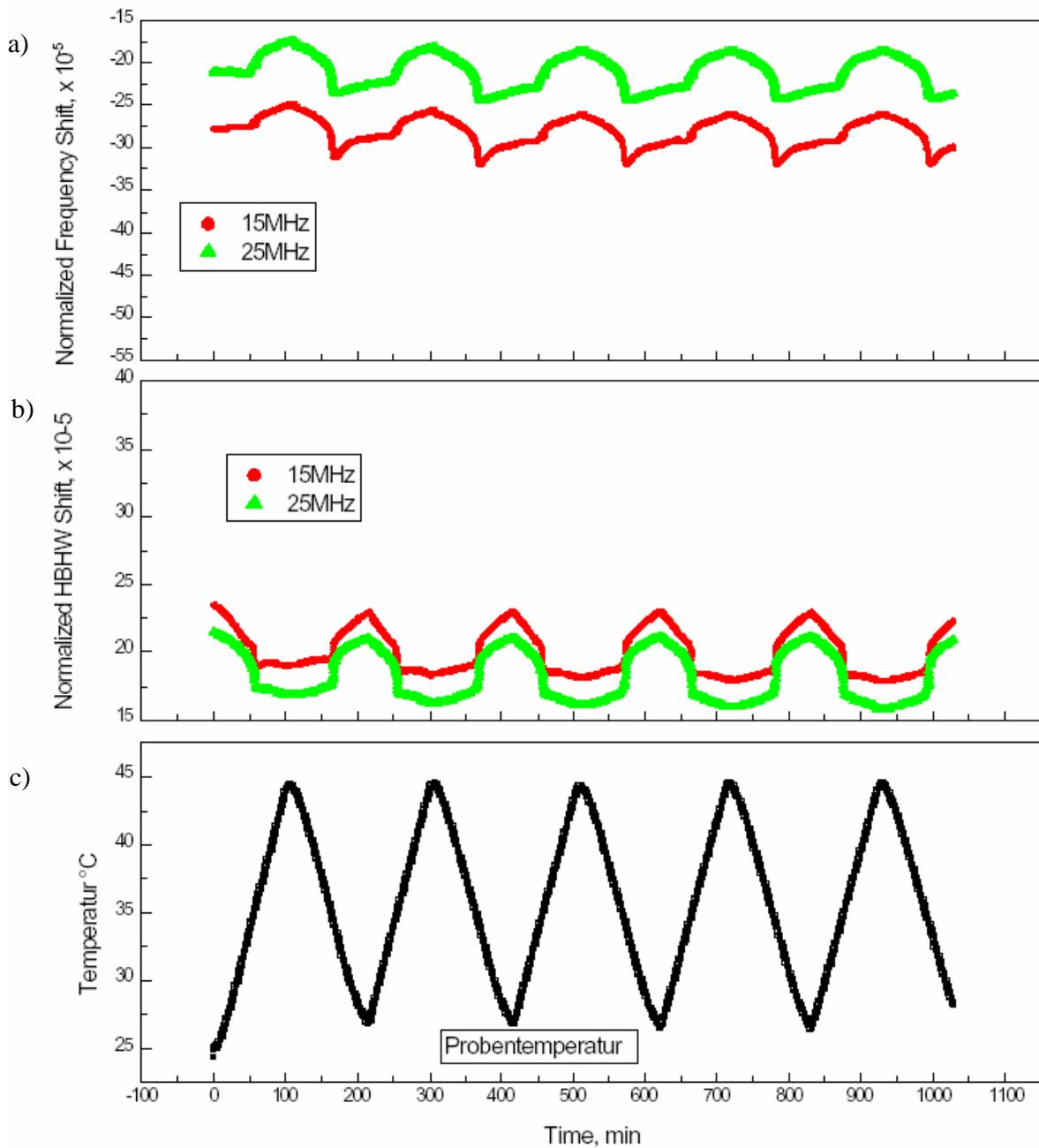


Abbildung (30) Temperaturabhängige QCM-Messungen eines Poly(N-Isopropylacrylamid)films

- a) Änderung der Masse
- b) Änderung der Dämpfung
- c) Änderung der Temperatur

Zur genaueren Untersuchung der Vorgänge wird das Experiment in verschiedene Abschnitte eingeteilt. Im ersten Teil möchte ich die Veränderungen des Filmes beim Übergang vom

kollabierten Film in den gequollenen Zustand betrachten, der durch den Kühlen der Probe unterhalb von 32°C erreicht werden kann (Teil A Abbildung (31)).

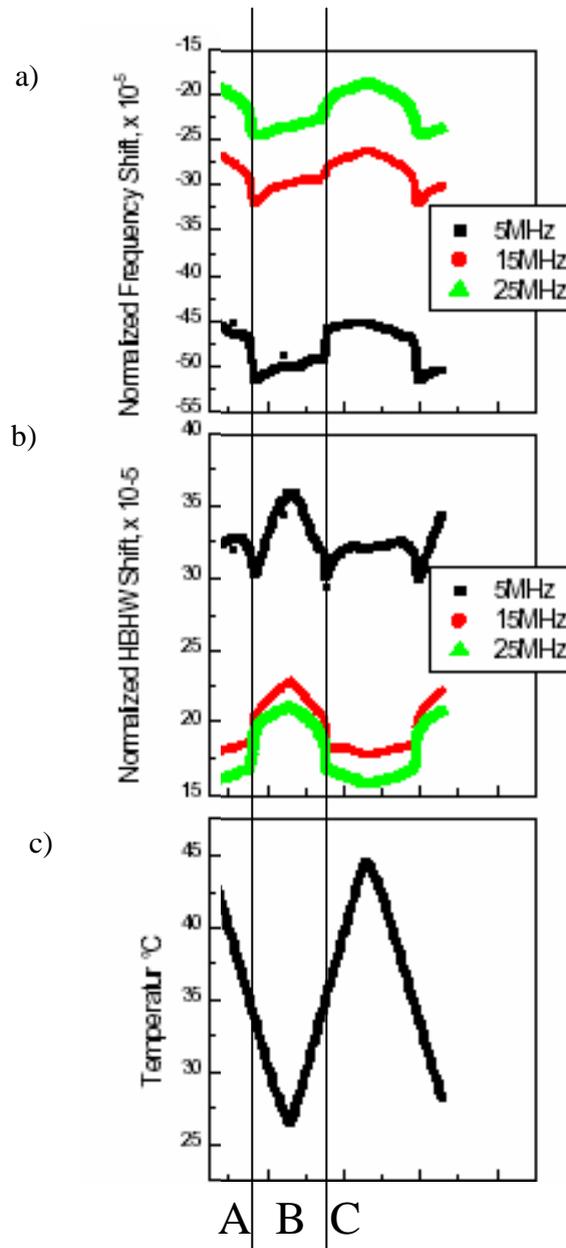


Abbildung (31) Detaillierte Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens von Poly(N-Isopropylacrylamid) durch QCM-Messung:

- a) Änderung der Masse
- b) Änderung der Dämpfung
- c) Änderung der Temperatur

Die auf diese Weise beobachtete Massezunahme des Filmes im gequollenen Zustand (Abbildung (31) a) kann auf die Einlagerung von Wasser in den Polymerfilm erklärt werden. Neben der

Massezunahme durch das Wasser im gequollenen Polymer unterscheiden sich auch die mechanischen Eigenschaften des gequollenen Polymers im Vergleich zu dem kollabierten Zustand, welches bei Temperaturen oberhalb von 32°C gebildet wird (Abbildung (31) b).

Durch die Aufnahme des Wassers wird der Film des Polymers weicher und bewirkt somit eine gegenüber einem festeren Material eine größere Dämpfung, die auch in den hier gezeigten Aufnahmen gesehen werden kann.

Betrachtet man nun den Umgekehrten Fall, also das Kollabieren des gequollenen Polymers (Teil C Abbildung (31)), so wird das Wasser aus dem Polymerfilm wieder frei und trägt somit nicht mehr zur Masse des auf der Oberfläche fixierten Filmes bei. Daraus folgt eine Masseabnahme, die sich in der Zunahme der Resonanzfrequenz des Schwingkristalls zeigt. Des Weiteren besitzt dieser kollabierte Film des Poly(N-Isopropylacrylamid)s eine größere Steifigkeit gegenüber dem gequollenen Zustand. Dies wird durch die Abnahme der Dämpfung in dem zugehörigen Teil des Spektrums deutlich. Neben den bisher erwähnten Effekten, die sich in den Sprüngen der Frequenz bzw. Dämpfung bei 32°C erkennen lassen, ist in den gezeigten Aufnahmen noch eine Überlagerung des bisher besprochenen Verhaltens der Kurven mit der thermischen Abhängigkeit des Schwingverhaltens des Kristalls zu erkennen. Dies ist deutlichen in den an die Temperaturkurven gekoppelten Steigungsverhalten zu sehen (Teil B Abbildung (31)). So weist die Frequenz bei 45°C ein Maximum und bei 25°C ein Minimum auf.

Eine direkte Charakterisierung des auf der Oberfläche aufgegrafteten Polymers kann durchgeführt werden, wenn die Esterbindung des Initiators gespalten wird und das Polymer dadurch in Lösung gebracht wird. Um eine möglichst vollständige Reaktion zu bekommen wird für diesen Vorgang die Hydrazinolyse gewählt. Dazu wird ein Träger für 2h in eine 50%ige Lösung aus Wasser und Hydrazinhydrat gelegt und im Anschluss alle verbleibenden flüchtigen Bestandteile der Lösung im Vakuum langsam verdampft. Der Rückstand dieser Reaktion wird mit Wasser übergossen und von den wasserlöslichen Bestandteilen mithilfe einer wässrigen GPC das Molekulargewicht bestimmt (Abbildung (32)). Aus dieser GPC-Messung kann das Molekulargewicht zu ca 1600 (g/mol) bestimmt werden (Tabelle (5)).

Tabelle (5) GPC-Daten von auf der Oberfläche abgelösten Poly(N-Isopropylacrylamid)s

			M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
PIAA	Poly(N-Isopropylacrylamid)	an Oberfläche	1597	854,8	1,87

Aufgrund der an der Oberfläche gebundenen geringen Materialmenge ist eine weitere Charakterisierung des an der Oberfläche gebundenen Poly(N-Isopropylacrylamid) nicht möglich.

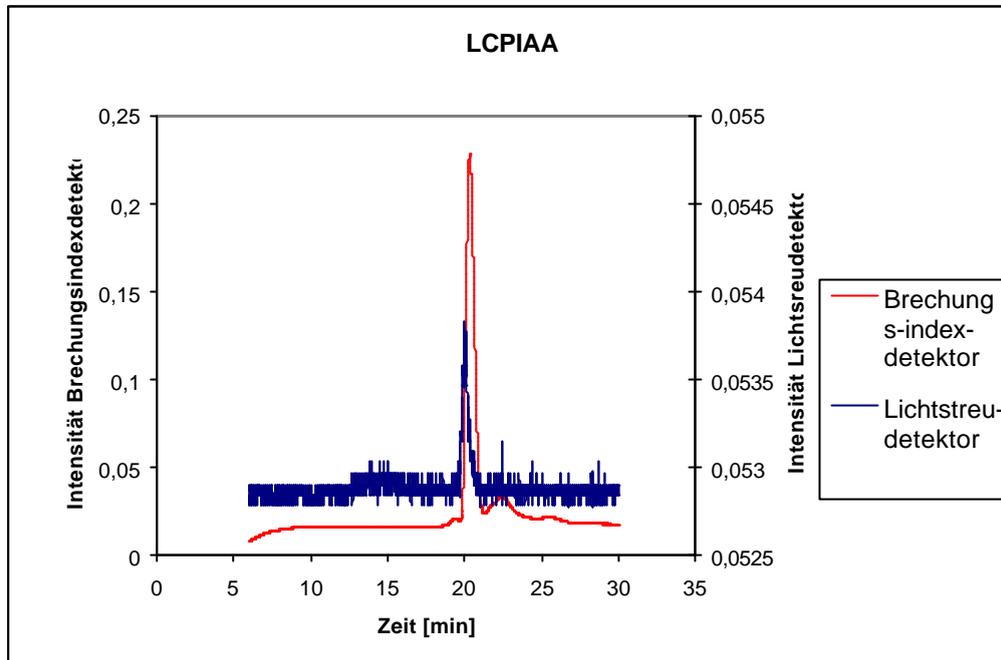


Abbildung (32) GPC-Chromatogramm des wasserlöslichen Anteils des durch Hydrazinolyse abgespaltenen Polymers von einer Oberfläche

2.8.5 Aufbringung von Polyelektrolyten auf Oberflächen

Neben den bisher beschriebenen Methoden organisches Material durch kovalente Bindungen auf einer Oberfläche zu fixieren, gibt es noch die Möglichkeit die Fixierung durch Adsorption zu erreichen. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen grafting-from Methoden wird hierzu ein grafting-to Ansatz verwendet. Um eine dauerhafte Verbindung des Materials auf der Oberfläche zu erreichen, sind genügend große attraktive Wechselwirkungen zwischen dem aufzubringenden Material und der Oberfläche erforderlich. So können z.B. auf geladenen Substraten Ionomere oder Polyelektrolyte abgeschieden werden^{47,48}. Dazu wird das Substrat in eine Lösung mit einem der Oberfläche entgegengesetzt geladenem Polyelektrolyt gebracht. Aufgrund von entropischen Effekten zwischen dem Ionomer in Lösung und der Oberfläche scheidet sich das Polymer auf der Oberfläche ab. Dieser Effekt wird durch die bei der Anlagerung des Polyelektrolyten an die Oberfläche frei werdenden Gegenionen hervorgerufen. Auf diese Weise entsteht eine neue Oberfläche, die entgegengesetzte geladene Festionen zu dem zuvor geladenen Substrat besitzt.

Auf dieser neuen Oberfläche kann nun wiederum ein geladenes Polymer abgeschieden werden. Dieses Vorgehen erlaubt es auf Oberflächen Multischichten von geladenen Polymeren dauerhaft aufzubringen.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymer befinden sich phenolische OH-Gruppen in den hydrophilen Bereichen der Oberfläche. Diese OH-Gruppen können einfach mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung deprotoniert und so negative Ladungen auf der Oberfläche erzeugt werden. Zur Deprotonierung der Hydroxygruppen reichen schon wenige Sekunden in der Natriumhydroxid-Lösung aus, um Ladungen auf der Oberfläche zu erzeugen. Auf so vorbereiteten Oberflächen können kationische Polyelektrolyte abgeschieden werden. Die eigentliche Abscheidung des Polyelektrolytes erfolgt aus verdünnten wässrigen Lösungen mit Konzentrationen von ca. 10^{-2} mol/l. Diesen Lösungen wird meistens noch ein weiteres Lösungsmittel zugesetzt, um die Lösungseigenschaften der Polymere zu verbessern. So wird z.B. hier bei der Abscheidung des kationischen Poly(Thiophen)s (**16**)¹¹⁶ dem Wasser ca. 10% Ethanol zugesetzt. Die Fixierung des Polyelektrolytes erfolgt innerhalb von 10 min auf der Oberfläche¹¹³. Interessante Eigenschaften des hier verwendeten Thiophens sind die Leitfähigkeit von mit Iod dotierten Polythiophenen und die Farbigkeit des Polymers. Die elektrischen Eigenschaften in Kombination mit der hier verwendeten Strukturierungsmethode können genutzt werden um selektiv leitfähige Strukturen auf Oberfläche zu erzeugen. Die Farbe des Polymers ermöglicht es diese Methode der Materialfixierung auf strukturierten Substraten einfach zu verfolgen. In Abbildung (33) ist eine Mikroskopaufnahme einer so durchgeführten Strukturierung zu sehen. In diesem Bild ist deutlich der Farbunterschied zwischen den mit dem Polyelektrolyt beschichteten hydrophilen Bereichen und den hellen, nicht mit Polyelektrolyt beschichteten, hydrophoben Bereichen zu erkennen.

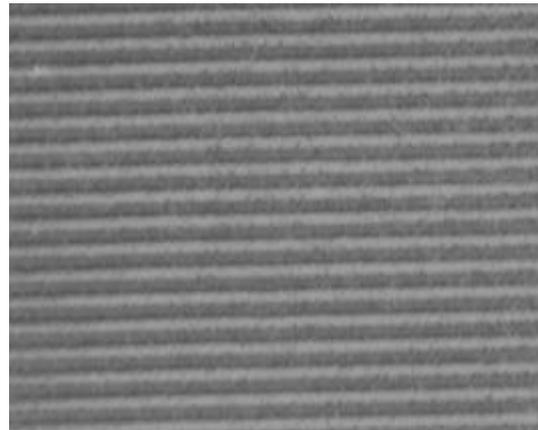
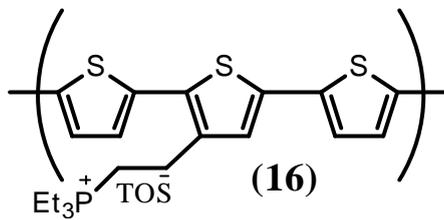


Abbildung (33) links Strukturformel des kationischen Polythiophens; rechts Lichtmikroskop Aufnahme von damit beschichteten 5 μ m breiten Linien

Die Kombination von Polyelektrolyten mit der hier benutzten Soft Lithographie Technik erlaubt es kompliziertere Strukturen aufzubauen. So kann die Abscheidung des Polyelektrolyten in einem quadratischen Muster erfolgen. Dazu wird ein Stempel im 90° Winkel auf ein mit einem negativ geladenen Linienmuster strukturierten Substrat aufgesetzt. Wird nun eine Polyelektrolytlösung an die Kante des Stempels gebracht, ziehen die Kapillarkräfte die Polyelektrolytlösung in die Stempelstrukturen hinein. Die Abscheidung des Polyelektrolyts auf der Oberfläche findet dann ausschließlich auf den Bereichen statt, an denen sich die negativen Ladungen des Substrates und die Polyelektrolytlösung befinden. Dies führt zu einem quadratischen Muster des Polyelektrolyten auf der Oberfläche. In der AFM-Aufnahme in Abbildung (34) sind die gegenüber den unbehandelten Bereichen leicht erhobenen negativen Linien zu sehen. Der auf diesen Linien abgeschiedene kationische Polyelektrolyt durch die quadratischen Erhöhungen auf den negativen Linien zu erkennen. Da die Oberfläche immer noch Bereiche mit negativen Ladungen aufweist, kann auf einer solchen Oberfläche ein zweites Polymer abgeschieden werden.

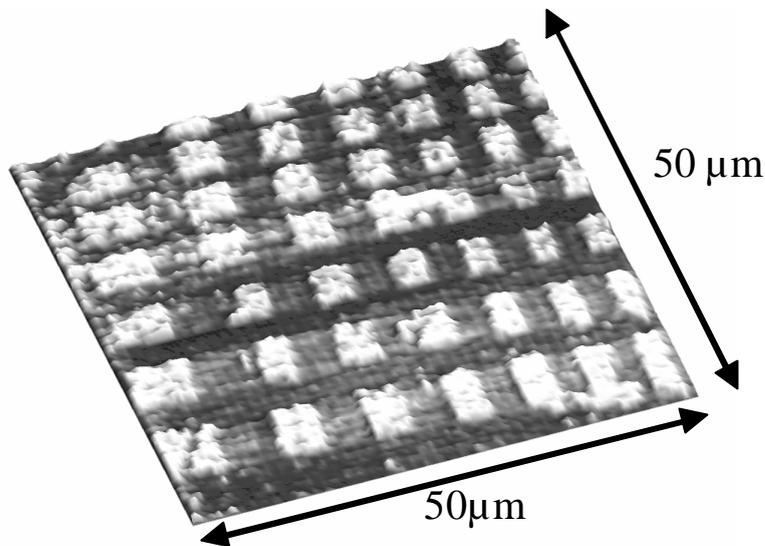
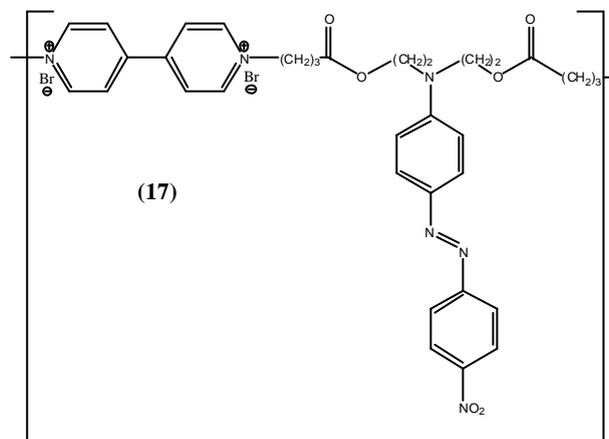


Abbildung (34) quadratisch abgeschiedener Polyelektrolyt

Die vorher vorgestellte Methode ist geeignet eine Vielzahl von verschiedenen Polyelektrolyten strukturiert auf Oberflächen aufzubringen. So ist das Vorgehen zum Aufbringen des Polyelektrolyten **(17)**¹¹⁴ analog zu dem vorher beschriebenen Verfahren, das für das Aufbringen des Polythiophens verwendet wird.



Bei Verwendung dieses Polyelektrolyten hat sich allerdings gezeigt, dass die Deprotonierung der Oberfläche bei Verwendung des Blockcopolymeren (**1_{13BTH}**) nicht unbedingt nötig ist. Wird das Substrat 1 h in der Polyelektrolytlösung aufbewahrt, ohne die Oberfläche zuvor mit Natriumhydroxid-Lösung zu behandeln, findet dennoch eine Abscheidung des Polyelektrolyten auf der Oberfläche statt (Abbildung (35)). Wenn man einen solchen Träger im Lichtmikroskop

betrachtet, kann man in der Selektivität und der Menge des abgeschiedenen Polyelektrolyten keinen Unterschied zu der anderen Variante feststellen. Die Abscheidung des Polyelektrolyten beruht in diesem Fall auf dem Gleichgewicht, das sich zwischen den phenolischen OH-Gruppen und der wässrigen Lösung einstellt. So liegt ein kleiner Teil der OH-Funktionalitäten disproportioniert und somit als Ionen vor. Durch Anlagerung von Polyelektrolyten werden diesen Gruppen andere Gegenionen angeboten und das Gleichgewicht verschiebt sich, so dass immer mehr OH-Gruppen disproportionieren und weitere Polymerketten an der Oberfläche fixiert werden können.

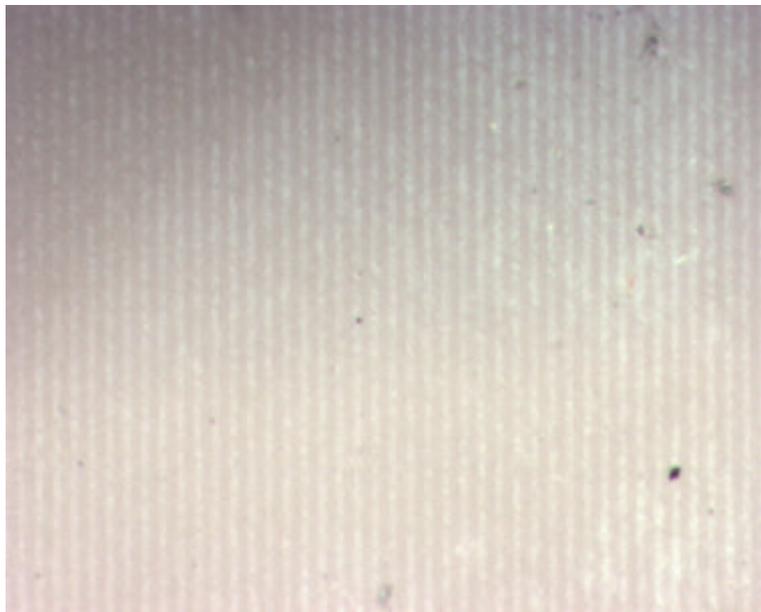
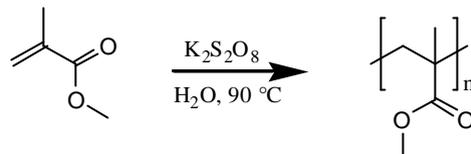


Abbildung (35) Abscheidung eines Polyelektrolyten ohne zuvor die Oberfläche zu deprotonieren

2.8.6 Synthese von Polymerlatizes

Zur Darstellung von photonischen Kristallen werden Strukturen benötigt die ihren Brechungsindex periodisch ändern. Diese Änderung muss in der Größenordnung der Wellenlänge des gestreuten Lichtes liegen. Der physikalische Hintergrund für diesen Effekt ist die Braggreflexion des Lichtes, die das Licht in seine Wellenlängen aufspalten kann. Innerhalb der photonischen Kristalle ist die Ausbreitung des Lichtes für bestimmte Wellenlängen unmöglich. Dadurch werden Teile der elektromagnetischen Strahlung reflektiert, die als farbiges Licht

wahrgenommen werden können. Um nun photonische Kristalle darstellen zu können werden monodisperse Kugeln benötigt, die anschließend zu den eigentlichen photonischen Kristallen kristallisiert werden. Am einfachsten können diese Kugeln durch Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat hergestellt werden.



