

ATRP Synthese von  
Poly(N-Isopropylacrylamid)-Bürsten  
in wässrigem Medium und  
Anpassung des Nano-Plotters™  
zur Beschichtung  
von Mikrocantilever Sensoren

## Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines Diplomchemikers  
im  
Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von  
Sebastian Nett  
geboren in Memmingen  
Mainz, Januar 2006

Abgabedatum: 25.01.2006

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der  
Johannes-Gutenberg Universität Mainz  
und am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz  
unter der Betreuung von

in der Zeit von Mai 2005 bis Januar 2006 angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Materialien und Methoden</b>	<b>4</b>
2.1. Polymerbürsten . . . . .	4
2.2. Atom Transfer Radical Polymerization . . . . .	5
2.3. Gelpermeationschromatographie . . . . .	9
2.4. Ellipsometrie . . . . .	10
2.5. Nano-Plotter . . . . .	13
2.5.1. Pipettierzyklus . . . . .	14
2.5.2. Bedienung des Nano-Plotters . . . . .	15
<b>3. Experimenteller Teil</b>	<b>20</b>
3.1. Messgeräte und Chemikalien . . . . .	20
3.2. Synthese von Tris(2-dimethylaminoethyl)-amin . . . . .	20
3.3. Synthese von Kupfer(I)chlorid . . . . .	21
3.4. Synthese des Oberflächenstarters . . . . .	22
3.4.1. 2-Brom-2-methylpropionsäureallylester . . . . .	22
3.4.2. 3-(2-Bromisobutyryl)propyl-dimethyl-chlorsilan . . . . .	23
3.5. Oberflächenfunktionalisierung von Silizium . . . . .	23
3.6. Synthese von Poly(N-Isopropylacrylamid) . . . . .	25
<b>4. Polymersynthese</b>	<b>28</b>
4.1. Synthese von Poly(N-Isopropylacrylamid) mit ATRP . . . . .	28
4.2. PNIPAM auf Silizium Oberflächen . . . . .	31
4.3. Synthese im Tropfen . . . . .	33
4.4. Zusammenfassung . . . . .	34
<b>5. Nano-Plotter</b>	<b>35</b>
5.1. Optimierung der Beleuchtung des Videomikroskops . . . . .	35
5.2. Stabilisierung von kleinen Tropfen . . . . .	36
5.3. Probenhalter für Mikrocantilever Sensoren . . . . .	40
5.4. „Linien“ ziehen mit ADP_DispenseLine- Funktion . . . . .	41
5.5. Synthese mit dem Nano-Plotter . . . . .	44
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>48</b>

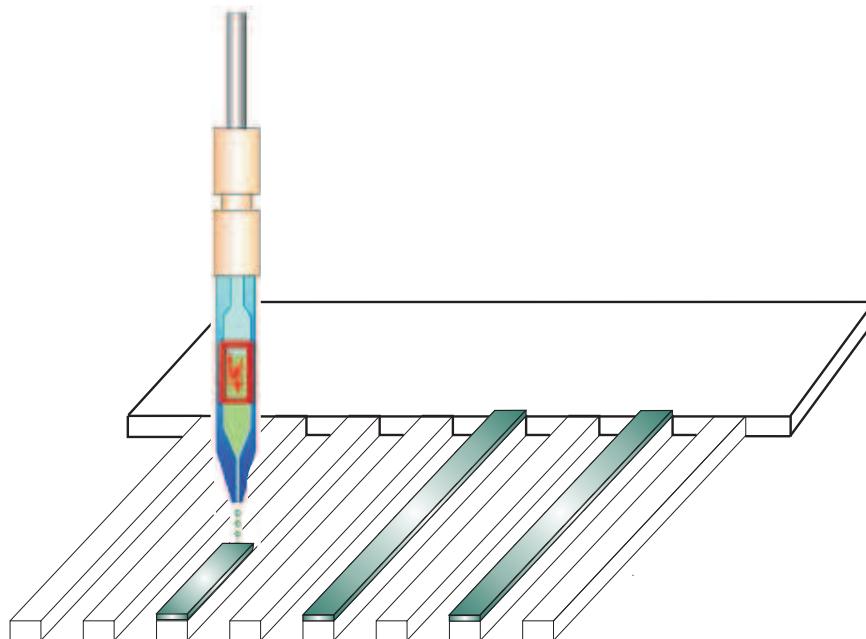
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>50</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>52</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>53</b>
<b>A. Abkürzungen</b>	<b>59</b>
<b>B. Ergänzendes Material Nano-Plotter</b>	<b>60</b>
B.1. Programmierung Nano-Plotter . . . . .	60
B.1.1. Programm Funktionen . . . . .	60
B.1.2. Programm: Pipette mit Probe laden . . . . .	60
B.1.3. Programm: „Linen“ zwischen zwei Spalten dispensieren . . . . .	62
B.1.4. Programm: „Linen“ zwischen zwei „Points“ dispensieren . . . . .	65
B.1.5. Programm: Tropfenlebensdauer . . . . .	67

# 1. Einleitung

Polymere werden vielfältig eingesetzt, um die Eigenschaften von Oberflächen, wie Benetzbarkeit, Biokompatibilität, Korrosionsbeständigkeit und Reibung, zu verändern [1, 2]. Beschichtungen, die auf äußere Stimulanz (pH-Wert, Gase, Temperatur) reagieren, sind prädestiniert für Anwendungen in der Sensorik. Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Beschichtung von Oberflächen lassen sich in physikalische und chemische Methoden unterscheiden. Physikalische Verfahren wie Schleuder-, Tauch- oder Sprühbeschichtung ermöglichen homogene Schichten auf unterschiedlichen lateralen Längenskalen. Die Haftung zwischen Substrat und der polymeren Schicht beruht auf physikalischen Wechselwirkungen (elektrostatische Kräfte, van der Waals Kräfte).