Dazu wird Kaliumperoxodisulfat in Milliporewasser gelöst und in einem verschlossenen Kolben durch Einleiten von Stickstoff bei 90°C für 20 min entgast. In diese Lösung wird nach dem Entgasen Methylmethacrylat als Monomer zugespritzt und zur Polymerisation gebracht. Zu Beginn der Reaktion können die gebildeten Oligomere als Emulgator angesehen werden, da sie aus einer ionischen, und somit wasserlöslichen, Kopfgruppe und einer wasserunlöslichen Polymerkette bestehen (Abbildung (36)). Da sich der Emulgator bei der Reaktion quasi selbst bildet, muss bei dieser Methode kein weiterer Emulgator zugesetzt werden. Die bei dieser Art der Polymerisation entstehenden Polymerlatizes werden durch die an der Oberfläche sitzenden negativen Ladungen des Initiators stabilisiert, und somit eine Koagulation des Polymers in Lösung verhindert. Auf diese Weise können Polymerlatizes im Größenbereich des sichtbaren Lichts, also 400 bis 800nm, hergestellt werden. Durch die Unterschiedliche Größe der Kugeln ist es möglich die Bandlücke, also die Wellenlänge die sich nicht im Kristall ausbreiten kann, zu variieren.

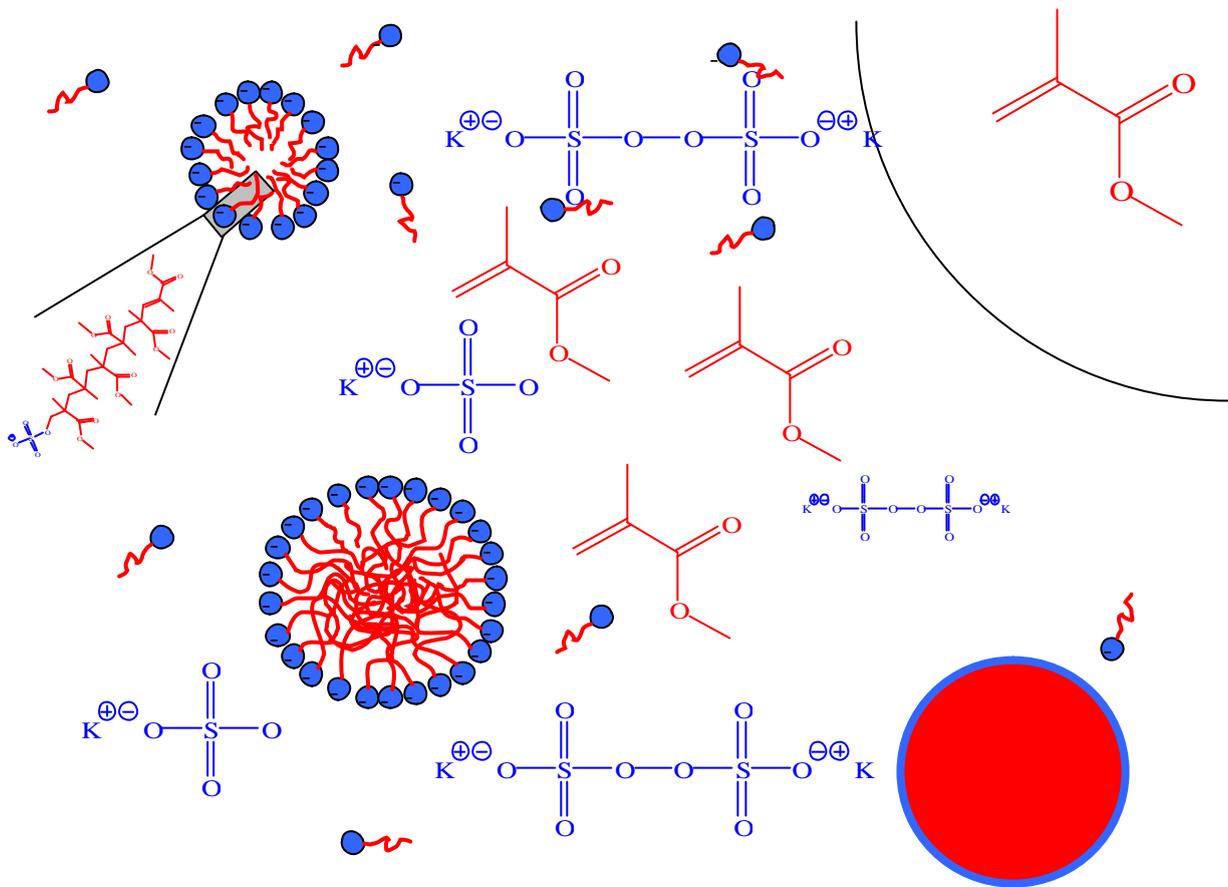


Abbildung (36) Schema der Emulgatorfreien Emulsionspolymerisation

2.8.7 Strukturierte Kristallisation von photonischen Kristallen¹¹⁵

Die zuvor dargestellten Polymerlatizes können auf verschiedene Weisen zur Kristallisation gebracht werden. Die einfachste Variante hierfür ist das Ausstreichen einer ca. 20%igen Polymersuspension in Wasser auf einem flachen Substrat wie z.B. einem Objektträger oder einem Siliziumwafer. Dabei verdunstet das Wasser und die Kugeln kommen sich näher und kristallisieren in einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Durch diese Kristallisation entsteht der photonische Kristall, der winkelabhängig verschiedene Farben des Lichtes reflektiert. Ein Nachteil dieser Kristallisationstechnik ist die Rissbildung, die aufgrund des Trocknungsprozesses und der damit verbundenen Volumenänderung innerhalb des photonischen Kristalls auftritt. Außerdem ist diese Art der Kristallisation für eine selektive Aufbringung der Kugeln, wie sie hier geplant ist, ungeeignet. Das Hauptproblem dabei ist, dass die Oberfläche unselektiv mit der

Kugellösung eingestrichen wird und der Ort der Kristallbildung durch den Ort der Verdunstung vorgegeben ist.

Für eine strukturierte Kristallisation der Kugellösung ist es nötig die Kugellösung dünn auf eine zuvor hydrophil/hydrophob strukturierte Oberfläche aufzubringen. Geeignete Methoden um Lösungen dünn auf Oberflächen aufzubringen sind z.B. Rakeln, das aber aufgrund der Größe der Polymerlatizes nur bedingt eingesetzt werden kann, oder die Lösung mit Hilfe von Airbrush¹¹⁶ auf die Oberfläche dünn aufzusprühen. Dabei entsteht zuerst ein gleichmäßig dünner Dispersionsfilm auf der Oberfläche des strukturierten Substrats. Aufgrund der unterschiedlichen hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche beginnt der Dispersionsfilm zu entnetzen, so dass sich die Dispersionslösung nur noch auf den hydrophilen Bereichen des Trägers befindet und dort die Kristallisation stattfindet. In Abbildung (37) ist ein auf diese Weise hergestellter Träger mit einer 50 μ m breiten hydrophilen und 25 μ m breite hydrophobe Strukturierung zu sehen. Man kann erkennen, dass die Fixierung der PMMA-Kugeln wie erwartet auf den hydrophilen Bereichen des Trägers stattfindet.

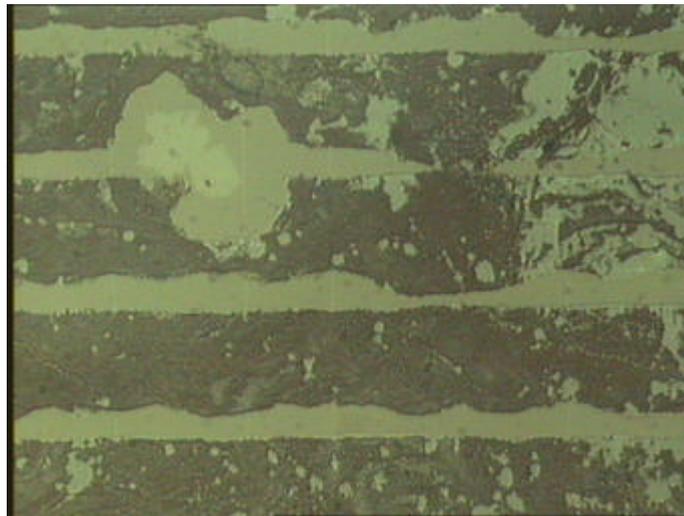


Abbildung (37) Durch Airbrush hergestellter photonischer Kristall auf 50 μ m breiten hydrophilen Linien

Allerdings gibt es bei dieser Art der Kristallisation Probleme, die nur schwer zu lösen sind. Eine Kontrolle über die aufgesprühte Menge an Dispersionslösung ist nur sehr schwer zu erreichen. Die Menge der aufgesprühten Dispersionslösung hat aber entscheidenden Einfluss auf die Dicke des sich ausbildenden Dispersionsfilms und somit auch auf die Entnetzungsseigenschaften. Um die Menge an Dispersionslösung die auf die Oberfläche aufgebracht wird zu kontrollieren,

können verschiedene Parameter variiert werden. So kann bei diesem Prozess direkt Einfluss auf den Luftdruck, mit der die Airbrush Apparatur betrieben wird, das Verhältnis zwischen Luft und Dispersion die aus der Airbrushpistole ausgestoßen wird und die Dauer mit der der Träger besprüht wird genommen werden. Der Luftdruck wird durch ein Manometer an der Presslufteinheit direkt eingestellt. Das Verhältnis zwischen Dispersionslösung und Luft wird an der Airbrushpistole mit Abstandshaltern geregelt. Der Punkt der am schwierigsten zu kontrollieren ist, ist die Dauer mit der der Träger besprüht wird. Da diese möglichst kurz sein muss und auch von den Umgebungsbedingungen wie z.B. Temperatur und Luftfeuchtigkeit abhängt, ist es schwierig reproduzierbare Bedingungen zu erhalten. Dies äußert sich darin, dass die Entzersetzung nicht immer wie erwünscht erreicht werden kann und die PMMA-Kugeln unregelmäßig auf dem Substrat verteilt sind. Ein weiterer Nachteil ist, dass durch die geringe Menge an Dispersionslösung die auf die Oberfläche aufgebracht wird, auch die Menge an Polymerkugeln recht gering ist. Dies verhindert die Ausbildung größerer photonischer Kristalle, da nicht genügend Kugeln vorhanden sind. Dies kann gut auf den SEM-Aufnahmen in Abbildung (38) gesehen werden. Dort sind sowohl einzelne Kugeln auf der Oberfläche, als auch Aggregate, die photonische Kristalle darstellen, sichtbar. Auf dieser Aufnahme kann außerdem erkannt werden, dass die Abscheidung der Kugeln fast ausschließlich auf den hydrophilen Linien erfolgt und diese somit selektiv ist.

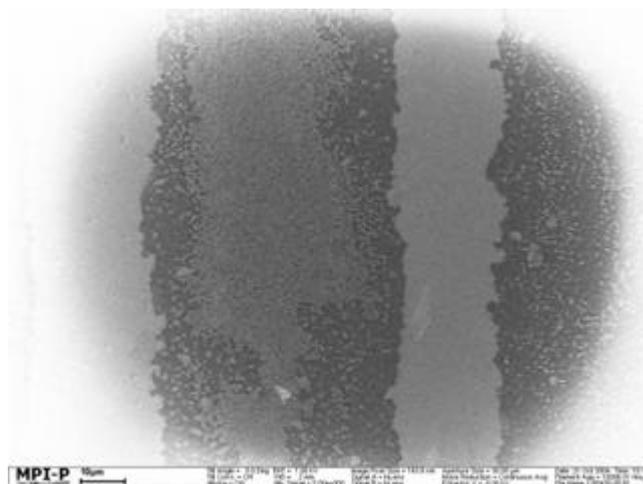


Abbildung (38) SEM-Aufnahme vereinzelter Kugeln und Teile von photonischen Kristallen auf einer strukturierten Oberfläche

Um die bisher genannten Probleme zu umgehen, wird eine andere Art photonische Kristalle herzustellen auf die hier verwendeten hydrophil/hydrophob strukturierten Substrate übertragen.

Bei dieser Art der Kristallisation wird das Substrat langsam mit Hilfe eines Planetengetriebes aus einer gerührten Polymerdispersion gezogen. Auf diese Weise wird eine Zuggeschwindigkeit von ca. 200nm/s erreicht. Die Kristallisation findet bei dieser Methode an der Grenzfläche Luft, Substrat und Meniskus der Polymerdispersion statt (Abbildung (39)). Auf diese Weise können photonische Kristalle hergestellt werden, die zu den durch einfaches Ausstreichen hergestellten weniger Risse aufweisen. Aufgrund der geringen Zuggeschwindigkeit ist die Kristallisation sehr störungsanfällig gegenüber Einflüssen von außen.

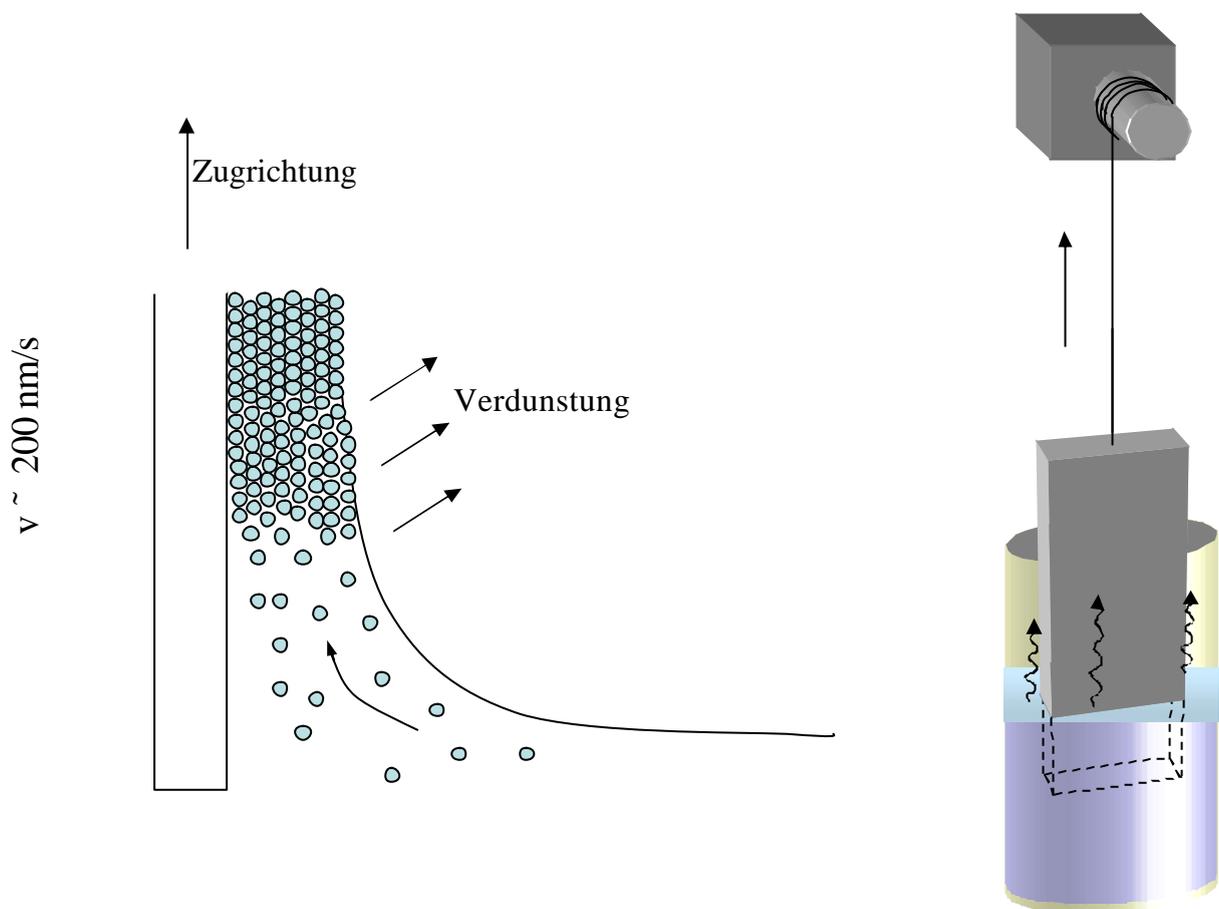


Abbildung (39) Schema der Kristallisation am Meniskus

Dazu zählen vor allen Dingen Erschütterungen und Luftbewegungen. Um diese zu minimieren steht die gesamte Apparatur auf einem Luftpolster, das durch einen Luftschlauch und Schaumstoff gebildet wird. Um Störungen durch Luftbewegungen zu vermeiden, ist das Gefäß aus dem das Substrat gezogen wird, also der Ort der Kristallbildung, von einem Kasten umgeben. Substrate die für eine Kristallisation verwendet werden können bestehen aus Glas oder Silizium.

Dies sind Materialien mit hydrophilen Eigenschaften auf denen die negativ geladenen Polymerkugeln gut haften können. Dabei haften zu Beginn der Kristallisation vereinzelt Kugeln auf dem Substrat. An diese Kugeln können sich nun weitere anlagern, so dass zuerst eine Monolage von kristallisierten Kugeln entsteht. Nach einer Weile kommt es spontan zur Bildung einer zweiten Kristallisationsebene auf der ersten und dann zu weiteren, so dass ein photonischer Kristall gebildet wird. Diese Methode der Kristallisation kann zur gezielten, also zur strukturierten Kristallisation, verwendet werden. Der Ort der Kristallisation wird hierbei von den hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche bestimmt. Nur in diesen Bereichen bleiben die Kugeln an der Oberfläche haften und können eine Kristallisation starten.

Zur strukturierten Kristallisation wird ein mit dem Blockcopolymer (**1₁₃BTH**) beschichteter Träger mit einem 25/50µm Stempel wie zuvor beschrieben hydrophil/hydrophob strukturiert. Anschließend wird der Träger in eine 30%ige Dispersionslösung eingetaucht und danach langsam aus der gerührten Dispersionslösung herausgezogen. Dabei kommt es, wie bei unstrukturierten Substraten, zuerst zu einer Abscheidung einzelner Kugeln auf den hydrophilen Bereichen des Trägers. In Abbildung (40) ist ein auf diese Weise hergestelltes Substrat zu sehen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Kugeln nur auf den breiten hydrophilen Bereichen des Substrates abgeschieden werden. Die hydrophilen Bereiche sind aber nicht gleichmäßig mit Kugeln bedeckt. So sind Bereiche vorhanden in denen die Kugel einzeln auf der Oberfläche liegen und andere in denen sich ein Kugelkristall gebildet hat. In den erst genannten Bereichen sind die Kugeln nicht genügend dicht auf der Oberfläche fixiert und bilden keine dichteste Kugelpackung. Deshalb können auf diesen ersten Kugeln keine weiteren Kristallebenen aufwachsen.

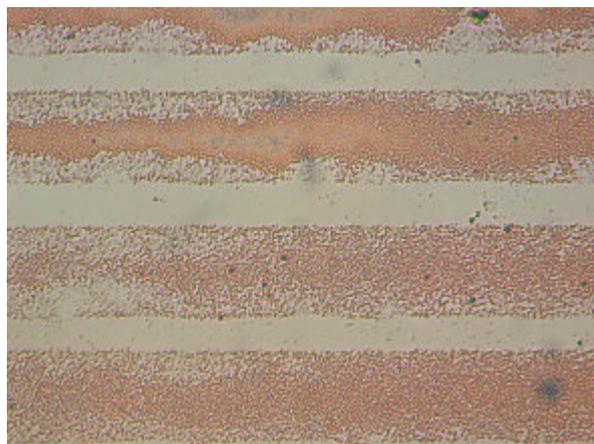


Abbildung (40) Durch langsames Herausziehen aus einer Dispersionslösung hergestellte Kristallisation von PMMA-Kugeln

In den mittleren Bereichen der Linien, die weiter von störenden Einflüssen wie sie die Randbereiche der Linien darstellen entfernt liegen, kann es doch zur Bildung mehrerer Ebenen kommen.

Aus den zuvor gemachten Beobachtungen, dass die Kugeln auf einer einfach hydrophil/hydrophob strukturierten Oberfläche des Blockcopolymers (**1_{13BTH}**) nicht in ausreichender Anzahl haften um einen photonischen Kristall aufzubauen, wird auf eine zu niedrige Hydrophilie der Oberfläche geschlossen. Um nun die Hydrophilie der Hydroxygruppen zu verstärken, wird auf die zuvor beschriebene Methode Polyelektrolyte auf der Oberfläche zu fixieren zurückgegriffen. Die hydrophilen Bereiche einer strukturierten Oberfläche werden durch Eintauchen in eine verdünnte Natriumhydroxid-Lösung deprotoniert und im Anschluss der Polyelektrolyt (**17**) aus einer 3×10^{-3} molaren Lösung innerhalb von 10 min auf die Oberfläche aufgebracht. Dabei verstärken der Wasser/Ethanol-lösliche Polyelektrolyt, sowie die nun positiv geladene Oberfläche die Haftungseigenschaften der PMMA Latizes. Der Erfolg der Polyelektrolytabscheidung kann, wie zuvor schon beschrieben, einfach mit Hilfe eines Mikroskops an den verschieden farbigen Linien erkannt werden.

Auf so vorbereiteten Substraten werden beide zuvor beschriebenen Kristallisierungsmethoden durchgeführt. Im Fall der Airbrushmethode sollte die größere Hydrophiliedifferenz zwischen den verschiedenen Strukturen die Entnetzung begünstigen. Aus den durchgeführten Experimenten kann jedoch gesehen werden, dass die zuvor beschriebenen Probleme, wie z.B. die Schwierigkeiten einen dicken Dispersionsfilm auf der Oberfläche zu erzeugen, durch die veränderte Oberfläche nicht ausgeglichen werden können. Die erreichten Abscheidungsmuster und Defekte sind mit den zuvor beschriebenen identisch.

Bei den langsamen Kristallisationsexperimenten durch Herausziehen des Substrates aus einer Kugeldispersion, sind sehr wohl Veränderungen durch die beschriebene Trägerbehandlung zu beobachten. In Abbildung (41) ist ein auf diese Weise hergestelltes Substrat zu sehen. In den dünneren, 25µm breiten hydrophoben Linien sind, wie zuvor, keine oder nur vereinzelt einige PMMA-Kugeln zu sehen. In den hydrophilen, 50µm breiten Linien hingegen, sind die Kugeln so dicht auf der Oberfläche verteilt, dass das darunterliegende Polymer nicht mehr zu sehen ist.

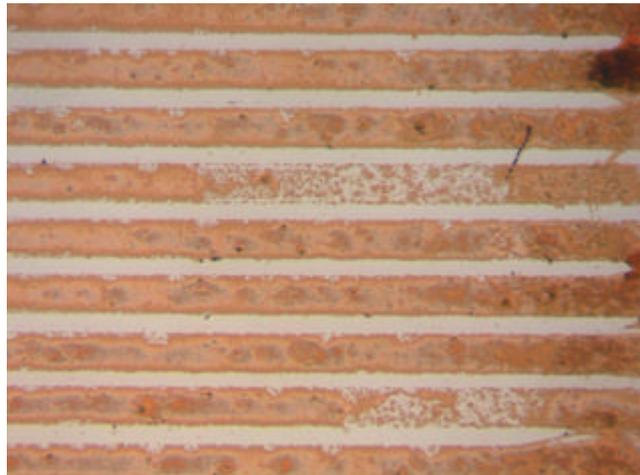


Abbildung (41) Strukturierte Kristallisation auf einer mit einem Polyelektrolyt Behandelten Oberfläche

Die nun auf der Oberfläche besser haftenden Kugeln bleiben also nicht mehr nur vereinzelt auf der Oberfläche liegen, sondern können zu einer dichtesten Kugelpackung kristallisieren. Der Aufbau der weiteren Kristallisationsebenen erfolgt nun wie bei den nicht strukturierten Substraten. Nach kurzer Zeit erfolgt die Bildung der zweiten Kristallebene auf der ersten usw. So kommt es auf dieser mit dem Polyelektrolyten modifizierten Oberfläche zum Aufbau von photonischen Kristallen in linearen Strukturen. Wie in der Mikroskopaufnahme in Abbildung (41) zu sehen ist, reichen die photonischen Kristalle nun über die gesamte Breite der hydrophilen Bereiche. Betrachtet man die photonischen Kristalle im Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren kann man, anders als bei den strukturierten Kristallisationsversuchen mit einer unmodifizierten Oberfläche, die photonischen Kristalle als helle Linien sehen (Abbildung (42)). Der Verlust der Polarisation des Lichts bei dickeren photonischen Kristallen beruht dabei auf der im Kristall stattfindenden Mehrfachstreuung.

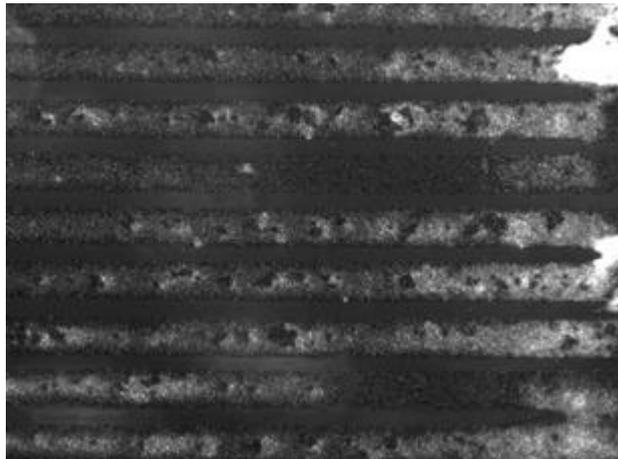


Abbildung (42) strukturierter photonischer Kristall im Polarisationsmikroskop

Ein großer Vorteil der auf diese Weise hergestellten Kristalle ist, dass sie an den Rändern keine Begrenzungen haben und dadurch in einen zweiten photonischen Kristall mit anderen optischen Eigenschaften eingebettet werden können. Dazu kann auf die strukturierten Kristalle eine Dispersionslösung ausgetragen werden, die dann um den ersten photonischen Kristall herum kristallisiert.

3 Untersuchungen zur Reorientierung von Blockcopolymerfilmen

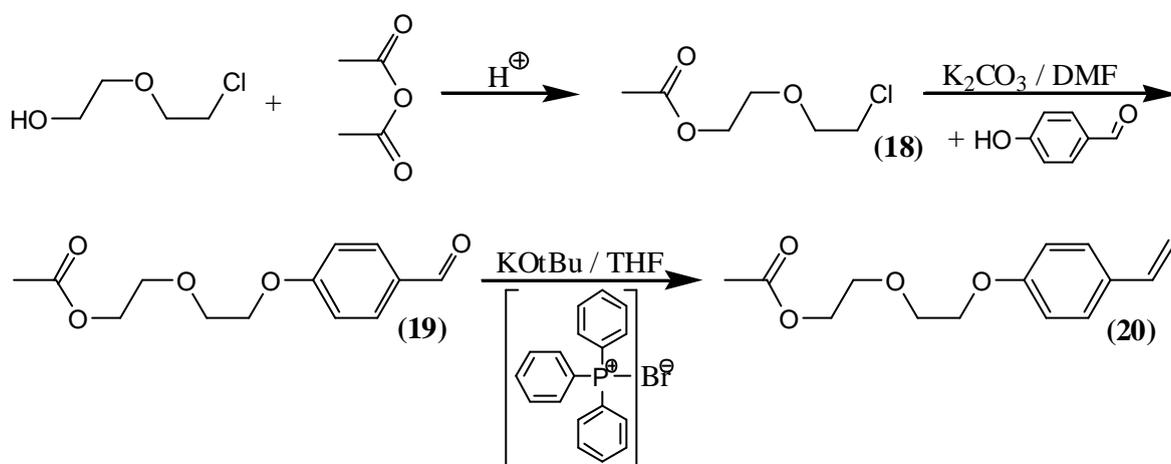
Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Möglichkeiten, die sich durch die Reorientierung von Blockcopolymeren ergeben, untersucht worden sind, folgt in diesem Abschnitt die Untersuchung des Reorientierungsprozesses selbst. Zur Untersuchung dieses Prozesses werden oberflächensensitive Untersuchungsmethoden wie „atomic force microscopy“ (AFM)^{117,118,119} und „near edge X-ray absorption fine structure“ Spektroskopie (NEXAFS Spektroskopie)^{120,121} verwendet. Dabei ist die AFM fähig die Topologie und die mechanischen Eigenschaften der an der Oberfläche befindlichen Polymere zu bestimmen. Die NEXAFS Spektroskopie gibt Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Die Kombination aus beiden Untersuchungsmethoden erlaubt es den Reorientierungsprozess als solches kinetisch zu verfolgen.

Bei den NEXAFS Messungen werden hochauflösende Absorptionsspektren der Kohlenstoff K-Kante aufgenommen. Um bei diesen Spektren Effekte durch die Orientierung der einzelnen Moleküle zu unterdrücken, wird in einer sogenannten magic angle Anordnung gearbeitet. Zur Auswertung werden die Auger Elektronen als „auger electron yield“ (AEY) herangezogen, deren mittlere freie Weglänge bei Polymeren nur einige nm beträgt¹²². Dadurch ist sichergestellt, dass die gemessene AEY nur aus den obersten nm der Polymeroberfläche stammt und somit die chemische Zusammensetzung der Oberfläche gut widerspiegelt, ohne durch Informationen aus dem Polymerinnern verfälscht zu werden. Das auf diese Weise erhaltene Spektrum der Kohlenstoff K-Kante weist eine Feinstruktur auf, aus der auf die chemische Umgebung der Kohlenstoffe geschlossen werden kann. Dies ist möglich, da bei dieser Messtechnik Elektronen aus den $1s$ Orbitalen der organischen Moleküle in unbesetzte π^* und σ^* angeregt werden. Die Spektren werden auf einen gemeinsamen Kantensprung normalisiert, was in Verbindung mit der „magic angle“ Anordnung eine quantitative Auswertung erlaubt.

Um die oberflächensensitive Eigenschaft der NEXAFS Spektroskopie nutzen zu können und eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Blöcken eines Blockcopolymeren zu ermöglichen, müssen diese sich in ihren chemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Dazu sind am besten unterschiedliche funktionelle Gruppen in den einzelnen Blöcken geeignet. Die Blöcke des bisher für die Reorientierungen benutzten Polymers (**1**) sind allerdings für die NEXAFS Spektroskopie zu ähnlich um eine deutliche Unterscheidung zu ermöglichen. Aus diesem Grund

wird das Polymer **(2)**¹²³ synthetisiert, welches im hydrophilen Block eine mit der NEXAFS-Spektroskopie gut von den anderen Kohlenstoffen unterscheidbares Carbonylkohlenstoffatom besitzt.

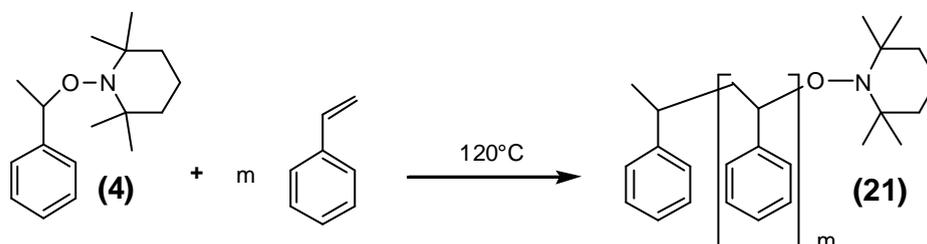
3.1 Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)ethylester **(20)**



Zur Monomersynthese des hydrophilen Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)ethylester Blocks des Polymer **(2)** wird zuerst die Hydroxygruppe von 2-Chlorethoxyethanol mit Hilfe einer Säurekatalyse verestert. Dazu werden zu einer Mischung der beiden Edukte einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben. Dies startet die stark exotherme Reaktion, die nach dem Abklingen der Wärmeentwicklung noch für zwei Stunden bei $100^\circ C$ fortgeführt wird. Der aus dieser Reaktion erhaltene Ester **(18)** wird durch Vakuumdestillation gereinigt und anschließend in einer Claisen Veretherung mit 4-Hydroxybenzaldehyd umgesetzt^{124,125}. Im Gegensatz zur klassischen Variante wird diese Reaktion nicht mit suspendiertem Kaliumcarbonat in Aceton, sondern in DMF durchgeführt. Dadurch kann die Ausbeute dieser Reaktion auf ca. 50% gesteigert werden. Das Kaliumcarbonat hat in dieser Reaktion die Aufgabe das 4-Hydroxybenzaldehyd als Base zu deprotonieren. Die Ausbeute Steigerung in einem polareren Lösungsmittel kann durch die bessere Solvation des entstehenden Phenolatanions erklärt werden. Diese kann die durch die Aldehydgruppe verminderte Nukleophilie des Anions teilweise ausgleichen. Der Reaktionsverlauf wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt und abgebrochen, sobald

keine weitere Reaktion mehr beobachtet werden kann. Die für die Polymerisation notwendige Doppelbindung wird durch Wittig Olefinierung¹²⁶ der Benzaldehydgruppe von **(19)** eingeführt. Hierzu wird erst Methyltriphosponiumbromid durch Kalium-*tert*-butylat zum Ylid deprotoniert und anschließend **(19)** zugetropft. Um eine thermische Polymerisation des entstehenden Monomeren weitgehend zu verhindern, wird die exotherme Reaktion gekühlt und der Umsatz durch Dünnschichtchromatografie verfolgt. Wenn die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe der Carbonylverbindung noch zu viel Edukt enthält, kann eine Ausbeutesteigerung durch Zugabe von frisch angesetzter Ylid Lösung erfolgen. Das auf diese Weise hergestellte Monomer **(20)** wird durch Säulenchromatographie gereinigt und kann für die spätere Polymerisation verwendet werden.

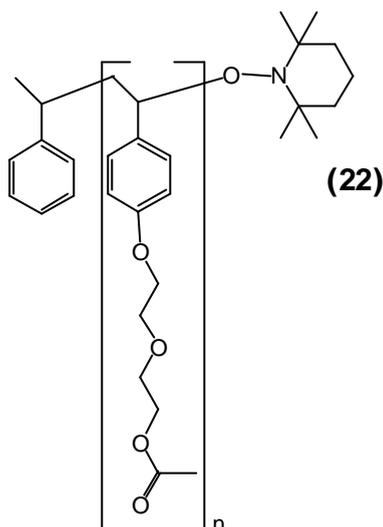
3.2 Synthese von Poly(Styrol) (**21**)



Die Synthese des Blockcopolymers (**2**) erfolgt analog zur Synthese des amphiphilen Blockcopolymers (**1**) mittels Nitroxid vermittelter radikalischer Polymerisation. Dazu wird zuerst der hydrophobe Poly(Styrol)block dargestellt, indem eine entgaste Mischung von Styrol und Initiator (**4**) unter einer Stickstoffatmosphäre für 16 h bei 120°C polymerisiert wird. Nach dem Abkühlen wird die nun hochviskose Mischung mit peroxidfreiem THF verdünnt und in Methanol ausgefällt. Um nicht umgesetzte Monomerreste abzutrennen wird dieser Reinigungsschritt 2-3-mal wiederholt. Die GPC-Analyse für das auf diese Weise hergestellte Polymer ergibt ein Molekulargewicht von 33600g/mol und eine Polydispersität von 1,14.

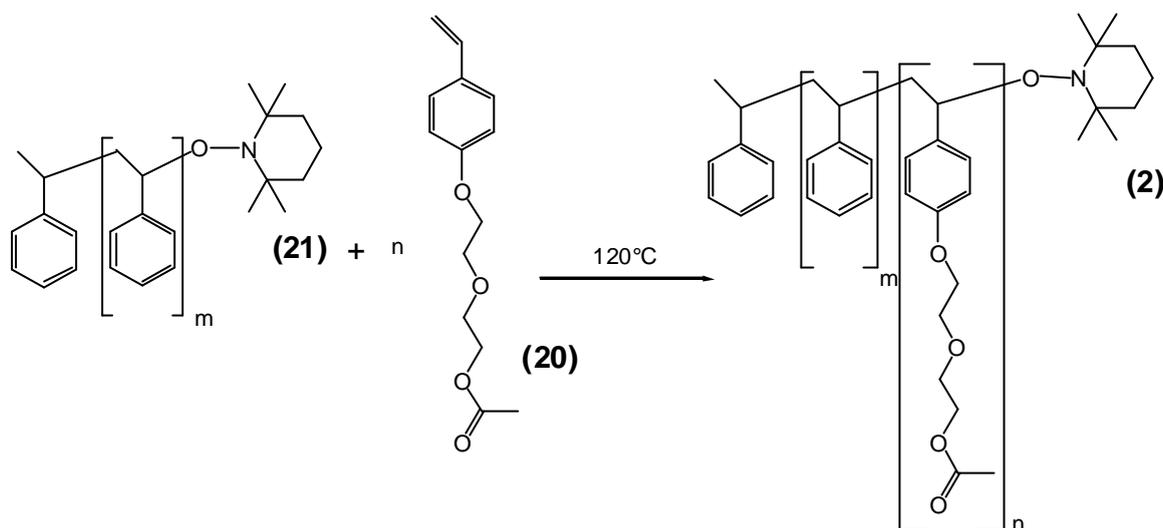
3.3 Synthese von Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)ethylester)

(22)



Die Synthese des festen Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)ethylester (**20**) kann nicht wie die zuvor durchgeführten Polymerisationen in Substanz durchgeführt werden. Stattdessen wird zur Polymerisation Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) als Lösungsmittel verwendet. Da es sich um eine Verbindung mit 3 Ethergruppen handelt wird das Lösungsmittel zur Entfernung von Peroxiden vor Verwendung 30min über Kupfer(I)chlorid gekocht und frisch davon abdestilliert¹²⁷. Die Mischung des Initiators (**4**) und des Monomeres (**20**) in Diglyme wird entgast und unter einer Stickstoffatmosphäre für 4-5 Tage bei 120°C polymerisiert. Die Reinigung des Polymers (**22**) erfolgt durch wiederholtes Ausfällen in Methanol und Auflösen in THF. Auf diese Weise kann ein Polymer mit ca. 40000g/mol und einer Polydispersität von 1,53 hergestellt werden.

3.4 Synthese von Poly(Styrol)-block-poly(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)ethoxy)ethylester)



Die Synthese des zweiten in dieser Arbeit verwendeten amphiphilen Blockcopolymeres (2) kann durch die schlechte Löslichkeit des Makroinitiators (21) im Monomer (20) nicht in Substanz durchgeführt werden. Als Lösungsmittel wird frisch destilliertes Diglyme verwendet, welches vorher 30min zur Entfernung von Peroxiden über Kupfer(I)chlorid gekocht wird. Danach wird der Makroinitiator in Diglyme gelöst, mit der dreifachen Menge, im Verhältnis zum Makroinitiator, an Monomer (20) versetzt und entgast. Die eigentliche Polymerisation erfolgt durch Erhitzen der Mischung auf 120°C innerhalb von 5 Tagen. Das auf diese Weise hergestellte Blockcopolymer (2) wird durch 2-3 maliges Ausfällen in Methanol und Auflösen in THF gereinigt.

3.5 Eigenschaften und Kontaktwinkelmessungen des Blockcopolymeres (2)

Zur Charakterisierung des Blockcopolymeres (2) werden die für Polymere üblichen Untersuchungsmethoden verwendet. Neben der GPC-Analyse zur Bestimmung des Molekulargewichts wird die ^1H NMR Spektroskopie dazu verwendet das Verhältnis der beiden

Blöcke zu bestimmen. Aus diesen Untersuchungen kann das Molekulargewicht des auf diese Weise hergestellten Polymers zu ca. 63000 bei einem PDI von 1,27 bestimmt werden und das Verhältnis zwischen den Blöcken beträgt 1,6/1. Die Glasübergangstemperaturen der beiden Blöcke im Blockcopolymer (2) können durch DSC Messungen bestimmt werden. Aus dem in Abbildung (43) gezeigtem Chromatogramm kann der Tg des hydrophilen Blocks zu 2°C und der des hydrophoben Blocks zu 100°C bestimmt werden¹²⁸.

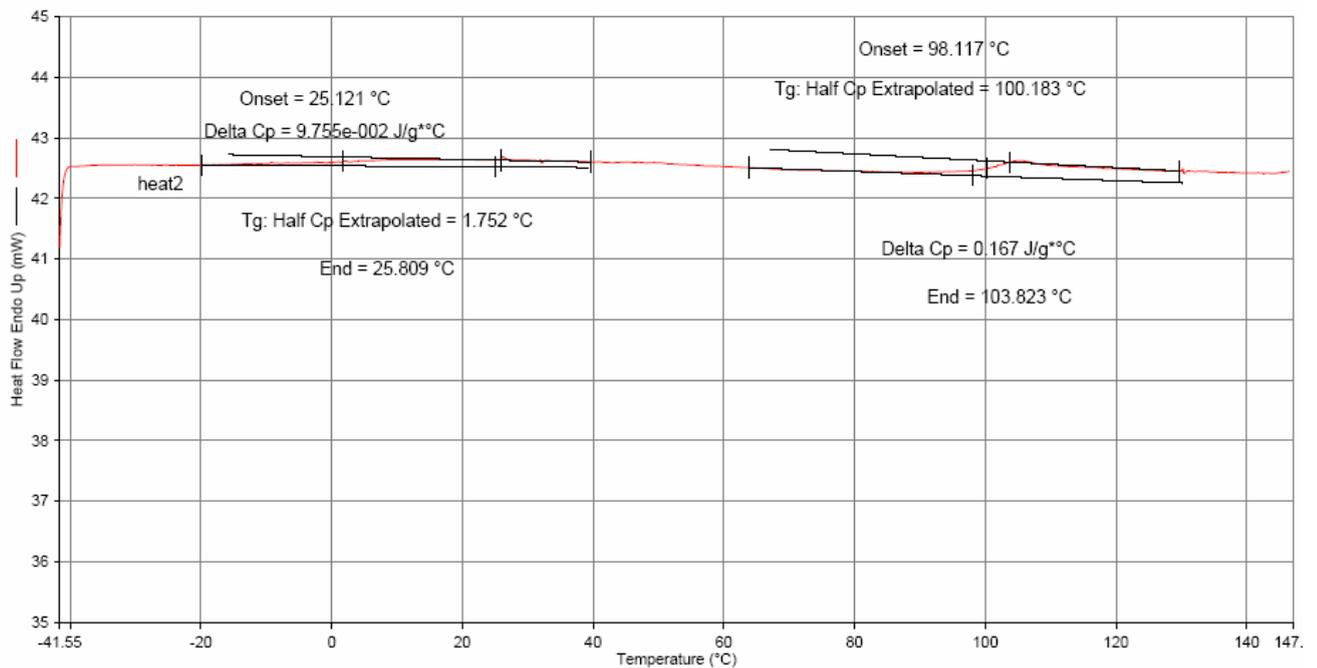


Abbildung (43) DSC-Messung des Blockcopolymer (2)

Eine wichtige Eigenschaft der Blockcopolymer für diese Arbeit ist die Reorientierung der Oberfläche, wenn das sie umgebende Medium ausgetauscht wird. Die Präparation der dazu nötigen dünnen Filme erfolgt analog zu der bisher beschriebenen Methode durch Spincoaten einer 10%igen Lösung des Blockcopolymer (2) in THF. Die dabei entstehenden Filme weisen nach dem Spincoaten eine durch Ellipsometrie bestimmte Dicke von ca. 100nm und eine hydrophobe Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 105° auf. Da bei diesem Blockcopolymer der hydrophile Block einen Tg mit 2°C unterhalb von Raumtemperatur und der hydrophobe Block mit 100°C einen Tg oberhalb von Raumtemperatur aufweist, ist bei Raumtemperatur die Struktur des Filmes eingefroren. Durch die Quellung des hydrophilen Blocks mit Wasser im Polymer (2) kann die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks nicht herabgesetzt

werden. Im Gegensatz zu dem bisher verwendeten Polymer (1), bei dem der hydrophile Block die höhere Glasübergangstemperatur besitzt und diese durch die Quellung mit Wasser herabgesetzt wird, kann das Polymer (2) nicht mit kaltem Wasser reorientiert werden. Wird zur Reorientierung des Polymers (2) Wasser mit einer Temperatur oberhalb von 50°C zur Reorientierung verwendet, besitzt das System jedoch genügend Mobilität zur Reorientierung. Eine Erhöhung der Temperatur des Wassers über 70°C kann zu einem Ablösen des gesamten Filmes von der Siliziumoberfläche führen, so dass bei der Reorientierung am besten im Temperaturbereich zwischen 50 und 70°C gearbeitet wird. Die Reorientierung kann durch Vergleich des Kontaktwinkels vor und nach der Behandlung mit warmem Wasser nachgewiesen werden. Durch die Behandlung mit Wasser sinkt der Kontaktwinkel der gespincoateten hydrophoben von 105° auf den der hydrophilen Oberfläche mit 91° (Abbildung (44)). Bemerkenswert bei den hier gemachten Messungen ist die Tatsache, dass eine Reorganisation der Oberfläche schon deutlich unter der durch DSC-Analyse bestimmten Glasübergangstemperatur des Poly(Styrol)blocks stattfindet. Gründe hierfür können in der reduzierten Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen liegen, wie in der Literatur schon öfters beschrieben wird^{129,130,131,132,133}.

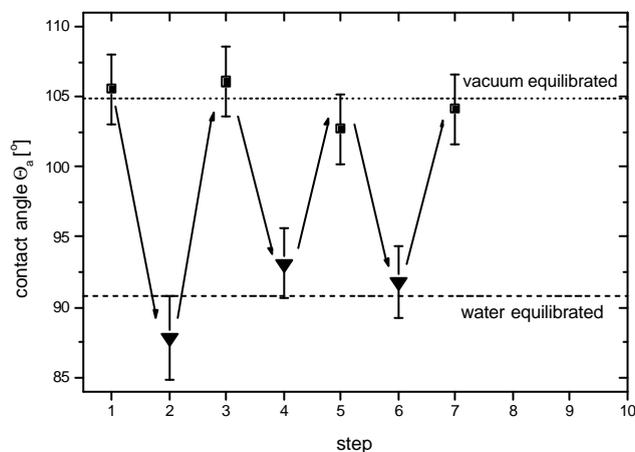


Abbildung (44) Kontaktwinkel nach wiederholten Reorientierungsschritten von (2)

Der umgekehrte Prozess, die Reorientierung von hydrophil zu hydrophob, kann durch Erhitzen der Probe auf 120°C erreicht werden. Dabei steigt der Kontaktwinkel wieder auf 104°C, den Wert der unveränderten gespincoateten Oberfläche. Um sicher sein zu können, dass die Oberfläche sich vor den Kontaktwinkel Messungen in einem Gleichgewichtszustand befindet, werden die bisher erwähnten Reorientierungen über Nacht durchgeführt.

3.6 NEXAFS Messungen

3.6.1 NEXAFS-Messungen der Homopolymere

Für diese Messungen werden die im zuvor synthetisierten Blockcopolymer (2) enthaltenen Homopolymere (21) und (22) aus 10mg/ml Lösungen in THF auf 1cm x 1cm große Siliziumwafer durch Spincoating aufgebracht und anschließend diese Filme im Vakuum bei 150°C für 14h im Vakuum getempert und anschließend durch NEXAFS-Spektroskopie vermessen.

In Abbildung (45) sind die NEXAFS-Spektren dieser Homopolymere gezeigt. Dabei sind deutliche Unterschiede der Spektren an den für die funktionellen Gruppen entscheidenden Energien vorhanden. So ist z.B. die Bande bei 285,2eV in beiden Homopolymerspektren vorhanden. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass diese Bande durch Anregung von 1s Kernelektronen in unbesetzte π^* Orbitale von Phenylringen entsteht.