Für Anwendungen in der Sensorik sind jedoch definierte Schichten mit Resistenz gegen den Analyten wichtig. Die gewünschte chemische und mechanische Stabilität bieten Polymere, die kovalent an das Substrat gebunden werden. Die Synthese von Polymerbürsten durch Aufwachsen mittels „Atom Transfer Radical Polymerization“ ist eine etablierte Methode [3, 4]. Zum einen werden durch sie Polymere mit niedrigen Polydispersitäten erhalten. Zum anderen ist die Methode experimentell einfacher zugänglich als vergleichbare lebende Polymerisationen wie anionische und kationische Polymerisation, denn es muss lediglich unter Sauerstoff-Ausschluss gearbeitet werden und nicht unter extrem trockenen Bedingungen.

Die spezifische Modifikation der Silizium-Oberfläche von Mikrocantilever Sensors (MCS) [5] ist ein vielversprechender Ansatz, Sensoren zu entwickeln, die auf Temperatur oder chemische Veränderungen [6] ansprechen. Das Array aus acht Cantilevern wird bisher in Lösung beschichtet. Um gezielt nur einen Teil des Cantilever-Arrays zu beschichten, muss eine Goldmaske aufgebracht werden [7] und anschließend wieder entfernt werden. Dies sind aufwändige Zwischenschritte. Eine Vereinfachung könnte ein „Tintenstrahl“-Verfahren [8] (Abb. 1.1) sein. Mit einer Mikropipette werden auf einzelne Cantilever Reaktionslösungen in Nanoliter



**Abb. 1.1.:** Schematische Darstellung der Beschichtung von Cantilevern mit einer Mikropipette

große Tropfen aufgebracht. Die Reaktion läuft dann in den dispensierten Tropfen ab. Denkbar sind Arrays mit unterschiedlichem Polymer pro Cantilever. Solch ein Fühler wäre sensibel für unterschiedliche Analyten oder Einflüsse.

Die Firma Gesim bietet ein Pipettiersystem, den Nano-Plotter 2.0, an, der sich gut für die Umsetzung eines solchen Verfahrens eignet [9]. Die durch die Robotik bewegbaren Mikropipetten erzeugen kleine reproduzierbare Tropfen mit einem Volumen von 0,1 oder 0,4 nl. Die Erweiterung des Nano-Plotters durch ein Videomikroskop bietet die Möglichkeit, Tropfpunkte manuell zu setzen. Damit ist es möglich, die genaue Position zum Pipettieren auf kleine Objekte wie Cantilever mit Abmessungen von 500 oder 750  $\mu\text{m}$  Länge und 90  $\mu\text{m}$  Breite festzulegen.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Polymerbürsten auf Siliziumträgern unter Bedingungen, die eine Beschichtung von Mikrocantilever Sensoren mit dem Nano-Plotter gestattet. Da es sich bei dem Nano-Plotter um eine Neuanschaffung handelt, muss die Hard- und Software des Geräts angepasst werden, um die für die Synthese notwendigen Rahmenbedingungen genauer zu definieren. Basierend auf den ermittelten Rahmenbedingungen (pipettierbares Lösemittel, Tropfenlebensdauer, Reaktionstemperatur) muss ferner eine Chemie entwickelt werden, die mit der

Beschichtungsmethode kompatibel ist.

Zwei Probleme standen bei der Anpassung des Nano-Plotters im Vordergrund:

- a) Ist es möglich die Cantilever mit Flüssigkeit zu bedecken?
- b) Wie können kleine Tropfen über den Reaktionszeitraum stabil gehalten werden?

Es war nötig einen Probenhalter zu bauen und ein Programm zu schreiben und zu testen, wie aus einzelnen Tropfen eine Tropfenlinie sich bildet. Die Umgebungsparameter wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur mussten entsprechend verändert werden. Um die Luftfeuchtigkeit im Nano-Plotter zu erhöhen wurde ein Befeuchter selbst gebaut, der gleichzeitig Argon als Trägergas nutzt, um eine Inertgasatmosphäre herzustellen.

Als Reaktionsmedium für die Synthese ist Wasser aufgrund seiner Übereinstimmung mit der Systemflüssigkeit des Nano-Plotters und seines hohen Dampfdrucks geeignet. Für das hydrophile Polymer Poly(N-Isopropylacrylamid) wurde ein Syntheseweg mittels oberflächeninitiiertes „Atom Transfer Radical Polymerisation“ (ATRP) in einer Mischung aus Wasser und DMF durchgeführt. Das hydrophile Polymer Poly(N-Isopropylacrylamid) hat in wässriger Lösung einen Knäul-zu-Tropfen Übergang („coil-to-globule-transition“) bei einer kritischen Temperatur von 32°C [10, 11]. Daher ist das Polymer interessant für die Sensorik.

## 2. Materialien und Methoden

### 2.1. Polymerbürsten

Als Polymerbürsten werden Polymere bezeichnet, die mit einem Kettenende an eine Oberfläche bzw. an eine Schnittstelle gebunden sind. Eine ausreichend hohe Dichte von gebundenen Polymeren verursacht eine eher gestreckte Gleichgewichtskonformation, um Überlappungen der Ketten zu vermeiden [1,2].