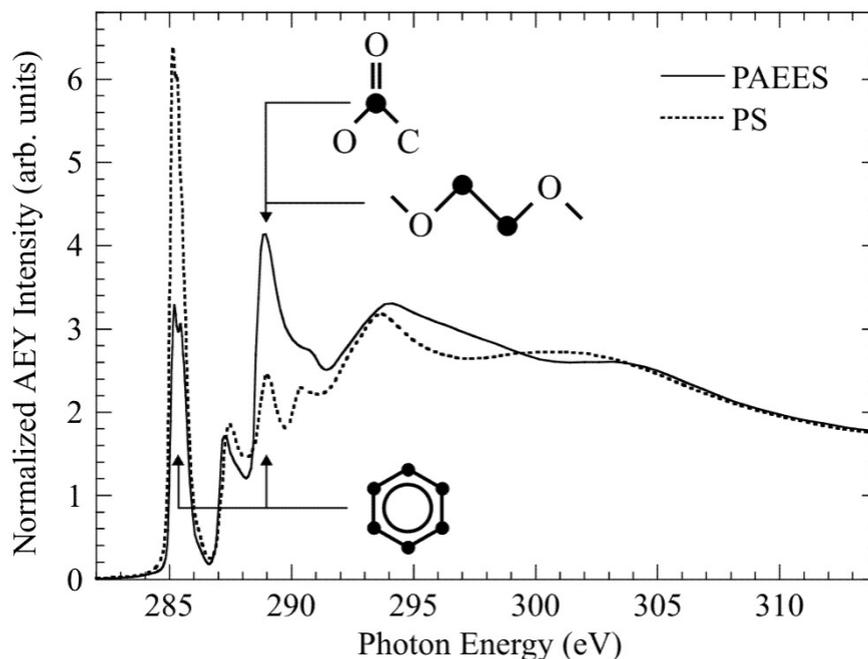


Abbildung (45) NEXAFS Spektrum der Homopolymere (21) und (22)

Die Phenylringe besitzen eine zweite Bande bei 289 eV, die deshalb auch in beiden Spektren vorhanden ist. Diese Bande wird bei dem Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) Homopolymer allerdings durch eine Absorption der Carbonyl- und Etherkohlenstoffe

überlagert. Verantwortlich für diese Absorption sind Anregungen in die σ^* Orbitale der C-O und Anregungen in die π^* Orbitale der C=O Bindungen der hydrophilen Seitenketten¹³⁴. Die Bande bei 289 eV ist also auch in beiden Spektren vorhanden, unterscheidet sich allerdings, wie die bei 285,2 eV, in ihrer Intensität. Dieser Intensitätsunterschied wird durch die verschiedene Zusammensetzung der einzelnen Gruppen im Polymer hervorgerufen. In dem reinen Poly(Styrol)-Spektrum (gestrichelte Linie Abbildung (45)) ist zu sehen, dass das Verhältnis der Bandenhöhe bei 285,2 eV und 289 eV deutlich auf der Seite der Bande bei 285,2 eV liegt. Im Gegensatz dazu ist bei dem Spektrum vom Homopolymer (22) das Verhältnis der Bandenhöhe zugunsten der Bande bei 289 eV verschoben. Dies wird durch den größeren Beitrag der hydrophilen Seitenketten des Polymers (22) hervorgerufen, die im Vergleich zu den Phenylringen ein starkes Signal bei 289 eV liefern. Aufgrund des geringeren Anteils an Phenylringen geht das Signal bei 285,2 eV im Polymer (22) zurück und die Peakhöhe bei 289 eV wächst. Eine Unterscheidung welcher der beiden Blöcke im Blockcopolymer (2) sich an der Oberfläche des Filmes befindet, ist so durch den Vergleich der gemessenen Spektren mit den der Homopolymere (21) und (22) möglich. Dabei kann das Verhältnis der Bandenhöhe bei 285,2 eV und 289 eV zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden Blöcke an der Oberfläche benutzt werden.

3.6.2 NEXAFS-Messungen des Blockcopolymer (2)

Nach den Untersuchungen der Homopolymere mittels NEXAFS-Spektroskopie und den dadurch erhaltenen Referenzspektren folgt die Untersuchung des Reorientierungsprozesses am Blockcopolymer (2). Für diese Messungen wird das zuvor synthetisierte Blockcopolymer (2) aus einer 10mg/ml Lösung in THF auf 1cm x 1cm große Siliziumwafer durch Spincoating aufgebracht und anschließend diese Filme im Vakuum bei 150°C für 14h im Vakuum getempert. Die Reorientierung erfolgt innerhalb von 8h in 70°C warmen Wasser. Dadurch wird sichergestellt, dass sich die Filme in einem Gleichgewichtszustand befinden.

Die „water-equilibrated“ Kurve in Abbildung (46) wird von einem Träger aufgenommen, der für 8h in 70°C heißes Wasser gelegt worden ist. Ein Vergleich mit den Referenzspektren zeigt, dass die Oberfläche ausschließlich durch den hydrophilen Block im Blockcopolymer (2) gebildet wird.

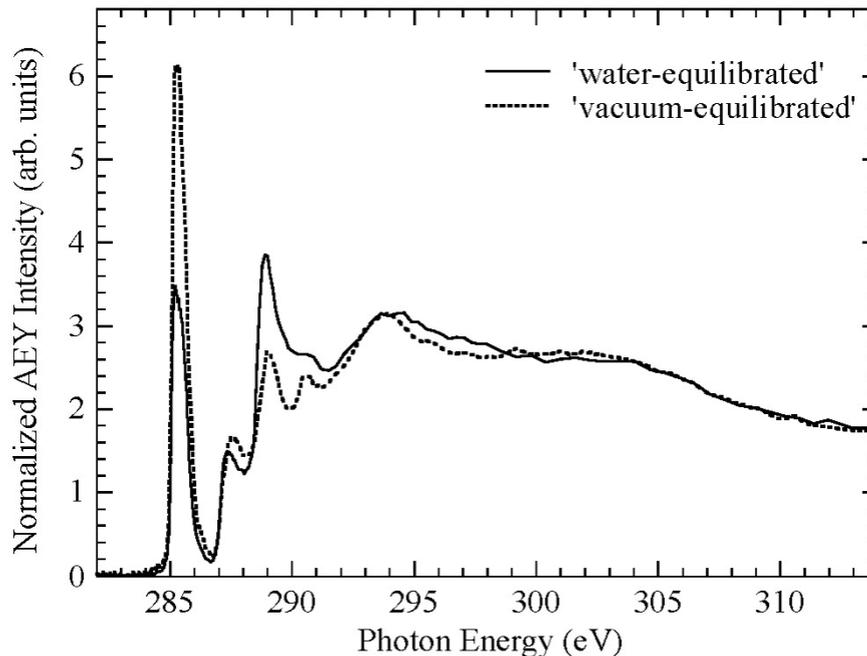


Abbildung (46) NEXAFS-Messung einer vollständig hydrophilen bzw. hydrophoben Oberfläche des Blockcopolymers (2)

Wird dieser Träger im Anschluss bei 120°C im Vakuum getempert und danach erneut vermessen, wird auf diese Weise das in Abbildung (46) als „vacuum-equilibrated“ gekennzeichnete Spektrum erhalten. Ein Vergleich dieser Kurven mit den zuvor gemessenen Referenzspektren zeigt, dass es sich bei dem Polymer an der Oberfläche ausschließlich um Polystyrol handelt. Dies bestätigt die zuvor durch die Kontaktwinkelmessungen erhaltenen Ergebnissen, dass nach dieser Behandlung die Oberfläche durch den hydrophoben Teil des Blockcopolymers gebildet wird. In Verbindung mit den Kontaktwinkelmessungen zeigen diese Aufnahmen, dass auch bei diesem Blockcopolymer das Schalten zwischen einer hydrophoben und einer hydrophilen Oberfläche möglich ist. Diese Änderung der Hydrophilie geht mit einer chemischen Änderung der Oberfläche einher.

3.6.3 Kinetische NEXAFS-Messungen

Zur Bestimmung der Langzeitstabilität von hydrophilen Oberflächen des Blockcopolymers (2) wird ein Träger 4 Tage im Vakuum aufbewahrt und anschließend mit NEXAFS-Spektroskopie vermessen. Das dabei erhaltene Spektrum ist mit dem eines frisch hydrophilisierten identisch

(Abbildung (47)). Dies zeigt, dass eine hydrophile Oberfläche bei Raumtemperatur durch den PS-Block eingefroren ist.

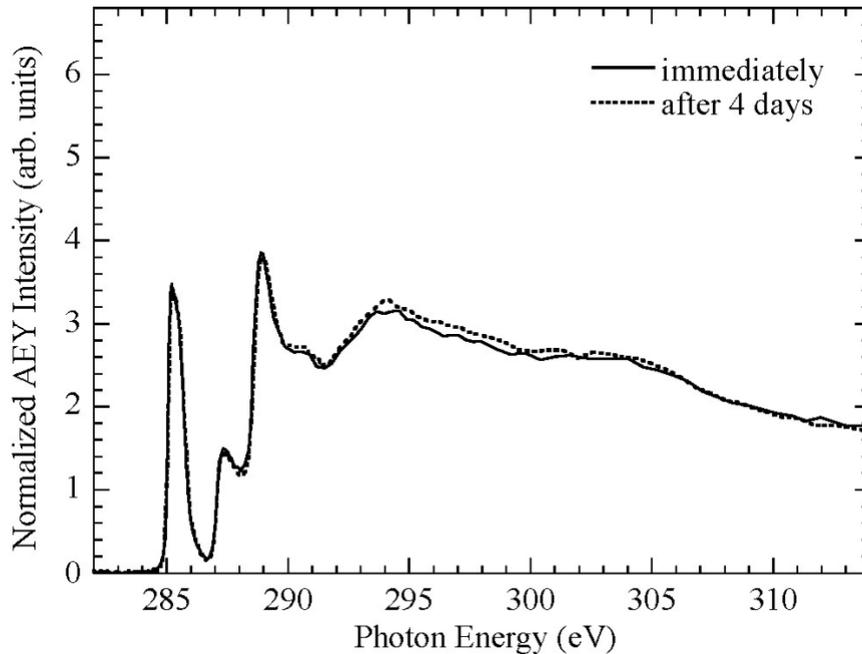


Abbildung (47) Vergleich einer frisch hydrophilisierten Oberfläche mit einer 4 Tagen gealterten

Die bei den Kontaktwinkelmessungen zuvor schon gezeigte Reversibilität des Reorientierungsprozesses kann auch durch NEXAFS-Messungen bestätigt werden. Dazu wird eine Probe den zuvor beschriebenen Behandlungen zur Reorientierung von hydrophil zu hydrophob und umgekehrt unterzogen. Nach jedem erfolgtem Reorientierungsschritten wird die Probe durch NEXAFS-Spektroskopie vermessen und die sich daraus ergebenden Spektren miteinander verglichen (Abbildung (48)). Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, dass die Intensität der Bande bei 285,2eV nach den entsprechenden Behandlungen identisch ist. Dies weißt, trotz kleinerer Abweichungen der anderen Banden, wie die z.B. bei 289eV, auf eine vollständige Reversibilität des Reorientierungsprozesses hin.

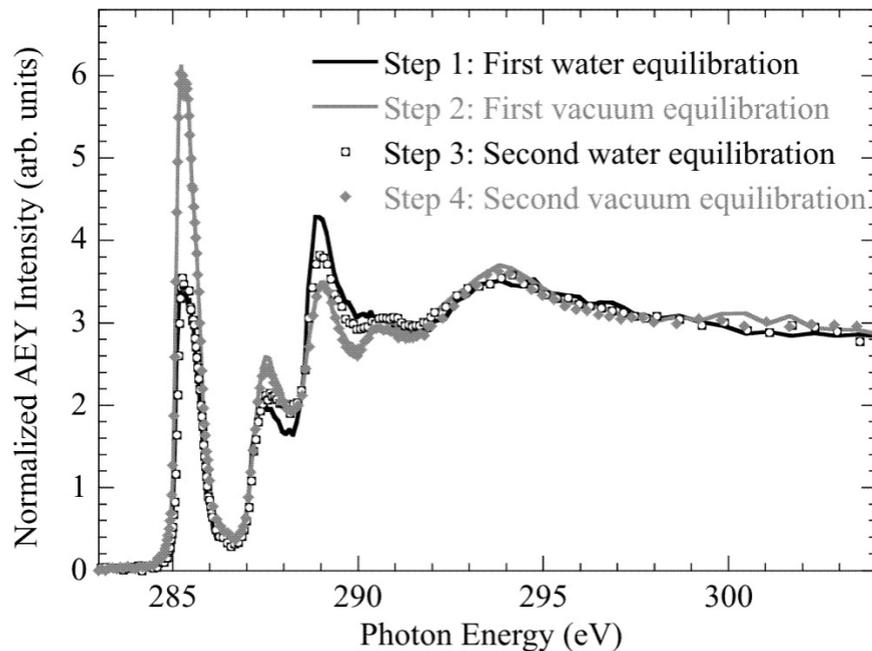


Abbildung (48) NEXAFS-Messungen zur Reversibilität des Reorientierungsprozesses an (2)

Die NEXAFS-Spektroskopie ist aber auch geeignet neben den bisher gemachten Messungen der reinen hydrophilen bzw. hydrophoben Oberfläche das Verhältnis der beiden Blöcke an der Oberfläche zu bestimmen. Dies erlaubt eine kinetische Untersuchung des gesamten Orientierungsprozesses. Aus praktischen Gründen wird nur der Orientierungsprozess einer hydrophilen zu einer hydrophoben Oberfläche kinetisch untersucht. Dazu wird eine hydrophile Probe in einem heizbaren Probenhalter in die NEXAFS-Messvorrichtung gebracht und die Oberfläche der Probe anschließend nach bestimmten Zeiten vermessen. Diesen Messungen geht durch den Probenhalter eine thermische Behandlung voraus, die im Einzelnen später besprochen wird. Bei den Messungen hat sich gezeigt, dass eine vorhergehende Messung die Kinetik an dieser Stelle beeinflusst und somit nicht mehr exakte Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund wird für jede Messung ein neuer Punkt auf dem Träger verwendet. Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen den beiden Blöcken an der Oberfläche, wird das Phenylringsignal bei 285,2 eV und das Carbonylsignal bei 289 eV verwendet.

Zur Bestimmung der Kinetik des Reorganisationsprozesses wird eine hydrophile Probe rasch von Raumtemperatur auf 60°C erwärmt. Dazu wird ein heizbarer Probenhalter für die NEXAFS Spektroskopie auf 60°C erwärmt und anschließend die Probe eingesetzt. Aufgrund der geringen Masse der Probe im Vergleich zum Probenhalter, kann die Temperatur zum Zeitpunkt des Einsetzens zu 60°C angenommen werden. Um Artefakte bei den anschließenden Messungen

durch Strahlungsschäden zu vermeiden, wird für jede Messung ein neuer Messpunkt gewählt. In Abbildung (49) ist die sich ändernde Intensität des Phenylringsignals bei 285,2eV gegen die Reorganisationszeit aufgetragen.

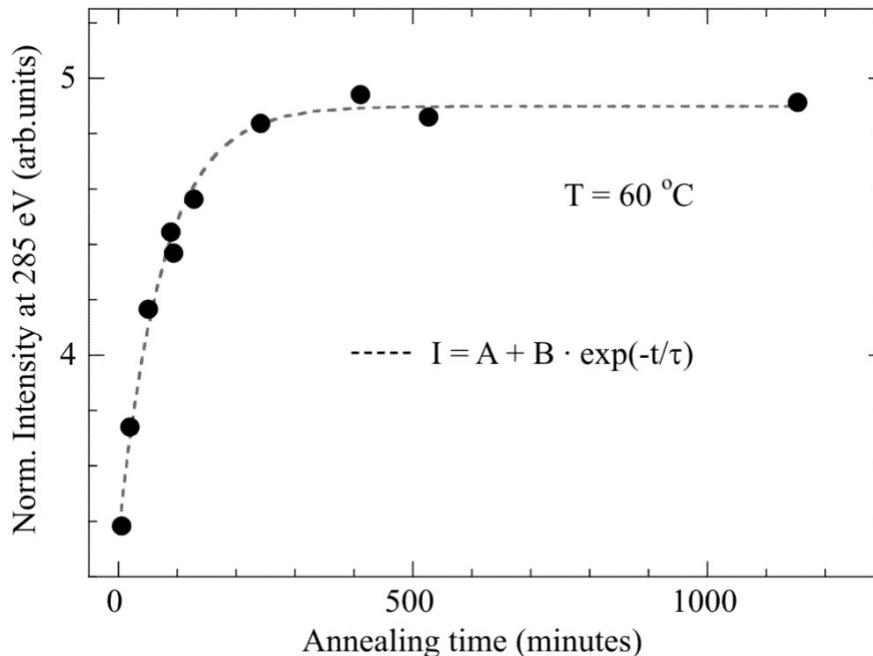


Abbildung (49) Auftragung der Phenylringintensität bei 285,2eV gegen Reorganisationszeit

In Verbindung mit den Spektren der Homopolymere aus Abbildung (45) ist bekannt, dass sich die normalisierte Peakintensität linear mit der Konzentration des Poly(Styrol)blocks von 3,3 (reine hydrophile Oberfläche) zu 6,4 (reine hydrophobe Oberfläche) ändert. In der Abbildung (49) ist zu Anfang deutlich eine schnelle Änderung der Oberflächenzusammensetzung zu sehen, die den an der Oberfläche erscheinenden Poly(Styrol)block anzeigt, diese Änderung klingt aber schnell ab und ist nach ca. 400 Minuten beendet. Die dabei beobachtete Zeitabhängigkeit der Reorientierung wird sehr gut durch eine Exponentialfunktion der Form

$$I = A + B \times \exp(-t/\tau)$$

beschrieben, aus der eine Zeitkonstante von $\tau=75$ Minuten bestimmt werden kann.

Aus der Auftragung in Abbildung (49) kann noch eine weitere bemerkenswerte Information erhalten werden. Die bei dieser Messung erhaltene Oberflächenzusammensetzung entspricht nicht die einer reinen Poly(Styrol)-Oberfläche. Dies kann aus der Peakhöhe ersehen werden, die

nicht die Peakhöhe der reinen Poly(Styrol)-Oberfläche von 6,4 erreicht, sondern sich nur einem Wert von ca. 4,7 nähert.

Um die Beobachtung der nicht vollständigen reorientierten Oberflächen zu bestätigen wird die Reorientierung von hydrophilen Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und durch NEXAFS Spektroskopie verfolgt.

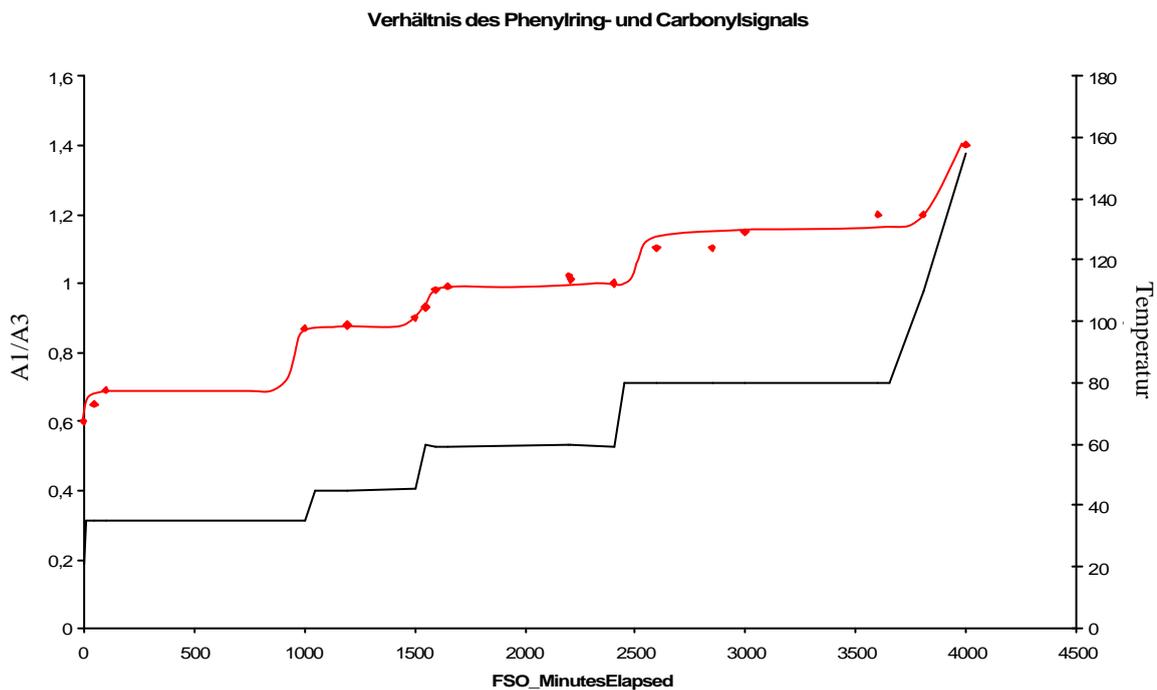


Abbildung (50) Temperatur und Zeitabhängige Zusammensetzung der Filmoberfläche von (2)

In Abbildung (50) ist ein Temperaturverlauf und die sich daraus ergebende Oberflächenzusammensetzung aufgezeichnet. Aus dieser Auftragung kann ein genereller Trend erkannt werden. Nachdem die Temperatur erhöht wird, ändert sich die Oberflächenzusammensetzung des Blockcopolymerfilms zu Anfang ziemlich stark. Dieser anfängliche starke Anstieg wird aber schnell flacher und nähert sich einem Plateau, das einer neuen Oberflächenzusammensetzung entspricht. Erst wenn eine Temperatur oberhalb der des letzten Plateaus verwendet wird, beginnt wieder zu Anfang eine starke Änderung der Oberfläche, die anschließend wieder einem Plateau nähert. Der Kurvenverlauf dieser Änderungen bei konstanter Temperatur entspricht einem exponentiellen Abfall. Dabei entstehen die zuvor erwähnten Plateaus nur scheinbar. Der Polymerfilm wird wahrscheinlich seine Reorientierung

weiter fortsetzen, nur sind die Veränderungen in vernünftigen Messzeiten nicht mehr zu erfassen, so dass es den Anschein macht die Oberfläche erreicht nach jeder Temperaturerhöhung einen neuen Gleichgewichtszustand. Wird die Reorientierung bei 150°C fortgesetzt. Kommt es zur Ausbildung einer vollständig hydrophilen Oberfläche.

3.7 AFM Aufnahmen zur Oberflächenreorientierung

Zur Aufklärung des Reorientierungsprozesses von Blockcopolymeroberflächen sind neben der sich ändernden chemischen Zusammensetzung der Blöcke an der Oberfläche auch die dabei ablaufenden topologischen Veränderungen der Oberfläche interessant. Diese Änderungen wirken sich auf die Rauigkeit und Morphologie der Oberfläche aus. Die am besten für solche Untersuchungen geeignete Messmethode stellt die „atomic force microscopy“ (AFM) dar. Diese wird hauptsächlich zur Charakterisierung von Oberflächen genutzt und wurde schon bei Segregationsphänomenen von Mischungen unverträglicher Homopolymere verwendet. Die AFM ist im Gegensatz zu anderen Abbildenden Methoden wie z.B. Optische oder Elektronenmikroskopie fähig ein genaues Höhenbild der Oberfläche darzustellen. Wird das AFM im „tapping mode“ betrieben, kann die Information des Höhenprofils direkt mit dem gleichzeitig aufgenommenen Phasenbild korreliert werden. Dabei spiegelt das Phasenbild die mechanischen Eigenschaften der Oberfläche wieder, durch die eine Unterscheidung zwischen den an der Oberfläche auftauchenden Polymerblöcken möglich wird. Aus diesen Informationen kann der Prozess der Reorientierung genauer verfolgt werden.

Für die hier durchgeführten AFM-Messungen werden Träger mit dem Blockcopolymer (2) beschichtet und anschließend dem Reorientierungsprozess unterzogen. Die gemachten AFM-Aufnahmen werden mit denen der NEXAFS-Spektroskopie verglichen, um genauere Rückschlüsse für den Reorientierungsprozess zu erhalten. Bei diesen Messungen werden sowohl die Reorientierung von hydrophil zu hydrophob, als auch die umgekehrte Reorientierung untersucht. Die dabei erkennbaren Oberflächenstrukturen zeigen Entnetzungsstrukturen¹³⁵ mit Erhöhungen und Vertiefungen. Die Strukturen unterscheiden sich aber in Abhängigkeit der Reorientierungsrichtung.

In Abbildung (51) sind AFM-Aufnahmen der Reorientierung von zuvor für 14h in 70°C heißem Wasser aufbewahrten und somit hydrophilen Oberflächen gezeigt. Die Träger werden danach für 30 min an Luft bei Temperaturen zwischen 23°C und 150°C getempert und im Anschluss AFM-Aufnahmen der Oberfläche durchgeführt. Dabei zeigt die linke Spalte in Abbildung (51) das Höhenprofil der Probe und die rechte Spalte das dazugehörige Phasenbild.

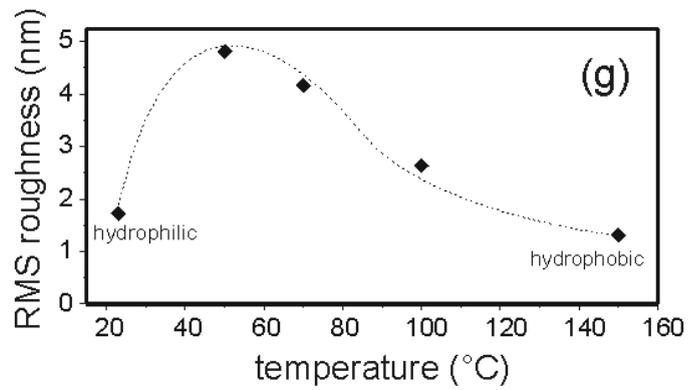
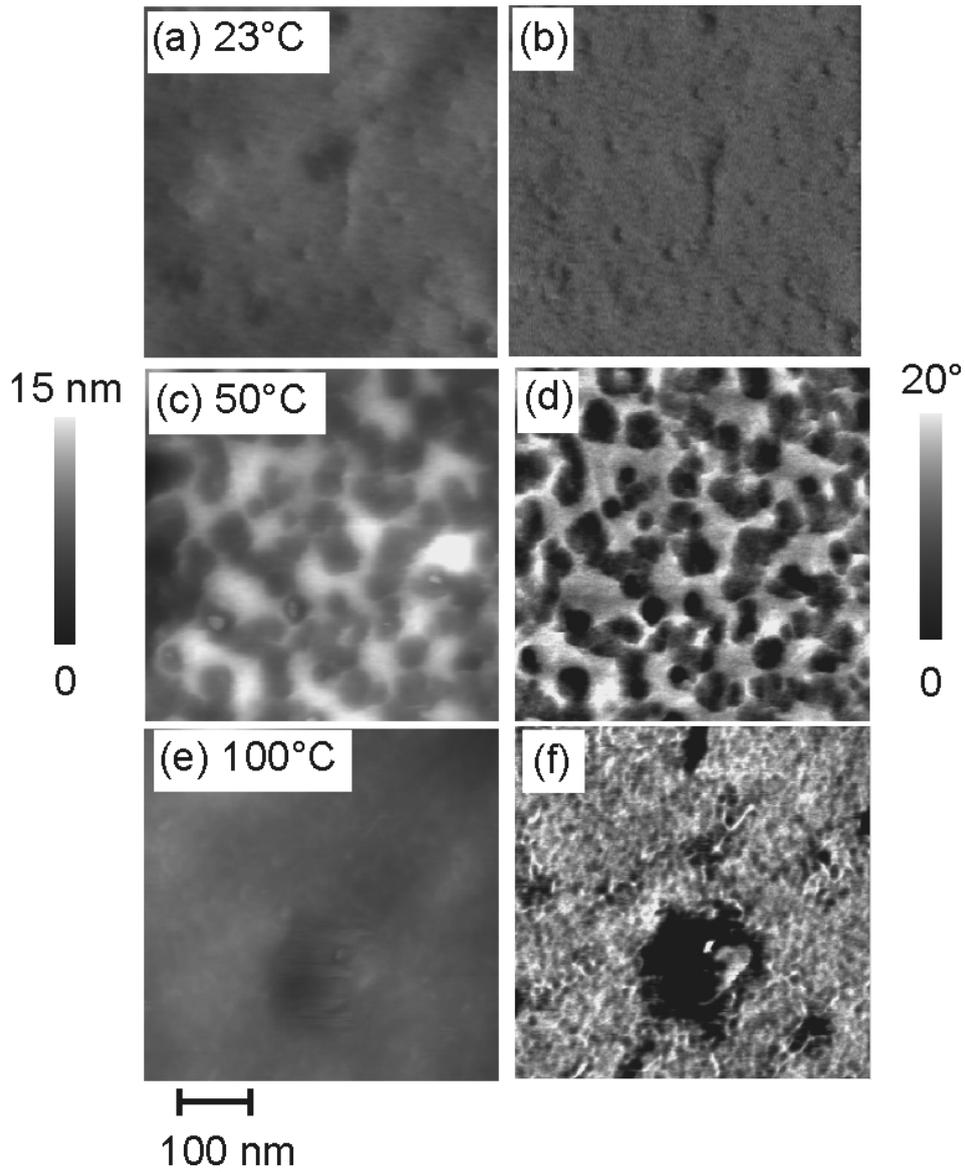


Abbildung (51) AFM-Aufnahmen der Reorientierung von hydrophil zu hydrophob

Die erste Probe dieser Serie wird für 30 min bei 23°C aufbewahrt und anschließend vermessen. Aus der einheitlichen Färbung der AFM-Aufnahme (Abbildung (51) a+b) ist klar zu sehen, dass die Oberfläche nach dieser Behandlung kaum eine Oberflächenrauigkeit aufweist und keinen Phasenkontrast aufweist. Dies weist darauf hin, dass die Oberfläche nur durch den hydrophilen Block gebildet wird. Eine Auswertung der Oberflächenrauigkeit ergibt eine RMS von 1,6nm und kann als Referenz für eine vollständig hydrophile Oberfläche angenommen werden. Innerhalb des hier verwendeten Zeitintervalls von 30min sind bei Reorientierungstemperaturen bis zu 50°C nur kleine Veränderungen an der Oberfläche zu erkennen. In Abbildung (51) c+d ist eine für 30min bei 50°C getemperte Oberfläche zu sehen. Bei dieser Temperatur ist eine deutliche Änderung der Oberfläche durch den Reorientierungsprozess zu sehen. Diese Änderungen können am besten durch ein Aufreißen der Oberfläche beschrieben werden. Die Oberfläche zeigt hierbei ein deutliches Höhenprofil mit einer durchschnittlichen Rauigkeit von 5nm RMS. Das in dieser Aufnahme zu sehende Höhenprofil erinnert an ein für Polymere typisches Entnetzungs bild. Aus der Korrelation des Höhenbildes mit dem Phasenbild ist deutlich zu sehen, dass die hohen Bereiche aus dem einen Polymerblock und die Vertiefungen aus dem anderen Polymerblock gebildet werden. Wird die Reorientierungstemperatur weiter erhöht, beginnen die Erhöhungen der Oberfläche auszuheilen und das hydrophobe Polymer die Oberfläche zu dominieren. In Abbildung (51) e+f ist eine fast ausgeheilte hydrophobe Oberfläche zu sehen, die durch 30min tempern bei 100°C entstanden ist. Die Oberflächenrauigkeit bei dieser Behandlung sinkt auf 2,5nm RMS und die Oberfläche weist, wie im Phasenbild zu sehen ist, fast ausschließlich einen Polymerblock an der Oberfläche auf. Aus dieser Aufnahme kann in Verbindung mit den NEXAFS-Messungen eine Zuordnung der hydrophilen und hydrophoben Bereiche des Phasenbildes abgeleitet werden. Da die Oberfläche nach einer solchen Behandlung zum größten Teil aus dem hydrophoben Polymer gebildet wird und der helle Anteil des Phasenbildes den dunklen deutlich überwiegt, werden die hellen Bereiche der AFM- Aufnahme durch das hydrophobe Polymer gebildet. Wird diese Zuordnung für die Abbildung (51) c+d übernommen, können die hohen Bereiche dem hydrophoben Polymer und die Vertiefungen dem hydrophilen zugeordnet werden. Die hydrophilen Bereiche tauchen also in den Film ab und die Oberfläche wird zum Schluss ausschließlich von demhydrophoben Polymerblock gebildet.

Wie aus der Aufnahme Abbildung (51) e+f zu sehen ist, ist die Reorientierung bei 100°C innerhalb von 30min noch nicht beendet. Wird eine Probe für 30min auf 150°C geheizt, erhält

man wieder eine glatte Oberfläche (Abbildung (51) g), die keinen Phasenkontrast zwischen verschiedenen Blöcken an der Oberfläche erkennen lässt.

Wie bei den vorherigen Kontaktwinkel und NEXAFS-Messungen zeigen auch die AFM-Messungen, dass die Reorientierung bei Raumtemperatur kinetisch gehindert ist, diese aber dennoch weit unterhalb der Glasübergangstemperatur des Poly(Styrol)blocks einsetzt. Werden AFM-Aufnahmen nach längeren Temperzeiten als den hier gezeigten 30min gemacht und diese miteinander verglichen, so zeigen diese kaum oder im Verhältnis zu den ersten 30min sehr viel geringere Änderungen an der Oberfläche. Dies weist auf das schon bei den NEXAFS-Messungen beobachtete scheinbare „Stoppen“ der Reorientierung hin. Der Grund für dieses „Stoppen“ der Reorientierung ist aber aus den NEXAFS-Messungen bekannt und kann durch die exponentiell abfallende Reorientierungsgeschwindigkeit erklärt werden.

Im Gegensatz zu den NEXAFS-Messungen ist es mit der AFM einfacher sich den umgekehrten Prozess, also die Reorientierung einer hydrophoben Oberfläche zu einer hydrophilen zu untersuchen. Dazu werden mit dem Blockcopolymer (2) beschichtete Siliziumwafer 14h bei 150°C im Vakuum getempert und im Anschluss in Wasser von 23°C bis 70°C für 30min aufbewahrt. Dieser Prozess der Reorientierung zeigt zu dem zuvor besprochenen einige Unterschiede. So kann selbst bei 23°C kaltem Wasser schon eine Veränderung der Oberfläche beobachtet werden (Abbildung (52) a+b). In den linken Aufnahmen ist das Höhenprofil des so behandelten Trägers abgebildet und in den rechten die dazu gehörigen Phasenbilder. Aus den Aufnahmen von Abbildung (51) ist bekannt, dass dieser Träger im vollständig hydrophoben Zustand keine Oberflächenstrukturen aufweisen. Die mit 23°C kaltem Wasser behandelte Oberfläche weist aber im Höhenprofil (Abbildung (52) a) kleine Vertiefungen auf. Das Phasenbild auf der anderen Seite (Abbildung (52) b) lässt diese Strukturen nur schwach erkennen und weist nicht den Kontrast zwischen dem hydrophilen und hydrophoben Polymerblock auf, wie er aus den vorherigen Aufnahmen bekannt ist. In Kombination mit Kontaktwinkelmessungen von Trägern die einige Tage in Wasser bei Raumtemperatur aufbewahrt werden und immer noch eine hydrophobe Oberfläche aufweisen, kann geschlossen werden, dass dies nicht die einsetzende Reorientierung ist, sondern dies auf ein Quellungsphänomen zurück geführt werden kann.

Wird die Probe aber für 30min in 70°C heißem Wasser aufbewahrt, sind drastische Veränderungen auf der Oberfläche zu beobachten (Abbildung (52) c+d). Zum einen erreicht die RMS Rauigkeit der Oberfläche ca. 3,4nm (Abbildung (52) e) und es kommt zur Bildung größerer Oberflächenstrukturen, die mit den vorher beobachteten Entnetzungsstrukturen auf den ersten

Blick keine Gemeinsamkeit aufweisen. Die Strukturen nach dieser Behandlung bestehen aus runden Erhöhungen und Vertiefungen. Diese Struktur wird sich später noch als dem zuvor erkennbaren Entnetzungsmuster vorgelagertes Phänomen erweisen, dass später in das typische Entnetzungsmuster über geht. Die Vertiefungen weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von ca. 50nm und eine Tiefe von $2,7 (\pm 0,7)$ nm und die Erhöhungen einen etwas größeren Durchmesser von $63 (\pm 12)$ nm bei einer Höhe von $8 (\pm 2,6)$ nm auf. Das zugehörige Phasenbild zu dieser Oberfläche weist einige Auffälligkeiten auf. Das Zentrum, also die flacheren Bereiche der runden Strukturen, wird immer von dem gleichen Polymerblock gebildet. Diese Bereiche des Trägers werden von dem anderen Polymerblock umgeben. Es kommt also zur Bildung von Inseln, die von dem anderen Polymerblock umgeben sind. Aufgrund der Auffälligkeit, dass die höheren Bereiche in den Strukturen von dem hydrophilen Block gebildet werden und nur die Kanten aus dem hydrophoben, kann man schließen, dass diese Bereiche aktiv am Reorientierungsprozess beteiligt sind und im Laufe der Reorientierung die neue Oberfläche bilden werden. Wie schon zuvor festgestellt, findet auch diese Reorientierung bei niedrigerer Temperatur als die Glasübergangstemperatur des Polystyrolblocks statt. Eine exakte Temperatur, bei der die Reorientierung einsetzt, ist schwer zu bestimmen. Dies hängt mit der geringen Reorientierungsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen zusammen, die es erschweren den Beginn der Reorientierung klar zu erkennen. Die hier gezeigten AFM und NEXAFS-Messungen weisen auf einen Beginn der Reorientierung bei 50°C hin.

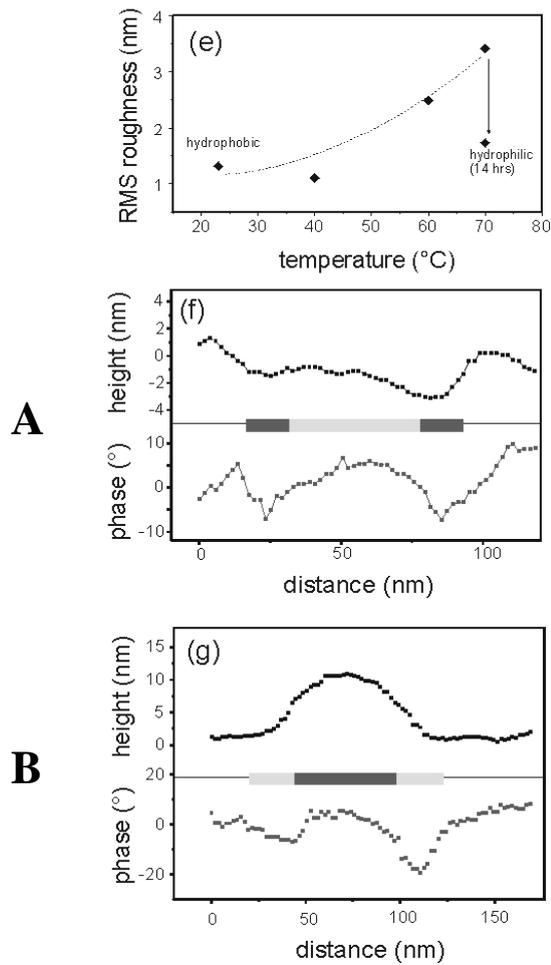
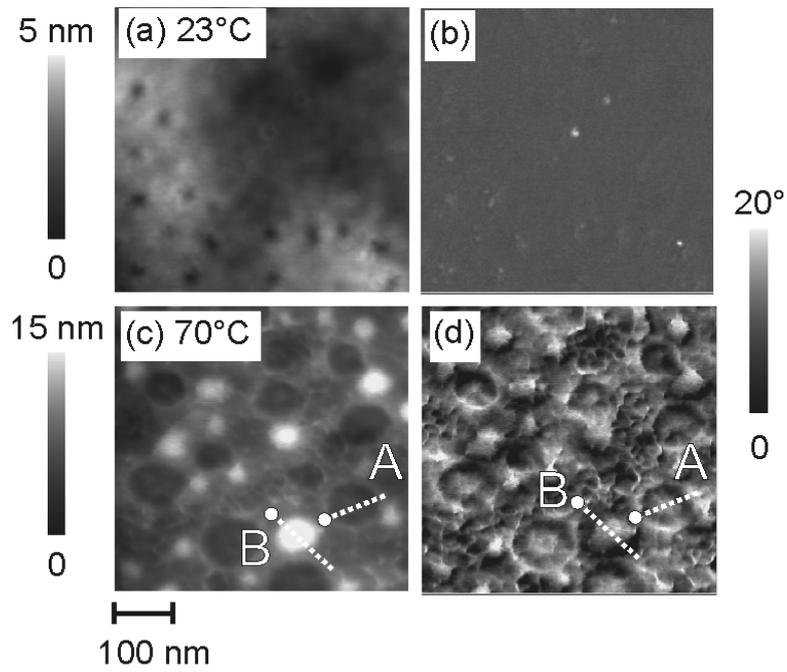


Abbildung (52) Reorientierung einer hydrophoben zu einer hydrophilen Oberfläche

3.8 Örtliche AFM-Aufnahmen zur Reorientierung

Die bisher gezeigten AFM-Aufnahmen der Oberflächen während des Reorientierungsprozesses und bestimmten Parameter wie z.B. die Oberflächenrauigkeit, sind bisher auf verschiedenen Stellen der Oberfläche aufgenommen worden. Die Beobachtung der Polymeroberfläche während des Reorientierungsprozesses an ein und derselben Stelle ermöglicht aber ein besseres Verständnis des Reorientierungsprozesses. Dies stellt einige Anforderungen an das zu verwendende AFM-Gerät, wie z.B. einen heizbaren Probenhalter und eine heizbare Messspitze, um Probleme durch sich ändernde Geräteeigenschaften während des Temperaturprogramms zu vermeiden. Die in diesem Abschnitt gezeigten AFM-Aufnahmen zeigen im linken Bild das Höhenprofil eines $3,5\mu\text{m} \times 3,5\mu\text{m}$ großen Ausschnitts der Probe und rechts das zugehörige Phasenbild. Die Farbverteilung im Höhenprofil entspricht $\varnothing 20\text{nm}$ und die Farbverteilung im Phasenbild $0-20^\circ$. Aufgrund von Wartezeiten bei Temperaturerhöhungen und zur Aufnahme des AFM-Bildes sind bis zu den hier gezeigten Bildern ca. 30min vergangen, die dem Film zur Reorientierung stehen.

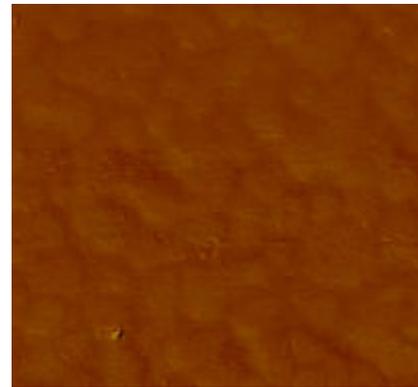
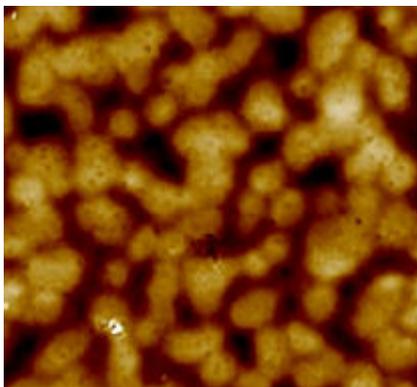


Abbildung (53) Hydrophile Oberfläche von (2) bei 23°C

In Abbildung (53) ist die für diese Reorientierung verwendete hydrophile Oberfläche abgebildet, die sich im Laufe des nachfolgenden Reorientierungsprozesses ändert. Dabei weist die hier vermessene Oberfläche im Höhenprofil schon eine Struktur auf, die sich aber im Phasenbild nicht widerspiegelt. So befindet sich das hydrophile Polymer immer noch an der Oberfläche. Die Oberflächenstruktur im Höhenprofil kann auf überschüssiges Polymer zurückgeführt werden, das nicht mehr in die Lamellen des Polymerfilmes eingebaut werden konnte. Eine

Temperaturerhöhung bis zu 50°C weist keine Veränderungen im Phasenbild auf und auch die Änderungen im Höhenprofil sind gering. Bei 50°C allerdings beginnt sich die Reorientierung durch das Auftauchen des im Phasenbild helleren hydrophoben Polymerblockes auf der Oberfläche bemerkbar zu machen (Abbildung (54)). Bei dieser Temperatur bricht die Oberfläche des Blockcopolymers auf und es kommt zu der schon zuvor erwähnten Bildung von kleinen Inseln, deren Zentrum von dem neu auftauchenden Polymer umschlossen wird.

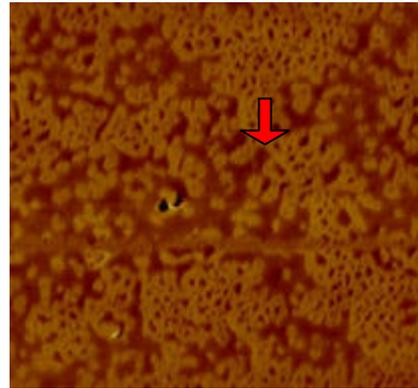
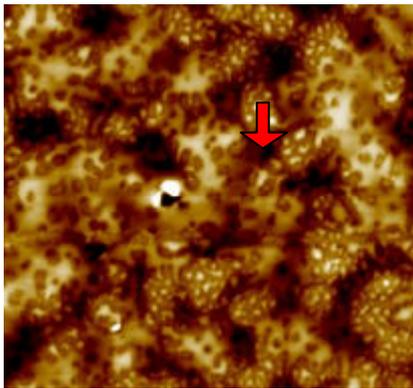


Abbildung (54) Oberfläche von (2) bei 50°C

Diese im Phasenbild hellen hydrophoben Inseln vereinen sich zu größeren Bereichen und bilden innerhalb von 50 min bei 50°C sowohl im Phasen, als auch im Höhenprofil ein an eine Entnetzung erinnerndes Muster. Dabei kann aus der Korrelation des Höhenprofils mit dem zugehörigen Phasenbild geschlossen werden, dass sich ein Teil des hydrophilen Polymerblocks auf der sich neu bildenden hydrophoben Oberfläche befindet (Abbildung (55)). Die Beobachtung des Reorientierungsprozesses in dieser Serie bestätigt wieder die NEXAFS-Messungen, dass Änderungen am Anfang jeder neu zur Reorientierung benutzten Temperatur zuerst schnell ablaufen und diese mit fortschreitender Zeit geringer werden.

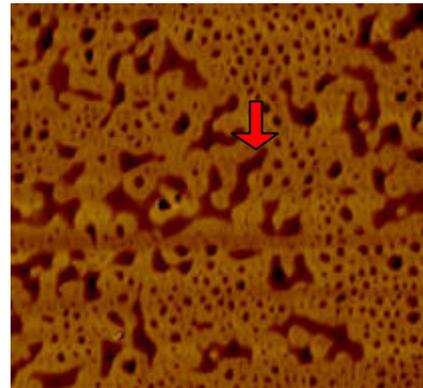
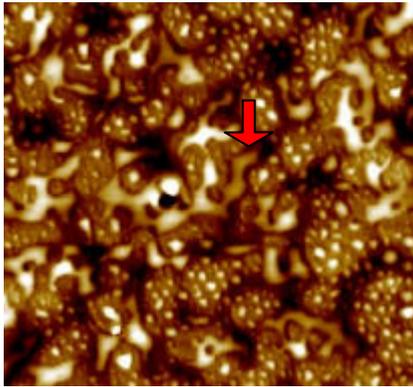


Abbildung (55) Oberfläche von (2) bei 50°C und 50min Reorientierungszeit

Aufgrund der immer langsamer werdenden Änderungen auf der Polymeroberfläche wird nach 50 minütiger Wartezeit die Temperatur auf 55°C erhöht (Abbildung (56)).

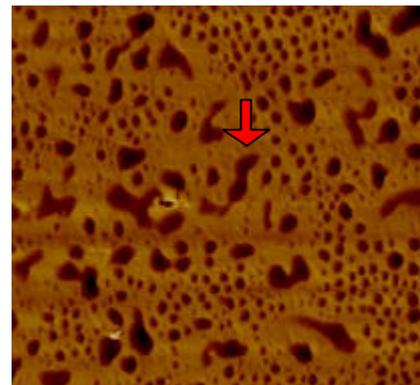
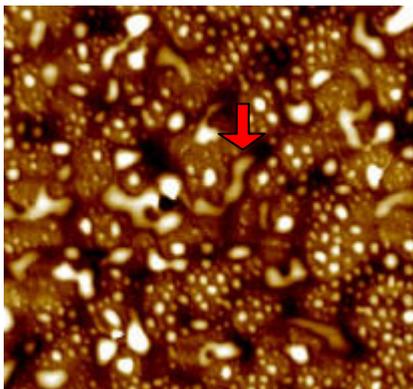


Abbildung (56) Oberfläche von (2) bei 55°C und 100min Reorientierungszeit

Innerhalb von 100 Minuten Reorientierungszeit bei dieser Temperatur beginnen die an der Oberfläche „aufschwimmenden“ hydrophilen Bereiche die Struktur einer spinodalen Entmischung zu verlieren und sich zu Tröpfchen auf der Oberfläche zusammen zu ziehen.