Typische Reaktionen zur kovalenten Anbindung von Polymeren auf Oberflächen sind Silane auf Silizium oder Glas und Thiole auf Gold. Die Abbildung 2.1 zeigt die zwei möglichen Ansätze „Grafting to“ und „Grafting from“, um Polymere an Substrate kovalent zu binden.

Bei „Grafting to“ sind die Polymere einseitig mit reaktiven Endgruppen funktionalisiert, die dann mit den Ankergruppen auf der Oberfläche reagieren. Mit geringem Aufwand ist die Umsetzung experimentell durchführbar, aber es gibt auch Nachteile. Die Dichte der gebundenen Polymere ist gering, da die sich an die Oberfläche annähernden Ketten sterisch durch bereits gebundene Polymere behindert werden. Ebenso ist die Schichtdicke, die vom Molekulargewicht abhängig ist, limitiert, da ab einem gewissen Molekulargewicht nicht mehr aus der Lösung gearbeitet werden kann. Ein weiterer Nachteil sind mögliche Nebenreaktionen zwischen den reaktiven Endgruppen und den funktionellen Gruppen im Polymer.

Bei der „Grafting from“-Methode wachsen die Polymerketten von der Oberfläche auf. Der Initiator für die Polymerisation wird durch reaktive Gruppen an die Oberfläche gebunden. Aufgrund der wesentlich kleineren Größe des Initiatormoleküls im Gegensatz zu einem Makromolekül wird eine dichte Monolage der Initiatormoleküle gebildet. Je nach verwendetem Initiator sind die verschiedenen Polymerisationsmethoden (radikalisch, NMP, ATRP, RAFT, kationisch, anionisch) zugänglich [1,3].

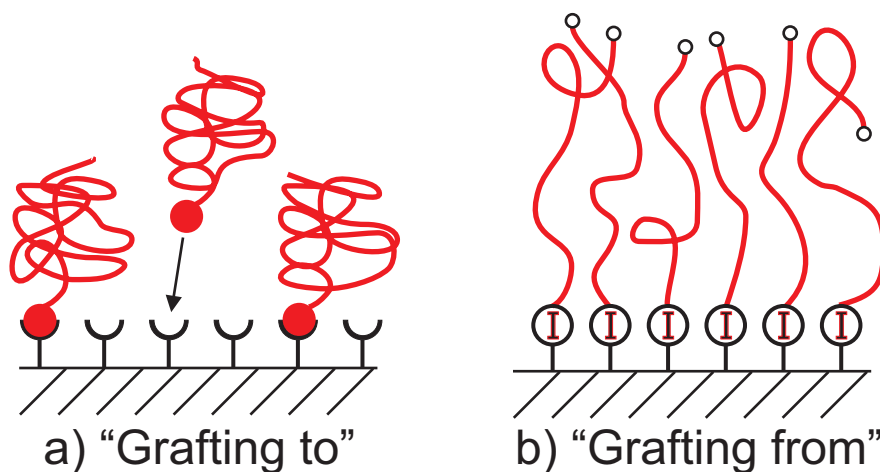


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Pflopf Methoden:  
a) „Grafting to“ und b) „Grafting from“

Von den möglichen Mechanismen wird „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) oft angewandt [12]. In Bezug auf die Synthese von Polymerbürsten bietet die ATRP den Vorteil, dass die Ankergruppe, um die Polymerisation zu starten, einfacher einzuführen ist als die Silan-Derivate für die freie radikalische Polymerisation oder die „Nitroxide Mediated Polymerization“ [3].

## 2.2. Atom Transfer Radical Polymerization

Polymere werden überwiegend sowohl industriell als auch im Labor radikalisch hergestellt. Geschätzt werden die Eigenschaften wie Toleranz gegen protische Komponenten (z.B. Wasser), hohe Polymerisationsraten und eine große verfügbare Anzahl an Monomeren. Als Nachteil für die definierte Polymer-Synthese erweisen sich bimolekulare Abbruchreaktionen wie Rekombination und Disproportionierung. „Lebende“ Polymerisationen [13, 14] schließen dagegen Abbruchreaktionen aus. Bei ionischen Polymerisationen zum Beispiel stoßen sich die reaktiven Zentren ab. Daher sind niedrige Polydispersitäten, Kontrolle über die Architektur, die Komposition und die Endgruppen-Funktionalität möglich. Da die Initiierung schnell und vollständig erfolgt, lässt sich aus den bekannten Konzentrationen an Monomer und Initiator der

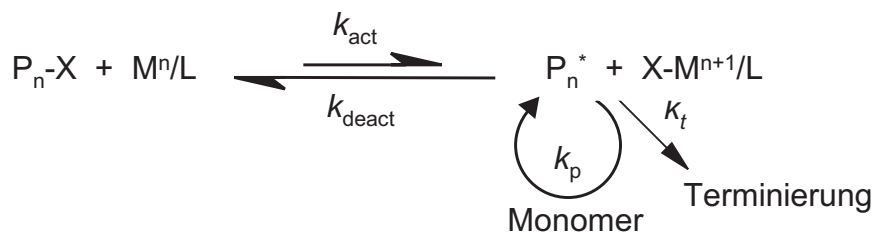


Abb. 2.2.: Allgemeines Reaktionsschema für ATRP [18]

Polymerisationsgrad berechnen (siehe Gl. 2.1).

$$X_n = \frac{[M]_0}{[I]} \quad (2.1)$$

Durch das Ausbleiben von Abbruch- und irreversiblen Übertragungsreaktionen ist die Molmassenverteilung sehr eng:  $1,0 < M_w/M_n < 1,5$  (Poisson-Verteilung). Aufgrund dieser beiden Gegebenheiten wächst  $M_w$  proportional mit dem Umsatz.