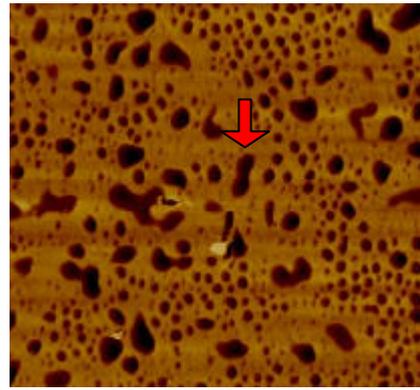
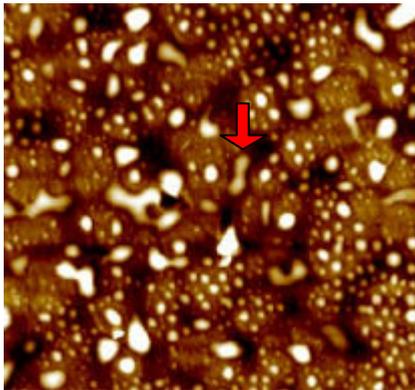


Abbildung (57) Oberfläche von (2) bei 58°C und 40 min Reorientierungszeit

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 58°C und eine Reorientierungszeit von 40min (Abbildung (57)) zeigt, dass die hydrophilen Bereiche des Trägers in den Film einsinken und dadurch die Oberfläche beginnt auszuheilen. Dies führt sowohl zum langsamen Verschwinden der Oberflächenstrukturen, als auch zum Verschwinden der zu den Erhöhungen gehörigen Phasenverschiebungen, die den hydrophilen Block kennzeichnen.

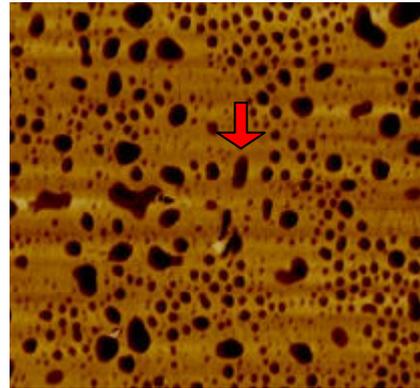
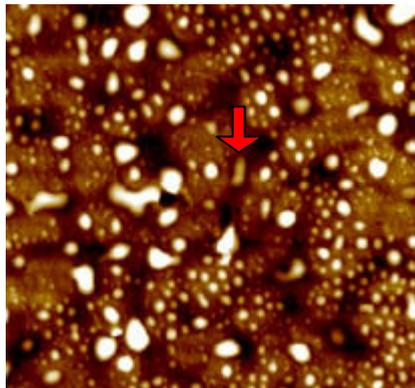


Abbildung (58) Oberfläche von (2) bei 64°C

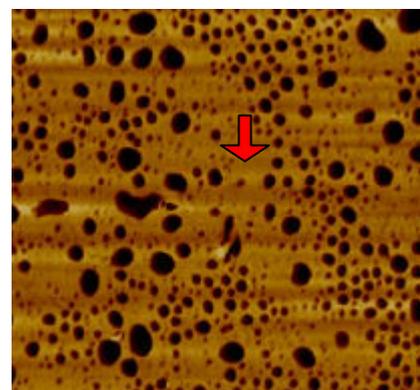
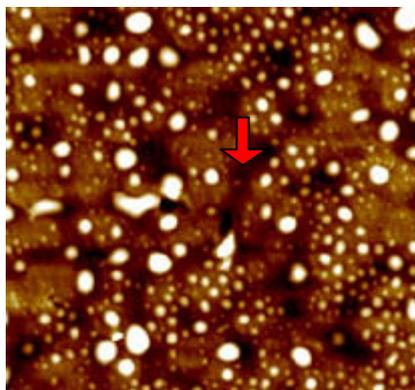


Abbildung (59) Oberfläche von (2) bei 71°C

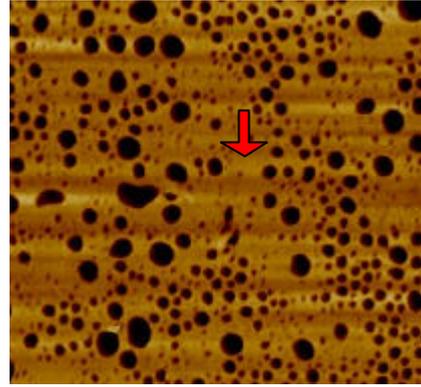
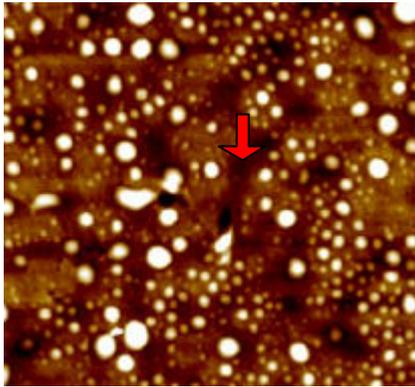


Abbildung (60) Oberfläche von (2) bei 80°C

Dieser Prozess des Ausheilens der Filmoberfläche wird durch weitere Temperaturerhöhungen fortgeführt (Abbildung (58), Abbildung (59), Abbildung (60)) an deren Ende die Ausbildung einer glatten hydrophoben Oberfläche steht.

4 Zusammenfassung

Grundlage für die hier gezeigte Arbeit stellt die Eigenschaft von amphiphilen Blockcopolymeren dar immer den Block mit der niedrigsten Grenzflächenenergie zum angrenzenden Medium an die Oberfläche zu bringen. Durch einen Austausch des Mediums an der Grenzfläche zum Blockcopolymer kann eine Reorientierung erzwungen werden, wenn die Grenzflächenenergie des anderen Blocks nun die niedrigere Grenzflächenenergie besitzt. Ziel dieser Arbeit war es dieses Verhalten von dünnen amphiphilen Blockcopolymerfilmen zur Strukturierung von Oberflächen auszunutzen um diese Strukturen in nachfolgenden Synthesen weiter zu verstärken. Neben diesem praktischen Ansatz der Arbeit wurde auch das Reorientierungsverhalten von Blockcopolymeren selbst untersucht.

Um dies zu erreichen wurde im ersten Teil das zur Strukturierung erforderliche Polymer inklusive der zugehörigen Synthesen für die Monomere und des Initiators durchgeführt. Zum Blockcopolymeraufbau wurde die kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode mit dem Tempo Unimer (2,2,6,6-Tetramethyl-1-1(1-phenyl-ethoxy)-piperidin) gewählt. Mit diesem Initiator wurde erst das Poly(4-Octylstyrol) hergestellt, welches als Makroinitiator mit 4-Acetoxystryol und anschließendem Entschützen zum amphiphilen Blockcopolymer Poly(4-Octylstyrol)block(4-Hydroxystyrol) (**1**) weiter umgesetzt wurde. Die Analyse des hergestellten Blockcopolymeres umfasste neben den Standardmethoden in der Makromolekularenchemie wie NMR, GPC, IR und DSC auch oberflächensensitive Untersuchungsmethoden wie Kontaktwinkelmessungen und AFM-Messungen. Diese sind im Hinblick auf die später durchgeführte Strukturierung sehr viel besser geeignet die dabei stattfindenden Prozesse zu beobachten. Des Weiteren wurde die Bulkmorphologie des Polymers durch SAXS zu einer lamellaren Struktur bestimmt.

Für die geplanten Reorientierungen und Modifizierungen von Oberflächen wurden dünne Filme durch Schleuderbeschichtung auf verschiedenen Substraten (Siliziumwafern, Glassubstraten und Goldoberflächen) hergestellt. Das Verhalten der Oberfläche von diesen Filmen wurde durch Kontaktwinkelmessungen untersucht. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche von Polymerfilmen des Blockcopolymeres (**1**) nach der Präparation aus dem hydrophoben Block des Polymers gebildet wird. Durch Kontakt des Polymerfilms mit Wasser

kann dieser zur Reorientierung gebracht werden, so dass der hydrophile Block des Polymers an der Oberfläche erscheint.

Im nächsten Abschnitt wurden die Möglichkeiten dieses Verhaltens zur Strukturierung des Polymer mit softlithographischen Techniken und der sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur selektiven Materialaufbringung untersucht. Dazu wurden hydrophil/hydrophob Strukturierte Oberflächen durch Aufsetzen von hydrophoben PDMS-Stempeln, die Teile der Oberfläche selektiv abdeckten und Einbringen von Wasser in die dabei entstehenden Kapillaren, hergestellt. Dies ermöglichte es die Oberfläche selektiv im Größenbereich von 500nm bis zu 50µm zu strukturieren und inerte Bereiche mit Alkylketten an der Oberfläche neben reaktiven Bereichen mit phenolischen Hydroxygruppen zu erzeugen. An diesen reaktiven Bereichen war es möglich verschiedene Materialien mit verschiedenen Methoden selektiv auf die Oberfläche aufzubringen. So war es möglich sowohl anorganisches Material, wie Kupfer oder Titandioxid, als auch organisches Material, wie Polymere, Polyelektrolyte oder photonische Kristalle, auf die Oberfläche auf zu bringen. Neben der Vielfalt an verschiedenen Materialien die auf die Oberfläche aufgebracht werden konnten, sind auch ganz verschiedenartige Ansätze für die Materialfixierung verwendet worden. So kam zur Aufbringung der anorganischen Materialien z.B. für die Titandioxidabscheidung ein Sol/Gel Prozess zur Anwendung, wohingegen die Kupferabscheidung durch einen Redox Prozess in einer sogenannten stromlosen Kupferabscheidung durchgeführt wurde.

Bei den Fixierungen organischen Materials war das Spektrum der verwendeten Arbeitstechniken noch größer. Es wurden zum einen bottom up Ansätze verwendet, wie sie bei der grafting from Polymerisation von Acrylamiden durch ATRP oder der Polyelektrolytabcheidung nach vorherigem deprotonieren der Oberfläche zum Einsatz kamen. Es wurde aber auch ein bottom up mit einem top down Ansatz kombiniert, wie sie die Kristallisation von photonischen Kristallen darstellt.

Um den Reorganisationsprozess der Oberfläche genauer zu studieren, wurde im letzten Teil der Arbeit ein für diese Aufgabe besser geeignetes Polymer synthetisiert. Da aus dem ersten Teil der Arbeit die kontrollierte radikalische Polymerisation erfolgreich verwendet wurde, ist die Wahl wieder auf ein styrolbasiertes Blockcopolymer gefallen. Nach der Synthese der Monomere und der anschließenden Polymerisation zu Poly(Styrol)-block-poly(essigsäure-2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)ethylester) (**2**) wurden aus diesem Blockcopolymer wieder dünne Filme durch Spincoaten hergestellt. Die Reorientierung dieses Polymers in 70°C warmen Wasser konnte

durch Kontaktwinkelmessungen und NEXAFS Spektroskopie nachgewiesen werden. Mit Hilfe der NEXAFS Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit der Reorientierung durch eine exponentielle Funktion mit der Form

$$I = A + B \times \exp(-t / \tau)$$

beschrieben werden kann. Eine Auswertung der Geschwindigkeitskonstante für die Reorientierung einer hydrophilen zu einer hydrophoben Oberfläche des Polymers (2) bei 60°C führt zu $\tau=75\text{min}$. Aufgrund des exponentiellen Charakters der Reorientierung macht es den Anschein, dass die Reorientierung bei verschiedenen Reorientierungstemperaturen bis zu einem gewissen Grad erfolgt und dann stoppt. Eine weitere Reorientierung scheint erst wieder bei einer Temperaturerhöhung zu beginnen. Neben der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche wurde die Topographie der Oberfläche während des Reorientierungsprozesses durch AFM-Messungen verfolgt. Aus diesen Messungen ist ein Beginnen der Reorientierung durch Bildung kleiner Löcher in der Polymeroberfläche zu erkennen, die sich zu runden Erhöhungen und Vertiefungen vergrößern, um letztendlich in ein spinodales Entmischungsmuster über zu gehen. Dieses heilt dann im Laufe der Zeit langsam durch Verschwinden der hydrophilen Bereiche langsam aus. Der Beginn des zuvor beschriebenen Reorientierungsprozesses einer hydrophilen Oberfläche in eine hydrophobe konnte sowohl in den AFM, als auch in den NEXAFS-Messungen zu ca. 50°C bestimmt werden. Dabei ist dieses keinesfalls als fester Punkt zu verstehen, ab dem die Reorientierung beginnt, sondern eher der Punkt ab dem die Reorientierung in einem beobachtbaren Zeitrahmen deutliche Änderungen bewirkt. Dies bestätigte das in der Literatur beschriebene Phänomen, dass die Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen gegenüber dem Bulkpolymer herabgesetzt ist.

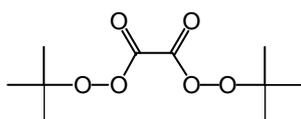
5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden bei den Firmen Acros, Aldrich, Fluka und Merck bezogen und, wenn nicht anders erwähnt, wie erhalten eingesetzt. Alle technischen Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz in einer Reaktion getrocknet und anschließend destilliert. Die als Lösungsmittel für Polymerisationen verwendeten Ether wie Diethylenglycoldiethylether oder Tetrahydrofuran wurden zusätzlich durch Kochen mit Kaliumhydroxid und anschließender Destillation von Peroxiden befreit. Dünnschichtchromatographische Analysen wurden auf kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ der Firma Merck durchgeführt. Für die säulenchromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte wurde mit Silicagel der Firma Acros (60 µm-200 µm; Porendurchmesser 6nm) benutzt.

5.2 Synthesen von Monomeren und Polymerisationen

5.2.1 Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat (3)

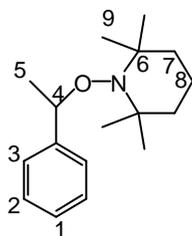


Zu einer gekühlten Lösung aus 4,5g (0,05mol) *tert*-Butylhydroperoxid und 4g (0,05mol) Pyridin wird eine Lösung aus 3,2g (0,025mol) Oxalylchlorid in 25ml Hexan so zugetropft, dass die Temperatur stets zwischen -8°C bis 0°C liegt. Im Anschluss daran wird die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das ausgefallene schwach gelbe Pyridiniumchlorid abgenutscht und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Vereinigen werden die Filtrate mittels einer Aceton/Trockeneis Mischung auf -78°C gekühlt und so das entstandene Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat ausgefroren. Die abfiltrierten farblosen Nadeln werden bei Raumtemperatur in möglichst wenig Hexan bei Raumtemperatur gelöst und bei -20°C im Kühlschrank

umkristallisiert. Die so erhaltenen Nadeln werden bei -20°C im Kühlschrank gelagert. Während der Aufarbeitung ist darauf zu achten, dass die Kristalle nie vollständig trocknen, da sie sich im trockenen Zustand bei Druck oder Stoß explosionsartig zersetzen können. Aus diesem Grund wird auf eine Charakterisierung verzichtet und das Produkt direkt weiter umgesetzt.

Ausbeute: 2g (8,6mmol) = 34,4%

5.2.2 N-(*a*-Methylbenzyloxy)-2,2,6,6,-tetramethyl-piperidin (**4**)



Ein Kolben mit 2g (8,6mmol) Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat (**3**) in 52ml (162mmol) entgastem Ethylbenzol wird im Stickstoffgegenstrom mit 1,28g (8,2mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy (TEMPO) beschickt und anschließend unter einer Stickstoffatmosphäre bei 35°C gerührt, bis die rote Farbe des freien TEMPO-Radikals verschwunden ist (ca. 2h). Während der Reaktion ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten, die durch das Entweichen von Kohlendioxid hervorgerufen wird. Die nun gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum auf ca. 2,5ml eingengt und anschließend mit einem Hexan/Essigester 10:1 Gemisch chromatographisch gereinigt. Die das Produkt (**4**) enthaltenden Fraktionen werden im Vakuum bei Raumtemperatur eingengt und das erhaltene farblose Öl mit etwas Ethanol aufgenommen. Aus diesem kann das Reinprodukt durch Auskristallisieren bei -20°C erhalten werden. Die dadurch erhaltenen farblosen Kristalle von (**4**) werden bei -20°C im Kühlschrank aufbewahrt.

Ausbeute: 0,6g (2,3mmol) = 28%

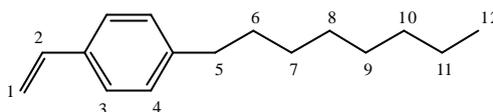
Daten:

R_f (Hexan/Essigester 10:1): 0,91

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ (ppm): 7,31-7,22 (m, 5H $\text{H}_{6,5,4}$); 4,76 (q, 1H, H_2 , $^3\text{J} = 6,34\text{Hz}$); 1,46 (d, 3H, H_1 , $^3\text{J} = 6,34\text{Hz}$); 1,58; 1,37; 1,27; 1,14; 1,01; 0,64 (19H, H_{7-13})

5.2.3 4-Octylstyrol (5)



In einem Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter, der mit Stickstoff gespült wurde, werden 35g (0,23mol) 4-Chlormethylstyrol in etwas trockenem Diethylether in eine, mittels einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0°C gekühlte, Suspension aus 7,52g (0,310mol) Magnesium in 120ml trockenem Diethylether so zugetropft, dass die Temperatur nach dem Start der Reaktion nicht über 5°C steigt. Da der Start der Reaktion nicht wie normal durch das Sieden des Diethylethers erkannt werden kann, muss die Zugabe zu Anfang sehr vorsichtig erfolgen, um den Temperaturanstieg am Beginn der Reaktion möglichst gering zu halten. Nach dem Zutropfen der Lösung wird die Suspension noch 1h bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu beenden. Danach wird die überstehende Lösung von den sich absetzenden grauen Magnesiumsalzen, die noch mehrmals mit trockenem Diethylether gewaschen werden, abdekantiert. Die vereinigten Extrakte werden direkt für die weitere Synthese eingesetzt. Dazu wird die Grignard-Lösung langsam zu einer Lösung aus 50,8g (0,284mol) 1-Bromheptan, 206mg (5mmol) Lithiumchlorid und 323mg (2,5mmol) Kupfer(II)chlorid in 120ml trockenem Tetrahydrofuran unter einer Stickstoffatmosphäre bei ca. 0°C zugetropft. Die vorgelegte bräunliche Lösung färbt sich dabei anfangs nach jedem Tropfen kurz grün, bis sie dann die grüne Färbung behält. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit etwas 2N Salzsäure gequenchet. Die entstandenen Magnesiumsalze werden durch Zugabe von verdünnter Salzsäure gelöst, wobei erst ein schwarzer und dann ein weißer Niederschlag ausfällt, der sich aber durch Zugabe von Wasser wieder auflösen lässt. Die bräunliche organische Phase wird mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur eingengt und der

verbleibende Rückstand nach Zugabe von 3,5-Di-*tert*-butylphenol als Inhibitor durch rasche Vakuumdestillation gereinigt. Bei Bedarf kann das so erhaltene 4-Octylstyrol durch Chromatographie über Silica-Gel mit Hexan/Essigester 10:1 gereinigt werden. Man erhält (**5**) als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 11g (51mmol) = 22%

Daten:

R_f (Hexan/Essigester 10:1): 0,9

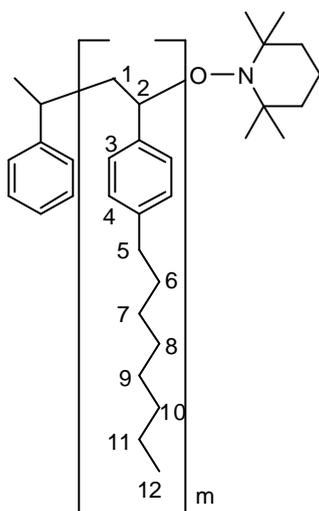
Sdp.: 90°C (<1*10⁻³mbar)

n_D²³: 1,5105

¹H-NMR (CDCl₃)

δ (ppm): 7,32 (d, 2H H₃, 7,82Hz); 7,13 (d, 2H, H₄, 7,8Hz); 6,69 (d,d, 1H, H₂, ³J(H₂-H₁) = 17,56Hz, ³J(H₂-H₁′) = 11,22Hz); 5,70 (d, 1H, H₁, ³J(H₂-H₁) = 17,58Hz); 5,18 (d, 1H, H₁′, ³J(H₂-H₁′) = 10,74Hz); 2,58 (t, 2H, H₅, ³J = 15,62Hz); 1,59 (qin, 2H, H₆, ³J = 14,64); 1,40-1,15 (m, 10H, H_{7,8,9,10,11}) 0,88 (t, 3H, H₁₂, ³J = 12,68)

5.2.4 Poly(4-Octylstyrol) (6)



In ein Schlenkrohr werden 4g 4-Octylstyrol (**5**) und 13,1mg N-(α -Methylbenzyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**4**) gegeben und anschließend mit einem Septum verschlossen. Diese Mischung wird durch wiederholtes Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren des Schlenkrohres und anschließendes Auftauen entgast. Aufgrund des hohen Siedepunktes des Monomers ist auch ein Entgasen durch längeres Evakuieren in Kombination mit gelegentlichem Belüften mit Stickstoff möglich. Nachdem die Reaktionsmischung sauerstofffrei ist, wird die Lösung für mindestens 16 Stunden bei 120°C in einem geschlossenen Gefäß unter einer Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht, bis eine merkliche Erhöhung der Viskosität beobachtet werden kann. Nach beendeter Polymerisation wird das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt und in peroxidfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Das so gelöste Polymer wird durch mehrmaliges Umfällen in ausreichend Methanol gereinigt. Hierzu ist es zweckmäßig die entstehende trübe Methanol-Lösung unter die Glasübergangstemperatur des Polymeren zu kühlen, um das zähe, klebrige Polymer in einen besser handhabbaren festen Zustand zu überführen.

Ausbeute: 2g = 50%

Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ (ppm): 6,95-6,65 (br, 2H, H_3); 6,65-6,15 (br, 2H, H_4); 2,56-2,35 (br, 2H, H_5); 2,1-1,70 (m, 1H, H_2); 1,68-1,40 (br, 2H, H_1); 1,35-1,00 (br, 10H, $\text{H}_{6,7,8,9,10,11}$); 1,00-0,8 (br, 3H, H_{12})

5.2.5 Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Acetoxystryrol) (7)

2g Poly(4-Octylstyrol) (**6**) und 8g frisch destilliertes 4-Acetoxystryrol werden in einem mit einem Septum verschlossenen Schlenkrohr durch wiederholtes Evakuieren und Befüllen mit Stickstoff entgast. Diese Lösung wird für ca. 16h bei 120°C unter einer Stickstoffatmosphäre polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird das Polymer durch mehrmaliges Lösen in Tetrahydrofuran und anschließendem Ausfällen in Wasser gereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein weißes, sprödes Polymer (**7**). Das Verhältnis zwischen Makroinitiator und Monomer kann je nach gewünschter Zusammensetzung des Blockcopolymers verändert werden.

Ausbeute: 2g = (20%)

Daten:

IR $\nu[\text{cm}^{-1}]$:

2920	(C-H _{aliph.})
1760	(C=O)
1503	(-C=C-)
847	(C-H _{def.})

5.2.6 Hydrazinolyse von (7) zu Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxystyrol) (1)

2g Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Acetoxystryrol) (**7**) in 25ml Tetrahydrofuran werden mit 3ml Hydrazinmonohydrat 4h unter Rückfluss gekocht. Nach beendeter Reaktion wird die

Reaktionslösung durch Einengen im Vakuum aufkonzentriert und anschließend das entschützte Polymer durch Ausfällen in Wasser oder Wasser/Methanolgemischen erhalten. Die Reinigung des Polymers (2) erfolgt durch wiederholtes Auflösen in Tetrahydrofuran und Ausfällen in Wasser bzw. Wasser/Methanolmischungen. Eventuell nicht umgesetztes Poly(4-Octylstyrol), das durch Umfällen des Polymers nicht entfernt werden kann, wird durch Überschichten des Polymers mit Hexan entfernt. Dabei löst sich innerhalb mehrerer Tage das Poly(4-Octylstyrol) (6) langsam im Hexan, während das Blockcopolymer (2) unlöslich zurückbleibt.

Ausbeute: 1,5g = (75%)

Daten:

IR ν [cm^{-1}]:

3312	(O-H)
3018	(C-H _{arom.})
2924	(C-H _{aliph.})
1448	(-C=C-)
827	(C-H _{def.})

5.2.7 Anbindung eines ATRP Initiators an eine Oberfläche

Ein schleuderbeschichteter und hydrophilisierter Träger wird in einer Lösung aus 0,5ml (10mmol) 2-Brompropionylsäure und 0,5g (2,6mmol) 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-Ethylcarbodiimid Hydrochlorid für 1h verestert. Der Träger wird nach der Reaktion gründlich mit vollentsalztem Wasser gespült.

5.2.8 Pfpolymerisation von Acrylamid mittels ATRP

Ein mit 2-Brompropionsäure verestert Träger wird in einer zum Arbeiten unter Inertgas geeigneten Apparatur mit möglichst wenig Volumen gelegt. Der Sauerstoff in der Apparatur wird durch mehrmaliges Evakuieren und wieder Befüllen mit Stickstoff verdrängt und anschließend

die entgaste Polymerisationslösung zugespritzt. Als Lösung für die Polymerisation dient ein 1:1 Gemisch aus einer Katalysatorlösung und einer Lösung des Monomers. Die Monomerlösung besteht aus 2g (28mmol) in Chloroform umkristallisierten Acrylamid in 10ml Millipore-Wasser. Die Katalysatorlösung besteht aus 10ml Millipore-Wasser in dem 0,1g (0,4mmol) 1,4,8,11-Tetraaza-1,4,8,11-tetra-methylcyclotetradekan und 0,06g (0,4mmol) Kupfer(I)bromid, das durch mehrmaliges Suspendieren des Salzes in Eisessig und anschließendes Waschen mit Methanol aufgereinigt wird, gelöst ist. Beide Lösungen werden in je einen Kolben gegeben und durch halbstündiges Durchleiten von Stickstoff entgast. Die beiden Lösungen werden in eine Spritze aufgesogen und in der Spritze kurz gemischt. Die vereinigten Lösungen werden in die Apparatur mit dem veresterten Träger gespritzt und dann für 1h auf 40°C geheizt und zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktion wird der Träger aus der Lösung genommen und gründlich mit vollentsalztem Wasser gespült.

Daten:

IR ν [cm⁻¹]:

3300	(N-H)
2930	(C-H _{aliph.})
1689	(C=O)

5.2.9 Pfropfpolymerisation von N-Isopropylacrylamid mittels ATRP

Die Polymerisation mit N-Isopropylacrylamid als Monomer wird analog zur Acrylamidpolymerisation durchgeführt. Das Monomer wird nach Reinigung durch Umkristallisation aus Petrolether in Wasser gelöst, entgast und mit der entgasten Katalysatorlösung vermischt. Die Pfropfpolymerisation auf einen modifizierten Träger wird bei Raumtemperatur durchgeführt, um ein Ausfallen des Polymers aus der Lösung zu verhindern, da die lower-critical-solution-temperatur von Poly(N-Isopropylacrylamid) bei ca. 32°C liegt.

5.2.10 Abspaltung von aufpolymerisiertem Poly(N-Isopropylacrylamid) von Oberflächen

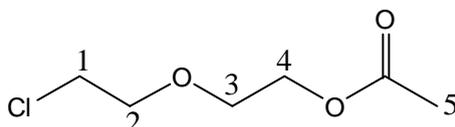
Zur Abspaltung des durch eine Esterbindung auf der Oberfläche fixierten N-Isopropylacrylamids wird die Hydrazinolyse gewählt. Dazu wird ein Träger mit aufpolymerisiertem N-Isopropylacrylamid mit möglichst wenig einer 1:1 Mischung von Hydrazinhydrat in Wasser überschichtet und für 2 h bei 50°C zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktion wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Im Kolben bleibt ein schwach brauner, in Wasser nicht mehr vollständig lösbarer Rückstand.

Daten:

IR ν [cm⁻¹]:

3280	(N-H)
2940	(C-H _{aliph.})
1653	(C=O)
1540	(N-H _{deform.})

5.2.11 Synthese von Essigsäure -2-(2-chlor-ethoxy) -ethylester (18)



Zu einem Gemisch von 115 g (0,92 mol) 2-Chlor-ethoxy-ethanol und 94 g (0,92 mol) Essigsäureanhydrid werden unter Rühren einige Tropfen Schwefelsäure hinzugegeben, woraufhin eine stark exotherme Reaktion beginnt. Sobald diese wieder abklingt wird das Gemisch noch weitere zwei Stunden bei 100°C gerührt und der Ansatz anschließend auf Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase extrahiert man mehrmals mit Essigester und neutralisiert die organische Phase mit Natriumcarbonat. Dann wird diese mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar; Siedetemperatur 112°C) destilliert und man erhält das Produkt als eine farblose Flüssigkeit.

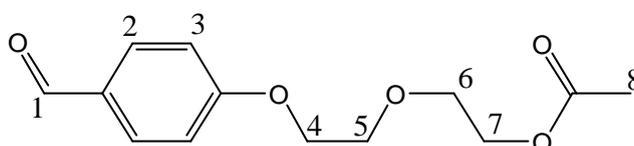
Ausbeute: 110,34 g (0,66 mol) = 72%

Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ (ppm): 4,19 (t, 2H, H_4 , $^3\text{J} = 19,76\text{Hz}$); 3,74-3,56 (m, 6H, $\text{H}_{1,2,3}$); 2,04 (s, 3H, H_5)

5.2.12 Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (19)



98,88 g (0,81 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd, 134,90 g (0,81 mol) Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester und 225,4 g (1,63 mol) wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 500 ml Dimethylformamid suspendiert und unter Rückfluss gekocht. Der Verlauf der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt und die Reaktion abgebrochen, wenn kein Reaktionsfortschritt mehr erkennbar ist. Dies ist in der Regel nach einer halben Woche der Fall. Dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mehrmals mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer 2 N Kaliumhydroxidlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt durch Säulenchromatographie (Petrolether: Essigester 2: 1) gereinigt. Das Produkt fällt als eine weiße wachsartige Substanz an.

Ausbeute: 144,50 g (0,57 mol) = 71%

Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ (ppm): 9,85 (s, 1H, H_1); 7,80 (d, 2H, H_2 , $^3\text{J} = 8,79\text{Hz}$); 6,99 (d, 2H, H_3 , $^3\text{J} = 8,79\text{Hz}$); 4,25-4,17 (m, 4H, $\text{H}_{4,7}$); 3,87 (t, 2H, H_5 , $^3\text{J} = 9,27\text{Hz}$); 3,75 (t, 2H, H_6 , $^3\text{J} = 9,77\text{Hz}$); 2,04 (s, 3H, H_8)

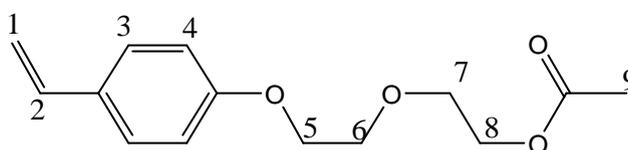
$^{13}\text{C-NMR}$ (300MHz, CDCl_3)

δ (ppm): 190,37; 170,95; 163,73; 131,91; 130,10; 114,84; 69,83; 67,69; 63,38; 20,88

Elementaranalyse: ber.: C 61,90 % H 6,39 % O 31,71 %
gef.: C 62,07 % H 6,40 %

FD Massenspektrum: $m/z = 252,6$

5.2.13 Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (20)



22 g (0,057 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden in THF suspendiert und eine Lösung von 6,4 g (0,057 mol) Kalium-tert-butylat in 100 ml THF so langsam zugetropft, dass die Temperatur 30°C nicht übersteigt. Danach wird das gelbe Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor eine Lösung von 9 g (0,036 mol) Essigsäure-2-(2-(4-formylphenoxy)-ethoxy)-ethylester in 100 ml THF zugetropft wird. Auch bei diesem Schritt sollte die Temperatur 30°C nicht überschreiten (Wasserbad!). Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Niederschlag durch eine Nutsche abfiltriert und mit THF gewaschen. Dann rotiert man die organische Phase ein und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (CHCl_3). Das Produkt ist eine weiße wachsartige Substanz.

Ausbeute: 6,5 g (0,026 mol) Essigsäure = 46%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ (ppm): 7,32 (d, 2H, H_3 , $^3\text{J} = 8,77$ Hz); 6,85 (d, 2H, H_4 , $^3\text{J} = 8,78$ Hz); 6,72 (dd, 1H, H_2 , $^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_1) = 17,58$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_1') = 10,74$ Hz); 5,59 (d, 1H, H_1 , $^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_1) = 17,58$ Hz); 5,11 (d, 1H, H_1' , $^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_1) = 10,75$ Hz); 4,24 (t, 2H, H_8 , $^3\text{J} = 9,28$ Hz); 4,14 (t, 2H, H_5 , $^3\text{J} = 9,77$ Hz); 3,84 (t, 2H, H_6 , $^3\text{J} = 9,77$ Hz); 3,76 (t, 2H, H_7 , $^3\text{J} = 9,77$ Hz); 2,06 (s, 3H, H_9)

^{13}C -NMR (300MHz, CDCl_3)

δ (ppm): 171,02; 158,47; 136,17; 130,67; 127,35; 114,60; 111,68; 69,64; 69,32; 67,42; 63,53; 20,91

Elementaranalyse: ber.: C 67,18 % H 7,25 % O 25,57 %
gef.: C 67,15 % H 7,23 %

FD Massenspektrum: $m/z = 250,6$

5.2.14 Weitere Polymerisationen

Die Polymerisation zur Darstellung von Poly(Styrol) erfolgt analog zur zuvor beschriebenen Synthese von Poly(4-Octylstyrol). Die Synthesen des Homopolymers (x) und des Blockcopolymers (2) erfolgen in der gleichen Weise wie die zuvor beschriebenen Polymerisationen mit der Abwandlung, dass bei diesen Polymerisationen in Lösung gearbeitet wird. Dazu wird über Cu(I)Cl und NaOH gekochtes und anschließend abdestilliertes Diglyme als Lösungsmittel zugesetzt. Normalerweise wird bei der Blockcopolymersynthese ein Verhältnis von Makroinitiator zu Monomer von 1:3 gewählt. Dies führt bei einer Polymerisationsdauer von 5 Tagen zu ungefähr gleichen Blocklängen im Blockcopolymer. Diese verlängerte Reaktionszeit ist aufgrund der geringeren Konzentration der Monomere in Lösung nötig. Das übrige Vorgehen wie Entgasen oder Aufreinigen der Polymere erfolgt wieder analog zu den zuvor beschriebenen Polymerisationen.

5.3 Allgemeine Arbeitstechniken zur Vorbereitung, Strukturierung und Reaktionen

5.3.1 Reinigung und Hydrophilisierung von Glassubstraten

Bevor ein Polymer auf einen Objektträger aufgebracht werden kann, muss dieser gereinigt werden. Dazu wird der Glaträger für 15min mit 2%iger Hellmanex-Lösung (eine alkalische Tensid-Lösung der Firma Hellman) im Ultraschallbad behandelt und anschließend 10-mal mit Millipore-Wasser gespült. Falls eine größere Hydrophilie der Glasoberfläche gewünscht wird, kann der Träger noch für mindestens 24h mit konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung behandelt und anschließend 10-mal mit Millipore-Wasser gespült werden.

5.3.2 Reinigung und Vorbereitung von Siliziumsubstraten

Die zu verwendenden Siliziumsubstrate werden durch Ausschneiden oder Brechen eines einseitig polierten Siliziumwafers mit einem Glasschneider erhalten. Anschließend werden diese Stücke kurz mit 2%iger Hellmanex-Lösung im Ultraschallbad behandelt und mehrmals mit Millipore-Wasser gespült. Bei längerer Behandlung des Siliziums mit Hellmanex oder anderen alkalischen Lösungen wird die Oberfläche des Siliziums angegriffen. Dies kann an sichtbaren Veränderungen der Oberfläche wie z.B. Flecken oder Rauigkeit beobachtet werden.

5.3.3 Schleuderbeschichtung gereinigter Substrate

Zur Beschichtung der nach obiger Vorschrift behandelten Substrate, wird eine mit einem Spritzenfilter, der eine Porengröße von $2\mu\text{m}$ besitzt,) gereinigte Polymerlösung im Konzentrationsbereich von 1 bis 10mg/ml auf dieses aufgebracht. Anschließend wird das Substrat mit einem Spincoater 3sec bei 1010 Umdrehungen pro Minute und dann 25sec bei 3000 Umdrehungen beschichtet. Die oben angedeutete Variation der Konzentrationen bewirkt eine Änderung der Schichtdicke des aufgetragenen Polymerfilms, hat aber auf die Strukturierbarkeit

selbst keinen Einfluss. Die Variation der Konzentration kann aber notwendig werden, um bei verschiedenen Polymeren homogene Filme erhalten zu können

5.3.4 Herstellung von PDMS-Stempeln

Ein strukturierter Master wird in einer kleinen Schale mit einer handelsüblichen Mischung von Sylgard 184 (Firma DowCorning) mit dem dazu gehörigem curing agent im Masseverhältnis 10:1 übergossen. Das gesamte Gefäß wird in einem Vakuumtrockenschrank vorsichtig entgast und anschließend an Luft bei 80°C über Nacht ausgehärtet. Nach dem Aushärten wird der fertige PDMS-Stempel durch Ausschneiden der strukturierten Bereiche erhalten.

5.3.5 Reorientierung von Polymerfilmen

Zur Reorientierung werden Träger die mit Polymer (1) beschichtet sind für mindestens 24h in Wasser aufbewahrt. Im Fall von Polymer (2) wird die Reorientierung bei 70°C über Nacht durchgeführt.

5.3.6 Strukturierung von Polymerfilmen

Zur Strukturierung von Polymeroberflächen wird ein PDMS-Stempel ohne Druck auf den Polymerfilm gelegt. Ohne Druck zu arbeiten, ist wichtig um eine Deformation der Polymeroberfläche zu verhindern, die die eigentlich gewünschte hydrophil/hydrophobe Strukturierung überlagert. Nachdem der Stempel auf die Oberfläche aufgebracht worden ist, legt man das so vorbereitete Substrat in ein Gefäß und füllt dieses anschließend mit Millipore-Wasser. Um eventuell in den Strukturen eingeschlossene Luft zu entfernen und ein vollständiges Füllen der Strukturen mit Wasser zu ermöglichen, werden die Substrate mit den Stempeln 2-mal kurz einem reduzierten Druck von ca. 200mbar ausgesetzt. Wie zuvor schon erwähnt folgt nun innerhalb von 24h eine Reorientierung der Probe. Im Anschluss daran werden die Substrate für ca. 3h an Luft getrocknet bevor der Stempel vom Substrat entfernt wird. Dieser

Trocknungsschritt ist notwendig, um dem Polymer ein Entquellen zu ermöglichen, sodass der Stempel ohne Beschädigung des Polymerfilms abgelöst werden kann.

5.3.7 Abscheidung von Kupfer auf Oberflächen

Zur Abscheidung von Kupfer auf strukturierten Oberflächen wird folgendes generelles Reaktionsschema verwendet: Zuerst wird der strukturierte Träger für 8min in eine Lösung aus 0,1g/l Zinn(II)chlorid in Wasser getaucht, um an die hydrophilen Bereiche des Trägers Sn^{2+} Ionen zu adsorbieren. Der so behandelte Träger wird gründlich (15min) mit vollentsalztem Wasser gespült und danach für 8min in eine salzsaure Lösung aus 0,1g/l Palladium(II)chlorid in Wasser gebracht, um in einer Redoxreaktion an den vorher mit Sn^{2+} modifizierten hydrophilen Bereichen des Trägers metallisches Palladium abzuscheiden. Vor der eigentlichen Abscheidung des Kupfers wird der Träger noch einmal für 15min mit vollentsalztem Wasser gespült und dann für ca. 45sec in eine 1:10-Mischung einer 37%igen Formaldehydlösung in Wasser und einer Lösung aus 7g Kaliumnatriumtetrat, 3g Kupfer(II)sulfat und 2,5g Kaliumhydroxid in 50ml vollentsalztem Wasser getaucht.

5.3.8 Abscheidung von Titandioxid auf Oberflächen

Die Abscheidung von Titandioxid auf strukturierten Oberflächen erfolgt mittels einer 5%igen Lösung von Titan-tetrabutoxyat in Isopropanol (p.a.). Ein zuvor strukturiertes Substrat wird in ein Schnappdeckelglas gelegt und mit 5ml der oben beschriebenen Lösung übergossen. Das Schnappdeckelglas wird mit einem durchbohrten Deckel verschlossen und für ca. 16h an Luft stehen gelassen. Anschließend wird das Substrat mit Isopropanol gespült und kurz im Ultraschallbad in einer Isopropanol-Lösung behandelt.

5.3.9 Untersuchung des Quellverhaltens von Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxystyrol) (8)

Eine Probe von Poly(4-Octylstyrol)-block-poly(4-Hydroxystyrol) (8) wird in Exsikkatoren mit definierten Luftfeuchten für mindestens 24h aufbewahrt und anschließend die Massen Zu- bzw. Abnahme mittels Wägung bestimmt. Zur Einstellung der Luftfeuchtigkeiten werden Kaliumhydroxid, eine gesättigte Kaliumcarbonat- und eine gesättigte Kaliumnitratlösung verwendet. Die dabei über dem Salz, bzw. über den Lösungen entstehenden Luftfeuchtigkeiten in den Exsikkatoren entsprechen 0%, 43% bzw. 98% rel. Luftfeuchte. Zur Bestimmung der Veränderung der Schichtdicken von dünnen Filmen in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit werden dünner Filme des Polymers aus 3 mg/ml Lösungen des Polymers in THF auf mit Gold beschichteten Glassubstraten hergestellt. Diese werden in den zuvor schon erwähnten Exsikkatoren aufbewahrt und die Schichtdickenänderung durch SPS bestimmt.

5.3.10 Herstellung von Poly(Methyl-methacrylat)-Latizes

160mg (0,59mmol) Kaliumperoxodisulfat werden in 48ml Millipore-Wasser gelöst und in einem mit einem Septum verschlossenen Kolben anschließend im Stickstoffstrom bei 90°C für 20min entgast. Danach werden 4ml (37mmol) Methylmethacrylat mit einer Spritze zu der stark gerührten Lösung addiert und die entstehende Emulsion bei 90°C zur Reaktion gebracht. Durch Probenziehen und Ausstreichen der Lösung auf einem Objektträger wird die Polymerisation verfolgt. Wenn sich die Reflexionsfarbe der ausgestrichenen Polymerdispersion nicht mehr ändert, wird die Reaktion noch für 30 min fortgeführt und anschließend durch Öffnen des Kolbens abgebrochen. Die so erhaltenen Polymerlatizes werden filtriert und durch 5 min zentrifugieren bei 4000U/min von Koagulaten gereinigt, die als farbloser Bodensatz abgetrennt werden. Zum Entfernen von Monomeren und löslichen Oligomeren wird die Suspension 3-mal durch 30 minütiges Zentrifugieren und Redispergieren gereinigt. Dabei wird die nach dem Zentrifugieren erhaltene klare Lösung durch Abdekantieren verworfen und anschließend durch Millipore Wasser ersetzt. Die so erhaltenen Latizes werden als Dispersion aufbewahrt, da nach längerem Stehen im trockenen Zustand ein Redispergieren nicht mehr möglich ist.

5.3.11 Strukturierte Kristallisation von Polymerlatizes durch Aufsprühen

Ein strukturierter Träger wird mit Hilfe eines Stativs vertikal eingespannt und anschließend aus einer Airbrushpistole im Abstand von ca. 30cm mit einer Kugeln enthaltenden Polymersuspension kurz eingesprüht. Um die Bedingungen, unter der die Polymersuspension aufgebracht wird, konstant zu halten, wird zum einen immer bei einem konstanten Druck des verwendeten Luftstroms von 2 bar gearbeitet. Des Weiteren wird das Verhältnis aus Luft und Polymersuspension durch Abstandshalter an der Airbrushpistole reguliert. Die verwendete Polymersuspension hat eine Konzentration von ca. 20%. Das Sprühen wird beendet, sobald sich ein gleichmäßiger Flüssigkeitsfilm auf der Trägeroberfläche gebildet hat (ca. 1-2s). Der Träger wird noch bis zum vollständigen Eintrocknen der Polymerlösung im Stativ belassen.

5.3.12 Strukturierte Kristallisation von Polymerlatizes durch Herausziehen

Für diese Art der Kristallisation wird ein Träger mit einer speziell für diese Anwendung gebauten Apparatur langsam aus einer Polymersuspension gezogen. Dabei kommt es am sich ausbildenden Meniskus zwischen Substrat und Polymersuspensionsoberfläche zur Kristallisation der Polymerkugeln. Die Konzentration der verwendeten Polymerlösung liegt bei 20%. Um eine langsame Ziehgeschwindigkeit und somit eine gleichmäßige Kristallisation zu erreichen, wird ein Drehmotor durch 6 Getriebeeinheiten untersetzt. Die so erreichten Ziehgeschwindigkeiten liegen im Bereich von mehreren 100 nm/s. Die ganze Apparatur ist auf einem Schaumstoffkissen und einem luftgefüllten Schlauch gelagert, um sie vor Erschütterungen zu schützen. Des Weiteren befindet sie sich in einem Plexiglaskasten, um Luftbewegungen zu minimieren.

5.4 Verwendete Geräte und Methoden zur Charakterisierung und Messung

5.4.1 NMR-Spektroskopie (NMR)

Die benutzten Werte zur Charakterisierung mittels Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker AC 300 FT-Spektrometer erhalten.

5.4.2 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Zur Untersuchung der Substanzen wurde ein FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Typ Vector 22 benutzt. Zur Auswertung der Spektren kam die Software OPUS 3.1 der Firma Bruker zum Einsatz.

5.4.3 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Charakterisierung der Tetrahydrofuran löslichen Polymere wurde an einer Anlage durchgeführt die aus einer Jasco PU-980 Pumpe, einem Jasco RI-930 Brechungsindexdetektor, einem UV-970 Ultraviolettdetektor, einem Jasco DG 1580-53 Lösemittelentgaser und einem TriStar Mini Dawn Lichtstreuendetektor bestand. Das Säulenmaterial stammt von der Firma MZ Gel mit der Porengröße von 10^2 nm bis 10^4 nm.

Die Trennung der wasserlöslichen Polymere wurde mit einer GPC-Anlage der Firma Schambeck SFD GmbH durchgeführt, die aus einem Sample Injektor S5200 und einem Brechungsindexdetektor RI 2000 bestand. Zur Messung der Lichtstreuung und zum entgasen der Wasser/Ammoniumformiat-Lösung wurden die gleiche Geräte wie zur THF-Messung verwendet.

5.4.4 Differentialkalorimetrische Messungen (DSC)

Die Glasübergangstemperatur der Polymere wurde mit einer Perkin-Elmer DSC 7 bei einer Heizrate von 10K/min bestimmt.

5.4.5 Schleuderbeschichtungen

Zum Beschichten der Träger wurde ein Convac ST 146 Spincoater mit folgendem Standard Programm benutzt: 5sec bei 1010 U/min danach dann 25sec bei 3000 U/minn.

5.4.6 Lichtmikroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden mit einem Zeiss Jenapol Polarisationsmikroskop und einer Olympus SC 35 Spiegelreflexkamera und einem Kodak Farbwelt 200 Diafilm oder einer Digitalkamera des Typs Olympus Colorview 12 und der zugehörigen Software „Analysis“ durchgeführt.

5.4.7 entionisiertes Wasser

Das Reinstwasser ($18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$; TOC 3 ppb) wurde mit einer Reinstwasseranlage Milli-Q 3 von der Firma Millipore erhalten.

5.4.8 AFM

Die Kraftfeldmikroskopie-Aufnahmen zu strukturierten Oberflächen wurden mit einem Nanoscope III Controller der Firma Digital Instruments Dimension in den Arbeitskreisen Schmidt und Janshoff durchgeführt. Die AFM Aufnahmen zur Reorientierung der Oberflächen wurden von Sanghun Lee, die ortsfesten Aufnahmen wurden von Susana Moreno Flores in Zusammenarbeit mit Rüdiger Berger am MPI für Polymerforschung Mainz durchgeführt.

5.4.9 NEXAFS

Die Messungen zur NEXAFS- Spektroskopie wurden am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) in Zusammenarbeit von Jan Lüning und Patrick Theato durchgeführt. Dazu wurden hoch auflösende Absorptionsspektren der Kohlenstoff K-Kante mit einer Auflösung von 50 meV aufgenommen, wodurch die Feinstruktur nahe dieser Kante sichtbar wird. Zur Vermeidung von Reorientierungseffekten durch die Moleküle wurde in der „magic angle“ Anordnung gearbeitet. Detektiert wurde die Anzahl der elastisch gestreuten Auger Elektronen (auger electron yield (AEY)), die aus der Oberfläche der Probe stammen.

5.4.10 UV-VIS Spektrometer

Die Bestimmung der Absorptionsmaxima der Kolloid-Lösungen und der fixierten Kolloide wurde mit einem UV-VIS-Spektrometer des Typs UN-2102 PC der Firma SHIMADZU durchgeführt.