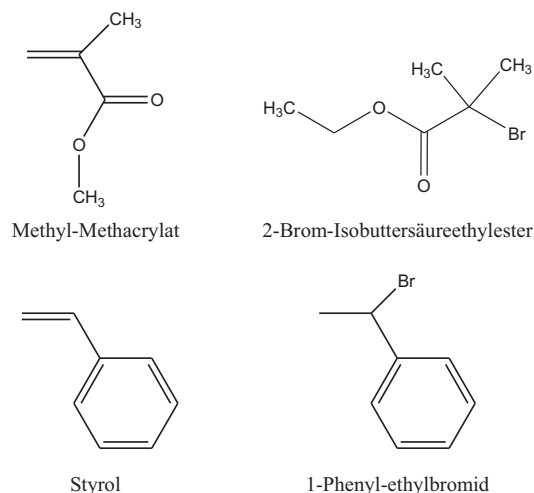
Ein Nachteil gerade der ionischen Reaktionen ist die Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen wie Wasser, Sauerstoff und auch funktionellen Gruppen der Monomere. Daher sind für die Forschung kontrollierte radikalische Polymerisationen von besonderem Interesse. Der eigentlichen Wachstumsreaktion, die radikalisch abläuft, ist ein Gleichgewicht vorgelagert, das die Polymerkette reversibel terminiert. Dadurch wird die Konzentration an freien Radikalen soweit herabgesetzt, dass die Wachstumsreaktion ablaufen kann, aber die Wahrscheinlichkeit für Terminierungsreaktionen sehr gering ist. Die Polymerisation verhält sich annähernd wie eine „lebende“ Reaktion. Mehrere Methoden haben sich etabliert [15]. Herauszuheben ist (a) „Nitroxide Mediated Polymerization“ (NMP) [16], (b) „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Processes“ (RAFT) [17] und die in der Arbeit benutzte (c) „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) [18, 19].

In der Abbildung 2.2 ist das allgemeine Reaktionsschema für ATRP dargestellt. Die Initiierung erfolgt in einem Ein-Elektronen-Redox-Prozess. Der Katalysator abstrahiert dem Initiator unter Bildung eines Radikals ( $P\cdot$ ) ein Halogenatom (in der Regel Chlor und Brom). Die gestartete Polymerkette ( $P_n\cdot$ ) reagiert mit einer kleinen Anzahl an Monomeren und wird dann reversibel durch ein Halogenatom (X) terminiert ( $P_n-X$ ). Die Terminierung wird durch einen Übergangsmetallkomplex ( $M^{II}/L$ ) kataly-

siert. Das Halogenatom wandert zwischen dem Komplex ( $M^n/L$ ) und der wachsenden Kette ( $P_n\cdot$ ). Das Gleichgewicht muss sich schnell einstellen und deutlich auf der Seite der deaktivierten Kette liegen, damit die Konzentration an freien Radikalen sehr niedrig ist. Das verringert die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von irreversiblen Terminierungsreaktionen, wie Rekombination und Kettenübertragung. Daher muss für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{act} \ll k_{deact}$  gelten.

Der ATRP steht eine große Bandbreite von Monomeren zur Verfügung:

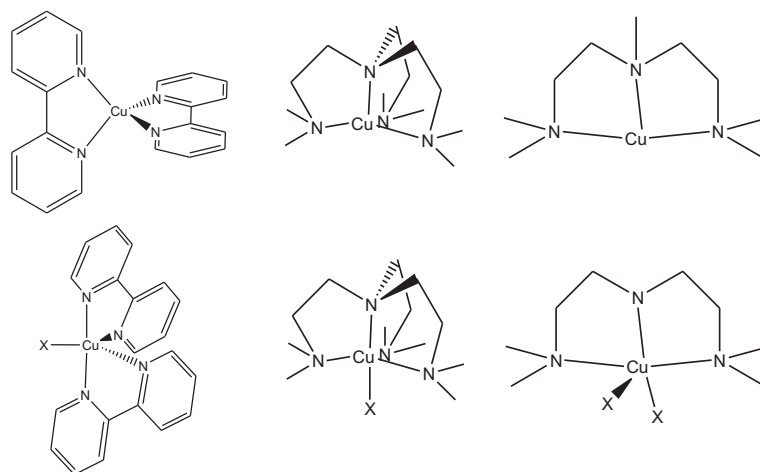
- Styrole
- (Meth)acrylate
- (Meth)acrylamide
- Acrylnitrile (mit Substituenten, die die Radikale stabilisieren)



**Abb. 2.3.:** Für die Monomere Methylmethacrylat und Styrol sind die verwendeten Initiatoren rechts daneben dargestellt.

Die Initiierung der Monomere erfolgt mit Alkylhalogeniden, die das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom durch Substituenten (Aryl-, Allyl, und Carbonyl-Gruppen) aktivieren. Typischerweise werden Initiatoren eingesetzt, die strukturell dem Monomer ähnlich sind. In Abbildung 2.3 sind die Monomere Methyl-Methacrylat und Styrol mit den dazugehörigen Initiatoren gezeigt. Eine Polymerkette, die mit einem Halogen terminiert ist, kann als Makroinitiator genutzt werden. Auf diese Weise sind Block-Copolymere zugänglich.

Der Katalysator, ein Übergangsmetallkomplex, sorgt für die reversible Terminierung der wachsenden Kette. (Dieser bestimmt die Lage und die Dynamik des Gleichgewichts). Das zentrale Metallatom muss zwei Oxidationsstufen mit einem Elektron Unterschied besitzen, damit der Komplex in einem Ein-Elektronen-Redox-Prozess ein Halogen aufnehmen kann, um Radikale zu erzeugen. Die Rückreaktion terminiert dann das Radikal wieder mit dem Halogen. Es wird eine große



**Abb. 2.4.:** Drei häufig verwendete Kupferkomplexe; Liganden von links nach rechts: 2,2'-Bipyridin (Bpy), Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me<sub>6</sub>TREN), N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA); X = Cl, Br

Bandbreite an Übergangsmetallen in der ATRP eingesetzt: Molybdän, Chrom, Rhenium, Ruthenium, Eisen, Nickel, Palladium und Kupfer. Das vielseitigste und am meisten eingesetzte Metall ist Kupfer, seine Komplexierung erfolgt mit verschiedensten Liganden. Deren Aufgabe ist das Lösen des Metallsalzes im organischen Medium und das Einstellen des Redoxpotentials für eine angemessene Reaktivität und Dynamik. Um Kupfer zu komplexieren, sind Stickstoffliganden bevorzugt, da diese stark komplexieren, aber auch eine Erweiterung der Koordinationssphäre zur Aufnahme des Halogens erlauben. Abbildung 2.4 zeigt drei Komplexe, die auch in dieser Arbeit Anwendung finden. Der Katalysator ist empfindlich gegen Sauerstoff. Daher muss die Synthese in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden, sonst wird Kupfer(I) vollständig zu Kupfer(II) oxidiert.

Tabelle 2.1.: Typische Polydispersitäten für unterschiedliche Polymerisationsmechanismen [20,21]

Polymer	$M_w/M_n$
Hypothetisches monodisperses Polymer	1.000
Gutes „lebendes“ Polymer	1.01-1.05
Kontrolliert radikalisches Polymer	< 1.5
radikalisches Polymer nur Rekombination	1.5
radikalisches Polymer nur Disproportionierung oder Kondensations Polymer	2.0
Vinyl-Polymere mit hohem Umsatz	2-5
radikalisches Polymer mit Gel-Effekt	5-10

### 2.3. Gelpermeationschromatographie

Die Eigenschaften von Polymeren hängen vom Molekulargewicht  $M_w$  und der Molekulargewichts-Verteilung ab. Die Molekulargewichts-Verteilung wiederum ist beeinflusst durch den Polymerisationsmechanismus. Daher kann bei bekannter Verteilung Rückschluss auf den Mechanismus gezogen werden. Freie radikalische Polymerisationen unterliegen einer Schulz-Flory-Verteilung. Lebende Polymerisationen lassen sich aufgrund des Ausbleibens von Abbruchreaktionen mit der sehr engen Poisson-Verteilung beschreiben. Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über typische Polydispersitäten  $D = M_w/M_n$ .

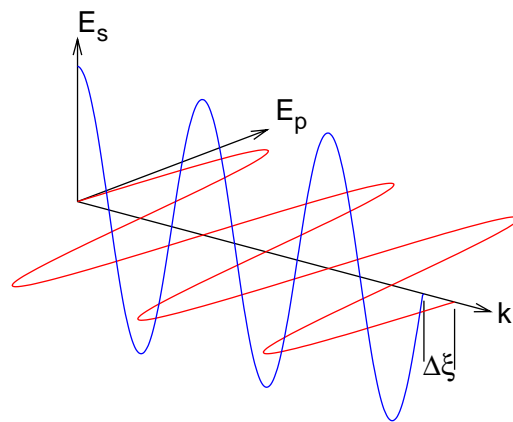
Routinemäßig wird heutzutage die sogenannte Größenausschluss- Chromatographie bzw. Gelpermeationschromatographie [21, 22] als indirekte Analysemethode für die Molmasse und deren Verteilung angewandt.

Der Aufbau und die Praxis ist von der High Performance Liquid Chromatographie (HPLC) abgeleitet. Eine Polymerlösung wird über eine Säule mit porösem Gel-Material mit Drücken von ca 30 bis 100 bar gepumpt. Das Säulenmaterial ist meistens ein gequollenes Polystyrol, das mit Divinylbenzol vernetzt wurde. Detektiert wird typischerweise mit einem UV-Detektor und einem Brechungsindex-Detektor. Die Trennung erfolgt im Gegensatz zu anderen chromatographischen Verfahren nicht durch Adsorption, sondern durch Größenausschluss. Die entscheidende Größe ist der hydrodynamische Radius  $V_h$  des Polymerknäuls in Lösung. Die größten Moleküle können in die Poren des Gels nicht eindringen (sind „ausgeschlossen“) und werden daher schneller eluiert. Die kleinsten Moleküle können in jede Pore gelangen und werden daher zuletzt eluiert.

Da die GPC eine indirekte Bestimmungsmethode für das Molekulargewicht ist, muss eine Kalibrierung mit engverteilten Polymeren erstellt werden. Die in der Arbeit angegebenen Molekulargewichte wurden mit einer Kalibrierung durch Poly(Methylmethacrylat) bestimmt. Das Laufmittel war in allen Fällen DMF bei einer Flussrate von 1,0 ml/min und einer Temperatur von 60°C .

## 2.4. Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine Messmethode, um die optischen Eigenschaften von dünnen Schichten zu charakterisieren [23,24]. Grundlage für die Messung ist die Änderung des Polarisationszustands des Lichts durch Wechselwirkung mit der Probe. Es wird ein Modell für das Schichtsystem benötigt, um aus den gemessenen ellipsometrischen Winkeln  $\Psi$  und  $\Delta$  nützliche Daten (z.B. Schichtdicke, Brechungsindex, Oberflächenrauigkeit und Kristallinität) zu berechnen. Die Ellipsometrie hat eine hohe Vielseitigkeit, da jeder physikalische Effekt, der die optischen Eigenschaften eines Materials ändert, bestimmt werden kann.