5.4.11 Kontaktwinkelmessungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen wurden alle mit Millipore-Wasser an einem Kontaktwinkelmikroskop des Typs OCA20 der Firma Dataphysics gemessen. Hierzu wird ein Wassertropfen mittels einer Spritzenadel auf die zu vermessende Oberfläche aufgebracht und anschließend so justiert, dass die Nadel in der Mitte des sich gebildeten Tropfens befindet. Durch weiteres Aufbringen von Wasser beginnt die Front des sich aufblähenden Wassertropfens fortzuschreiten (Abbildung (61)).

Der sich dabei zwischen der fortschreitenden Front und der Oberfläche ausbildende Winkel wird als fortschreitender Kontaktwinkel bezeichnet und in dieser Arbeit angegeben. Wenn man das Wasser wieder aus dem Tropfen durch Absaugen entfernt, zieht sich der Tropfen samt Wasserfront wieder zurück und es kommt zu einem neuen Gleichgewichtswinkel, der als zurückziehender Kontaktwinkel bezeichnet wird.

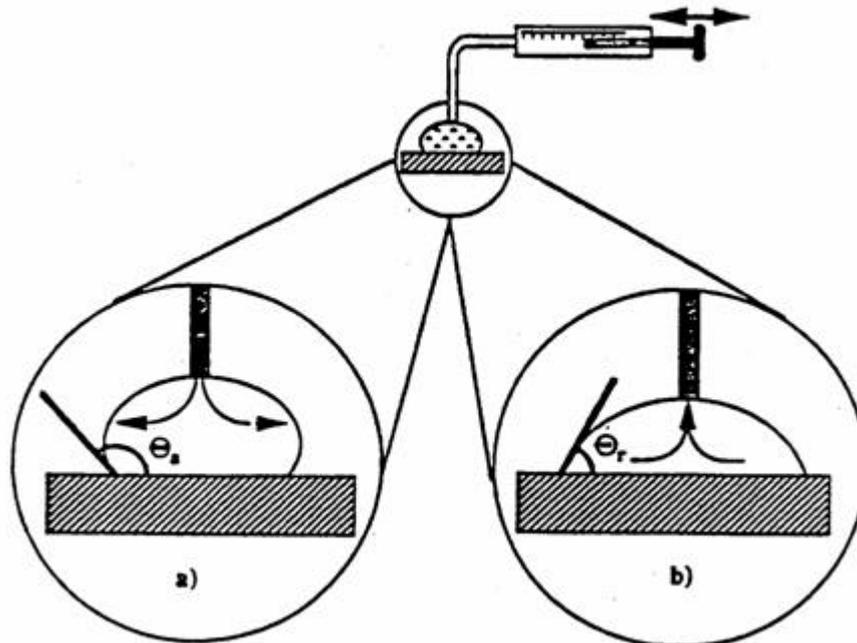


Abbildung (61) Messung des a) fort- und b) rückschreitenden Kontaktwinkels

Dieser wird in dieser Arbeit aber nie benutzt, da durch das Quellen des Polymers die Oberfläche verändert wird und der Kontaktwinkel von der Verweildauer des Wassers an der Oberfläche abhängt. Da dies nie genau reproduzierbar ist, wird auf die Angabe dieses Wertes verzichtet.

5.4.12 Oberflächenplasmonen Spektroskopie

Zur Messung von Schichtdicken auf Oberflächen müssen spezielle Glaträger mit Gold bedampft werden. Vor dem Aufdampfen der Goldschicht werden Glaträger mit einem erhöhten Brechungsindex (Berliner Glas) in der Mitte mit einem Glasschneider zerteilt, sodass Stücke von ca. 38 x 26 x 1 mm Größe entstehen. Diese werden erst in Methanol (p.a.) im Ultraschallbad für ca. 20 Minuten und anschließend mit 2%iger Hellmanex-Lösung im Ultraschallbad für 20 Minuten gereinigt. Nach dieser Behandlung werden die Träger zehnmal mit Millipore-Wasser und anschließend noch einmal mit Methanol gespült. Die so gereinigten Träger werden direkt für die Bedampfung in einer Balzer Aufdampfanlage BAE250 bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar verwendet. Dazu wird erst eine 2nm dicke Chromschicht aufgedampft, um die spätere Goldschicht auf dem Glas abriebfest zu machen. Anschließend wird eine 48nm dicke Goldschicht aus mindestens 99,99%

reinem Gold langsam aufgedampft. Danach können die Träger mit dem später zu vermessenden Polymer schleuderbeschichtet werden.

Die eigentlichen Messungen erfolgen an einer Apparatur aus dem AK Knoll, die in Abbildung (62) schematisch dargestellt ist.

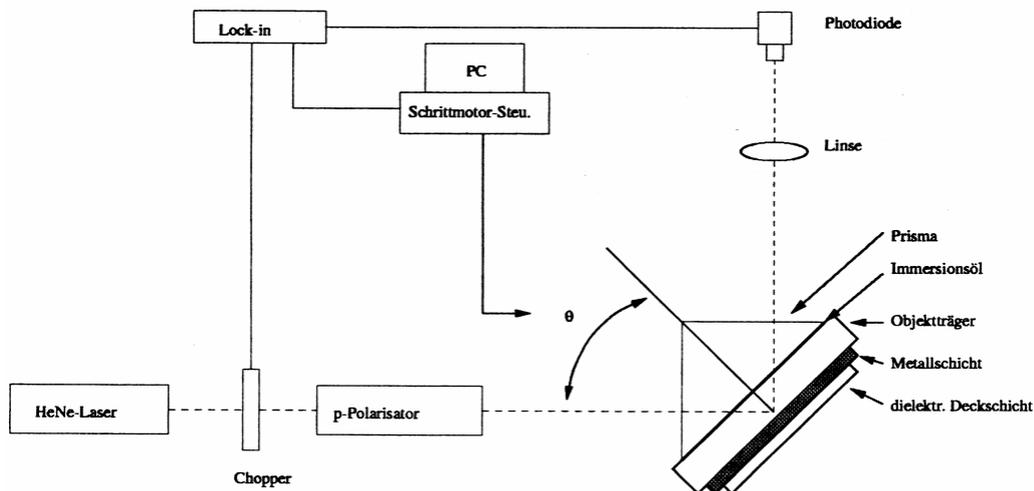


Abbildung (62) Schematischer Aufbau der Oberflächenplasmon Spektroskopie Apparatur

Zur Messung wird monochromatisches Licht eines HeNe-Lasers (Fa. Uniphase, Modell 1125-P, maximal Leistung 10 mW) mit der Wellenlänge $\lambda=632,8\text{nm}$ durch einen mechanischen Licht-Chopper (Fa. EG & G, Modell 197) von den normalen 50Hz der Spannungsversorgung und anderem Streulicht entkoppelt und mit zwei Glan-Thomson-Polarisationsfiltern p-polarisiert. Das Licht fällt durch eine Irisblende auf ein Prisma (LaSFN9 Glas, Fa. Schott, Mainz) an dessen Rückseite der gebrochene Strahl mithilfe eines Immersionsöls (Fa. Cargille Lab). $n_D 1,664$) in einen mit Gold beschichteten Träger durch die unbeschichtete Seite eingekoppelt wird. Das von der Probe reflektierte Licht wird mit einer Irisblende und einer Linse (Brennweite $f=50\text{mm}$) auf eine Photodiode (Fa. Siemens) gelenkt und das dort erzeugte Signal mittels eines Lock-in-Verstärkers (Fa. EG&G, 5208) verstärkt. Die Probe und der Detektors werden mit einem Zweikreisgionometer (Fa. Huber, 414a) und zwei getrennten Schrittmotoren im $\Theta/2\Theta$ -Modus bewegt. Die Steuerung der ganzen Anlage wird von einem Computer mit der Software WASPLAS aus dem MPI-P-Mainz durchgeführt. Zur Auswertung werden die gemessenen Graphen mit auf der Fresnel-Gleichung basierenden berechneten Graphen verglichen. Dabei werden die berechneten Graphen durch Iteration der zur Verfügung stehenden Parameter so weit

angepasst, dass sie mit dem gemessenen Graph möglichst übereinstimmen. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf die Resonanz des Oberflächenplasmons, erkennbar durch das Minimum der Messung und den Übergang zur Totalreflexion gelegt. Um eine Modifikation des dielektrischen Mediums zu erlauben, wird der Träger samt Prisma auf eine Teflonküvette mit Gummiring aufgesetzt (Abbildung (63)). Dies ermöglicht Messungen der Grenzschicht gegen Luft, Wasser, Reaktionslösungen oder andere Lösungsmittel zu machen.

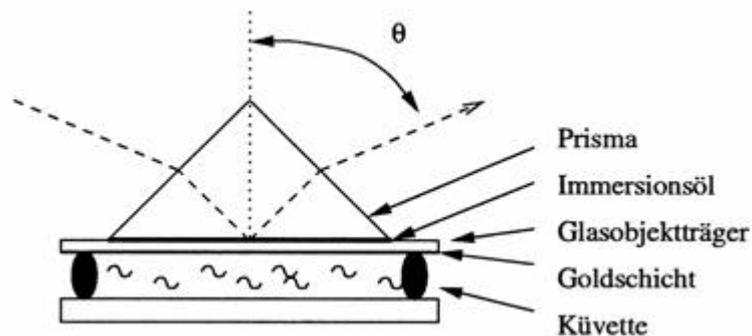


Abbildung (63) Modifizierte Kretschmann-Anordnung mit Küvette

5.4.13 Thermogravimetrie

Die in dieser Arbeit bestimmte Zersetzungstemperatur des Polymers wurde an einer Pyris 6 TGA der Firma Perkin Elmer mit einer Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bestimmt.

6 Literatur

- [1] Hamley, I. W. *Developments in Block Copolymer Science and Technology* (John Wiley & Sons: New York), **2004**.
- [2] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. A. *Block Copolymers* (John Wiley & Sons: New Jersey), **2003**.
- [3] Bates, F. S.; Frederickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [4] Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R. P.; Schroeder, H. E. *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review* (Hanser: Munich), 2nd ed., **1996**.
- [5] Retsos, H.; Anastasiadis, S. H.; Pispas, S., Mays, J. W.; Hadjicristidis, N. *Macromolecules* **2004**, *37*, 524.
- [6] Datta, S.; Lohse, D. J. *In Polymeric Compatibilizers* (Carl Hanser Verlag: New York), **1996**.
- [7] Creton, C. *MRS Bull.* **2003**, 434.
- [8] Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1976** *6*, 201.
- [9] Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R. *In Amphiphilic Block Copolymers: Self-assembly and Applications: Alexandridis, P., Lindman, B., Eds.* (Elsevier: Amsterdam) **2000**, Chapt. 12.
- [10] Förster, S.; Plantenberg, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002** *41*, 689.
- [11] Schmidbauer, H. *Chemie Ingenieur Technik* **1951** *23*(14), 342.
- [12] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*(16), 3904.
- [13] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chemical Reviews* **2001**, *101*(12), 3661.
- [14] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical Reviews* **2001**, *101*(9), 2921.
- [15] Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Acta Polymerica* **1997**, *48*(5-6), 169.
- [16] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*(16), 5559.
- [17] Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Heuts, J. P. A.; Stenzel, M. H.; Vana, P.; Whittaker, M. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*(3), 365.
- [18] Fischer, H. *Chemical Reviews* **2001**, *101*(12), 3581.
- [19] Marque, S.; Fischer, H.; Baier, E.; Studer, A. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*(4), 1146.

- [20] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122(25), 5929.
- [21] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121(16), 3904.
- [22] Studer, A.; Harms, K.; Knoop, C.; Mueller, C.; Schulte, T. *Macromolecules* **2004**, 37(1), 27.
- [23] Bökler, A. . *Dissertation (Bayreuth)* **2002**.
- [24] Krausch, G. *Materials Science & Engineering, R: Reports* **1995**, R14(1-2), 1.
- [25] Russell, T. P. *Science*, **2002** 297, 964.
- [26] Hashimoto, T.; Nagatoshi, K.; Todo, A.; Hasegawa, H.; Kawai, H. *Macromolecules* **1974**, 7, 364.
- [27] Walton, D. G.; Kellogg, G. J.; Mayes, A. M.; Lambooy, P.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1994**, 27(21), 6225.
- [28] Russel, T.P.; Menelle, A.; Anastinidis, S.H.; Satija, S.K.; Maijkrzak, C.F. *Macromolecules* **1991**, 24, 1582.
- [29] Coulon, G.; Russell, T. P.; Deline, V. R.; Green, P. F. *Macromolecules* **1989**, 22(6), 2581.
- [30] Collin, B.; Chatenay, D.; Coulon, G.; Ausserre, D.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1992**, 25, 1621.
- [31] Coulon, G.; Daillant, J.; Collin, B.; Benattar, J. J.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1993**, 26, 1582.
- [32] Koneripalli, N.; Singh, N.; Levicky, R.; Bates, F. S.; Gallagher, P. D.; Satija, S. K. *Macromolecules* **1995**, 28(8), 2897.
- [33] Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer* **2003**, 44, 6725.
- [34] Li, R. R.; Dapkus, P. D.; Thompson, M. E.; Jeong, W. G.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Applied Physics Letters* **2000**, 76(13), 1689.
- [35] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, 276(5317), 1401.
- [36] Thurn-Albrecht T; Schotter J; Kastle G A; Emley N; Shibauchi T; Krusin-Elbaum L; Guarini K; Black C T; Tuominen M T; Russell T P *Science* **2000**, 290(5499), 2126.
- [37] Lopes, W. A.; Jaeger, H. M. *Nature* **2001**, 414(6865), 735.
- [38] Chan, V. Z. H.; Hoffman, J.; Lee, V. Y.; Latrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Miller, R. D. *Science* **1999**, 286(5445), 1716.

- [39] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J. *Advanced Materials* **2001**, 13(15), 1174.
- [40] Tian, Z. R.; Tong, W.; Wang, J. Y.; Duan, N. G.; Krishnan, V. V.; Suib, S. L. *Science* **1997**, 276, 926.
- [41] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chemical Materials* **1999**, 11(10), 2813.
- [42] Xia, Y.; Venkateswaran, N.; Qin, D.; Tien, J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1998**, 14, 363.
- [43] Tate, J.; Rogers, J. A.; Jones, C. D. W.; Vyas, B.; Murphy, D. W.; Li, W.; Bao, Z.; Slusher, R. E.; Dodabalapur, A.; Katz, H. E. *Langmuir* **2000**, 16, 6054.
- [44] Husseman, M.; Malmström, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russel, T. P.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1999**, 32, 1424.
- [45] Shah, R. R.; Mecerreyes, D.; Husseman, M.; Rees, I.; Abbot, N. L.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 597.
- [46] Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. *Journal of Applied Physics* **1958**, 29, 858.
- [47] Decher, G.; Hong, J. D. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1991**, 95(11), 1430.
- [48] Lvov, Y.; Decher, G.; Möhwald, H. *Langmuir* **1993**, 9, 481.
- [49] Theato, P. *Dissertation (Mainz)* **2001**.
- [50] Donzel, C.; Geissler, M.; Bernard, A.; Wolf, H.; Michel, B.; Hilborn, J.; Delamarche, E. *Advanced Materials* **2001**, 13, 1164.
- [51] Huang, X. Y.; Wirth, M. J. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, 4577.
- [52] Xiao, D. Q.; Wirth, M. J. *Macromolecules* **2002**, 35, 2919.
- [53] Matyjaszewski, K. et al. *Macromolecules* **1999**, 32, 8716.
- [54] Husseman, M.; Malmström, E. et al., *Macromolecules* **1999**, 32, 1424.
- [55] Ejaz, M.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 2870.
- [56] Kong, X.; Kawai, T.; Abe, J.; Iyoda, T. *Macromolecules* **2001**, 34, 1837.
- [57] Koumoto, K.; Seo, S.; Sugiyama, T.; Seo, W. S. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2305.
- [58] Saito, N.; Haneda, H.; Seo, W.; Koumoto, K. *Langmuir* **2001**, 17, 1461.
- [59] Hidber, P. C.; Nealey, P. F.; Helbig, W.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1996**, 12, 5209.
- [60] Hidber, P. C.; Helbig, W.; Kim, E.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1996**, 12, 1375.

- [61] Charbonnier, M.; Romand, M.; Harry, E.; Alami, M. *J. Appl. Electrochemistry* **2001**, 31, 57.
- [62] Thies, A.; Schwanz, G.; Walch, E.; Konys, J. *Electrochimica Acta* **1997**, 42, 3033.
- [63] Xia, Y.; Venkateswaran, N.; Qin, D.; Tien, J.; Whitesides G. M. *Langmuir* **1998**, 14, 363.
- [64] Kind, H.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Kern, K.; Delamarche, E. *Langmuir* **2000**, 16, 6367.
- [65] Zehner, R. W.; Sita, L. R. *Langmuir* **1999**, 15, 6139.
- [66] Grabar, K.C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 735.
- [67] Natan, M. J. et al *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2869.
- [68] Natan, M. J. et al *Langmuir* **1996**, 12, 2353.
- [69] Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, 37(5), 550.
- [70] Wilson, D. J.; Pond, R. C.; Williams, R. L. *Interface Science* **2000**, 8, 389.
- [71] Chu, P.K.; Chen, J. Y.; Wang, L. P.; Huang, N. *Materials Science and Engineering R* **2002**, 36, 143.
- [72] Wilbur, J. L.; Kumar, A.; Kim, E.; Whitesides, G. M. *Advanced Materials* **1994**, 6(7/8), 600.
- [73] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 2002.
- [74] Hedrick, James L. et al. *Macromolecules* **2000**, 33, 597.
- [75] Wilhelm, Lin Yan T; Huck, S.; Zhao, Xiao-Mei; Whitesides, George M. *Langmuir* **1999**, 15, 1208.
- [76] Jacobs, H. O.; Whitesides, George M. *Science* **2001**, 291, 1763.
- [77] Huang, Z.; Wang, P. C.; MacDiarmid, A. G.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1997**, 13, 6480.
- [78] Xia, Y.; Kim, E.; Zhao, X. M.; Rogers, J. A.; Prentiss, M.; Whitesides, G. M. *Science* **1996**, 273, 347.
- [79] Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Nature* **1995**, 376(6541), 581.
- [80] Kim, E.; Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 855.
- [81] Kim, E.; Xia, Y.; Zhao, X. M.; Whitesides, G. M. *Advanced Materials* **1997**, 9, 651.
- [82] Kim, J.H.; Ha, S.Y.; Lee, Y.M. *J. Membr. Sci.* **2001**, 190, 179.
- [83] Anastasiadis, S.H.; Retsos, H.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Neophytides, S. *Macromolecules* **2003**, 36, 1994.
- [84] Quirk, R. P.; Ok, M. A. *Makromolekules* **2004**, 37, 3976.

- [85] Overberger, C. G.; Frazier, C.; Mandelman, J.; Smith, H. F. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 3326.
- [86] Bartlett, P. D.; Benzing, E. P.; Pincock, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 1762.
- [87] Miura, Y.; Hirota, K.; Moto, H.; Yamada, B. *Macromolecules* **1999**, 32, 8356.
- [88] Mori et al. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3213.
- [89] Hawker; C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **1996**, 29, 5245.
- [90] Gerd Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, vierte überarb. und erweit. Auflage*, (Wiley-VCH) **1997**, 419.
- [91] Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces, 2nd Edition* **1981**, Academic Press, 319 ff.
- [92] Ulman, A. *An introduction to ultrathin organic films* (Academic Press) **1991**.
- [93] Furstner, R.; Barthlott, W.; Neinhuis, C.; Walzel, P. *Langmuir* **2005**, 21(3), 956.
- [94] Patankar, N. A. *Langmuir* **2004**, 20(19), 8209.
- [95] Decker, E.L.; Frank, B.; Suo, Y.; Garoff, S. *Colloids and Surfaces A* **1999**, 156, 177.
- [96] Johnson, R. E., Jr.; Dettre, R. H. *Surface and Colloid Science* **1969**, 2, 85.
- [97] Dettre, R. H.; Johnson, R. E., Jr. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69(5), 1507.
- [98] Kretschmann, E. *Z. Phys.* **1971**, 241, 313.
- [99] Jung, L.S.; Campbell, C.T.; Chinowsky, T.M.; Mar, M.N.; Yee, S.S. *Langmuir* **1998**, 14, 5636.
- [100] Bunjes, N.; Schmidt, E.K.; Jonczyk, A.; Rippmann, F.; Beyer, D.; Ringsdorf, H.; Aber, P. GR; Knoll, W.; Naumann, R. *Langmuir* **1997**, 13, 6188.
- [101] Delamarche, E.; Vichiconti, J.; Hall, S. A.; Geissler, M.; Graham, W.; Michel, B.; Nunes, R. *Langmuir* **2003**, 19 (17), 6567.
- [102] Kind, H.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Kern, K.; Delamarche, E.; *Langmuir* **2000**, 16(16), 6367.
- [103] Zangmeister, C. D.; van Zee, R. D. *Langmuir* **2003**, 19, 8065.
- [104] Yang, G. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Langmuir* **2001**, 17, 211.

- [105] Brehmer, M.; Conrad, L.; Funk, L.; Allard, D.; Theato, P.; Helfer, A. *Soft lithography on block copolymer films: Generating functionalized patterns on block copolymer films as a basis to further surface modification ACS Symposium Series* **2004**, 874 (Polymers for Microelectronics and Nanoelectronics), 129.
- [106] Rademacher, J.T.; Baum, M.; Pallack, M. E.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 284.
- [107] Wischerhoff, E.; Zacher, T.; Laschewsky, A.; Reikai, E.D. *Angew. Chem.* **2000**, 24, 112.
- [108] Buttry, D.A.; Ward, M.D. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1355.
- [109] Arnhage, T. T.J. *Dissertation* (Umea, Schweden) **1996**.
- [110] Sauerbrey, G. *Z. Phys. Chem.* **1959**, 155, 206.
- [111] Konash, P.L.; Bastiaans, G.J. *Anal. Chem.* **1980**, 52, 1929.
- [112] Nomura, T. *Anal. Chim. Acta* **1981**, 124, 81.
- [113] Brehmer, M.; Funk, L.; Conrad, L.; Allard, D.; Theato, P. *Polyelectrolytes on block copolymer surfaces Macromolecular Symposia* **2004**, 211(9th Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes, 191.
- [114] Wischerhoff, E. *Dissertation (Mainz)* **1994**.
- [115] Egen, M. *Dissertation (Mainz)* **2003**.
- [116] Allard, D. *Dissertation (Mainz)* **2003**.
- [117] Smith, Archie P.; Douglas, Jack F.; Meredith, J. Carson; Amis, Eric J.; Karim, Alamgir *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2001**, 39(18), 2141.
- [118] Smith, A. P.; Douglas, J. F.; Meredith, J. C.; Amis, E. J.; Karim, A. *Physical Review Letters* **2001**, 87(1), 015503/1.
- [119] Lee, S. H.; Kang, H.; Kim, Y. S.; Char, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 4907.
- [120] Ade, H.; Winesett, D. A.; Smith, A. P.; Anders, S.; Stammeler, T.; Heske, C.; Slep, D.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Stöhr, J. *Applied Physics Letters* **1998**, 73(25), 3777.
- [121] Stöhr, J.; *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science; Springer-Verlag: Berlin, **1992**, Vol. 25.
- [122] Tanuma, S.; Powell, C.J.; Penn, D.R.; *Surf. Interface Anal.* **1993**, 21, 165.
- [123] Funk, L. *Dissertation (Mainz)* **2006**.
- [124] Claisen, L.; Eisleb, O. *Liebigs Annalen der Chemie* **1913**, 29, 410.
- [125] Wittig, T. *Dissertation (Mainz)* **1998**.

- [126] Mariyanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chemical Reviews* **1989**, 89, 863.
- [127] Autorenkollektiv *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum* (Wiley-VCH) **1999**, 20. Auflage, 692.
- [128] Dunham, K. R.; Faber, J. W. H.; Vandenberghe, J.; Fowler, W. F. *Journal of Applied Polymer Science* **1963**, 7, 897.
- [129] Prucker, O.; Christian, S.; Bock, H.; Rühle, J.; Frank, C. W.; Knoll, W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 1435.
- [130] Mansfield, K. F.; Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1991**, 24, 6283.
- [131] Baschnagel, J.; Binder, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 6808.
- [132] Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. *Nature Materials* **2003**, 2, 695.
- [133] Keddie, J. L.; Jones, R. A.; Cory, R. A. *Europhys. Lett.* **1994**, 27, 59.
- [134] Petterson, L. G. M.; Agren, H.; Schurmann, B. L.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S. *International Journal of Quantum Chemistry* **1997**, 63, 749.
- [135] Masson, J.-L.; Limary, R.; Green, P. F. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 10963.