**Abb. 2.5.:** Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle:  $E_p$  ist die parallele Komponente,  $E_s$  ist die senkrechte Komponente und  $\Delta\zeta$  die Phasendifferenz [25].

Ein monochromatischer und polarisierter Lichtstrahl kann durch eine elektromagnetische Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{E}$  beschrieben werden. Der Polarisationszustand wird durch einen zur Probenoberfläche senkrechten elektrischen Wellenvektor  $\vec{E}_s$ ,

einen parallelen elektrischen Wellenvektor  $\vec{E}_p$  und deren Phasendifferenz  $\Delta\zeta_{s/p}$  dargestellt (siehe Abb. 2.5).

Ein transparenter Film auf einem reflektierendem Substrat ändert die Polarisation eines Lichtstrahls (siehe Abb. 2.6).

Die Änderung hängt von der Wellenlänge, dem Einfallswinkel, dem Brechungsindex und der Dicke der Schicht ab. Daraus ergeben sich Änderungen im Verhältnis der Amplituden der einfallenden  $E^i$  und der ausfallenden Wellen  $E^o$ . Diese wird durch  $\Psi$  bestimmt (Gl.2.2).

$$\tan(\Psi) = \frac{|E_p^o|/|E_s^i|}{|E_p^o|/|E_s^i|} = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (2.2)$$

Dagegen enthält  $\Delta$  die Information über die Phasendifferenz (Gl. 2.3).

$$\Delta = (\zeta_p^i - \zeta_s^i) - (\zeta_p^o - \zeta_s^o) \quad (2.3)$$

Zusammensetzen der beiden Gleichungen ergibt die fundamentale Gleichung 2.4 der Ellipsometrie.

$$\tan(\Psi) \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.4)$$

In Abbildung 2.7 ist der schematische Aufbau eines Polarizer-Compensator-Sample-Analyzer-Null-Ellipsometers

dargestellt. Der Name folgt der Reihenfolge der optischen Bauteile. Als monochromatische Lichtquelle dient häufig ein Laser oder eine Xenon-Lampe (mit Monochromator). Durch einen Polarisator wird das Licht zirkular polarisiert, um eine vom Winkel unabhängige Intensitätsverteilung zu haben. Die optischen Komponenten sind ein

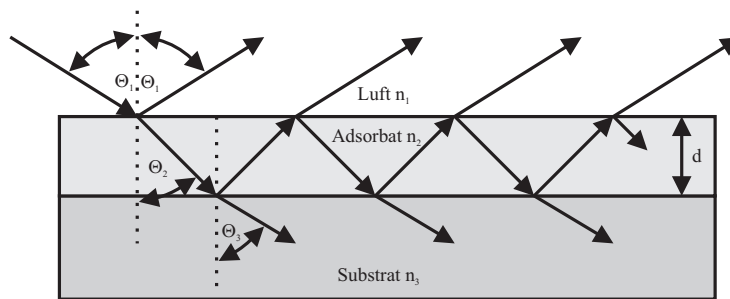


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung von Reflexion und Transmission eines einfallenden Lichtstrahles an einem Schichtsystem [26]

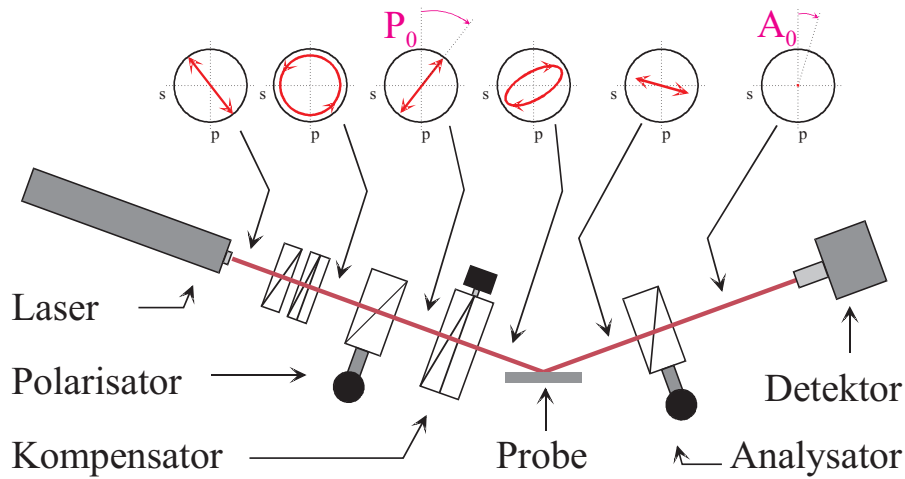


Abb. 2.7.: Darstellung des Aufbaus eines PCSA-Null-Ellipsometers; Nach jedem optischen Bauteil ist der entsprechende Polarisationszustand des Lichts angegeben. [25]

weiterer Polarisator, Kompensator und Analysator. Der Kompensator ist auf einen festen Wert von  $\pm 45^\circ$  eingestellt. Nun werden der Polarisator vor der Probe und der Analysator nach der Probe auf solche Werte eingestellt, dass die Intensität am Detektor Null ist. Die ellipsometrischen Winkel werden nun aus den bekannten Einstellungen am Polarisator, Kompensator und dem Analysator berechnet. Dieses Setup wird zur Vereinfachung und Fehlerreduktion benutzt. Durch den festen Winkel des Kompensators ergibt sich folgender mathematischer Ausdruck (2.5):

$$\tan(\Psi) \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s} = \pm \tan A_0 \exp \left[ i \left( 2P_0 + \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad \text{falls } C = \pm 45^\circ \quad (2.5)$$

$$\implies (\hat{P}_0, \hat{A}_0) = (P_0 + 90^\circ, 180^\circ - A_0) \quad \text{falls } I(P_0, A_0) = 0 \quad (2.6)$$

Falls nun ein Paar an Polarisator- und Analysator-Winkeln der Bedingung  $I(P_0, A_0) = 0$  entsprechen, dann ist dies auch durch ein weiteres Paar an Winkeln nach Gleichung (2.6) gegeben. Unterschiedliche Paare an Winkeln werden unterschiedlichen Zonen zugeschrieben:

$$\underline{\text{Zone 1+3:}} \quad \Psi = |A_0| \quad \Delta = 2P_0 \pm 90^\circ \quad \text{if } C = -45^\circ \quad (2.7)$$

$$\underline{\text{Zone 2+4:}} \quad \Psi = |A_0| \quad \Delta = -2P_0 \pm 90^\circ \quad \text{if } C = +45^\circ \quad (2.8)$$

Deshalb existieren 16 verschiedene Paare an Winkeln. Eine 4-Zonen Messung mittelt Stellengenauigkeiten für Analysator und Polarisator heraus.

Für ein gegebenes Paar an Winkeln besteht eine Periodizität in der Schichtdicke. Diese Mehrdeutigkeit kann aufgelöst werden, indem bei unterschiedlichen Einfallswinkeln gemessen wird und so die Anzahl an Datenpunkten für den Fit erhöht wird. Ebenso muss ein geeignetes Modell angenommen werden, um die Schichtdicke aus den Winkeln zu berechnen.

Für die Messungen wurde ein abbildendes Ellipsometer EP<sup>3</sup> von Nanofilm Technologies GmbH, Göttingen benutzt. Die Lichtquelle ist ein Laser mit der Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Der Einstrahlwinkel ist bei allen Messungen  $\text{AOI} = 60^\circ$ . Zur Abbildung eines größeren Oberflächenbereiches durch eine Mikroskopieoptik wird der Laserstrahl zusätzlich aufgeweitet. Die Ellipsometrischen Winkel können in jedem Pixel des Gesichtsfeldes oder gemittelt über Teilbereiche (ROI: Region of interest) des Gesichtsfeldes gemessen werden. Innerhalb des Gesichtsfeldes können mehrere ROIs definiert und einzeln ausgewertet werden.

### 2.5. Nano-Plotter

Der Nano-Plotter 2.0 der Firma „Gesellschaft für Silizium-Mikrosysteme mbH“ ist ein computergestütztes Pipettiersystem [27]. Kern des Systems sind die piezoelektrisch arbeitenden Mikropipetten. Die Tropfen werden aus der Pipette mit einem Piezoaktor ausgestoßen. Dadurch ergibt sich eine hohe Reproduzierbarkeit d.h. die Tropfen haben die gleiche Größe. Die Abweichung beträgt bei 1000 Tropfen 2%. Für den Nano-Plotter gibt es zwei unterschiedliche Mikropipetten: Nanotips und Picotips. Diese unterscheiden sich im dispensierbaren Tropfenvolumen. Nanotips stoßen Tropfen mit ca. 0,4 nl und Picotips stoßen Tropfen mit 0,1 nl pro Tropfen aus. Bis zu 8 Pipetten können auf dem Kopf des Plotters angebracht werden, der mit Schrittmotoren in xyz-Richtung positioniert werden kann. Die Steuerung und Bedienung erfolgt mit dem dazugehörigen Computerprogramm NPC16 Version 2.14. Die Software ist sehr flexibel ausgelegt. Alle Funktionen können sowohl interaktiv als auch über Programme, die mit der internen an Pascal angelehnten Skript-Sprache „Nano-Plotter-Language“ programmiert werden, ausgeführt werden. Dadurch sind beliebig komplexe Tropfmuster zugänglich. Das Gerät ist zusätzlich mit einem

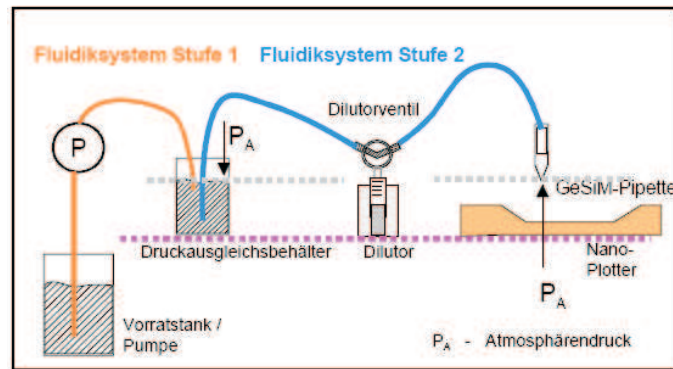


Abb. 2.8.: Aufbau des Fluidiksystems der Systemflüssigkeit [27]

Videomikroskop ausgestattet.

### 2.5.1. Pipettierzyklus

Das Gerät ist aus mehreren Teilen aufgebaut: zum einen dem Fluidiksystem und zum anderen der Arbeitsfläche, die mit einer transparenten Haube abgeschlossen werden kann. Die durch eine Robotik bewegbaren Mikropipetten sind mit dem Fluidiksystem (Abb. 2.8) verbunden. Dieses besteht aus einem Vorratsbehälter für die Systemflüssigkeit Wasser, einem Ausgleichsgefäß, einer Dilutoreinheit und einem Abfallbehälter. Die Dilutoreinheit ist eine Spritzenpumpe, die jede Pipette über ein Dreiwegeventil mit einer 250  $\mu\text{l}$  Spritze und dem Vorratsbehälter verbindet. Die Spritzenpumpe bewegt die Systemflüssigkeit, um Proben aufzunehmen oder die Pipetten mit Wasser zu spülen. Für den Spülvorgang ist eine Waschstation auf der Arbeitsfläche vorhanden.

Jeder Tropfvorgang läuft nach dem Pipettierzyklus (Abb. 2.9) ab. Die Probe wird in der Regel aus einer Mikrotiter-Platte, für die auf der Arbeitsfläche eine temperierbare Ablagefläche vorhanden ist, aufgenommen. Zu Beginn des Dispensiervorgangs ist ein Funktionstest mit dem Stroboskop (Strobocheck) nötig (Abb. 2.10). Während eine Mikropipette dauerhaft dispensiert, wird der Vorgang mit einer Kamera aufgenommen. Die Stroboskopbeleuchtung erzeugt ein virtuelles Standbild eines Tropfens. Auf diese Weise wird aufgezeigt, wie der Tropfen geformt ist, ob sich Satelliten bilden oder die Flugbahn in Ordnung ist. Durch Einstellen der Dosierparameter Spannung (U), Puls-

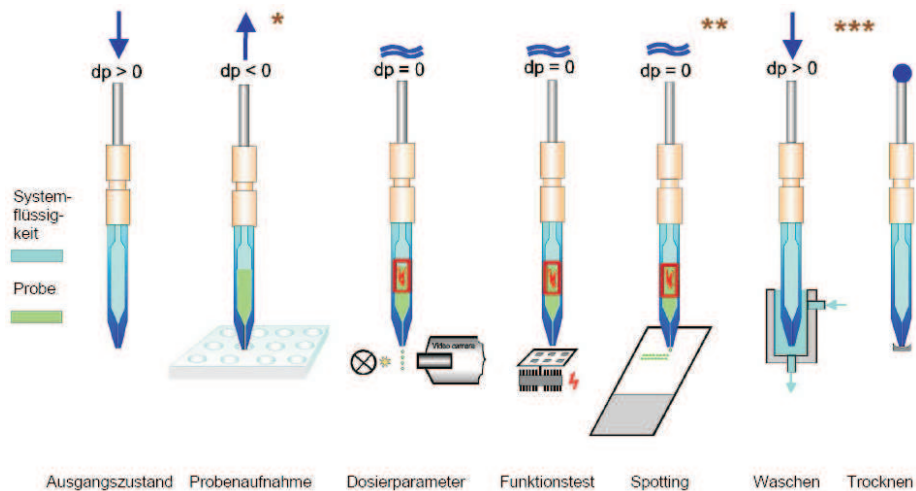


Abb. 2.9.: Darstellung der Phasen des Pipettierzyklus der piezoelektrischen Mikropipetten [28]

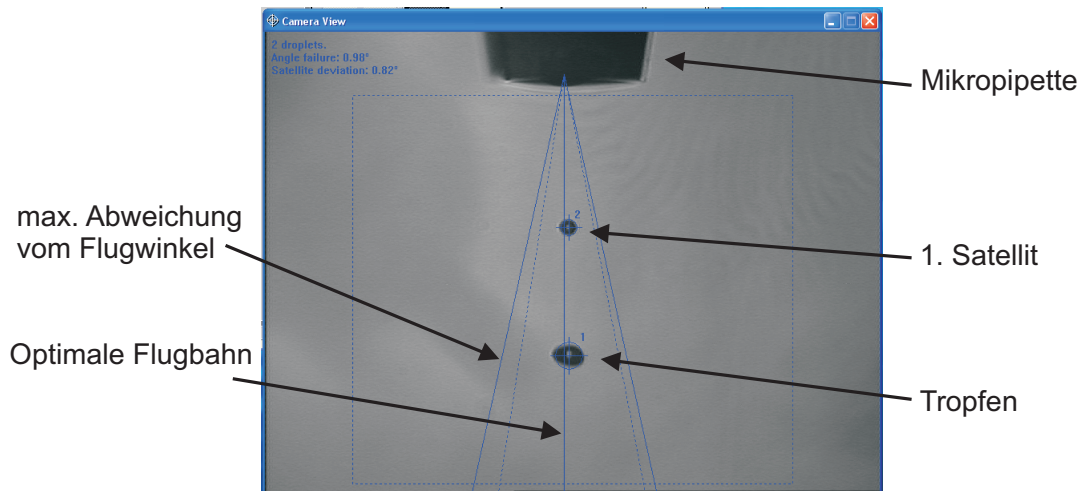
weite (PW) und Frequenz (F) des Piezoaktors wird der Energieeintrag in den Tropfen eingestellt und somit an die physikalischen Eigenschaften der Probenflüssigkeit angepasst.

Nun kann ein beliebiges Tropfen-Muster erzeugt werden. Dafür ist auf der Arbeitsfläche eine Ablage für 55 Objektträger der Größe 76x26 mm vorhanden. Das abgegebene Volumen kann durch eine beliebige Anzahl an Tropfen (0,4 nl oder 0,1 nl) angepasst werden. Abschließend wird die Pipette in der Waschstation gewaschen und durch Auftupfen auf ein saugfähiges Vlies getrocknet.

### 2.5.2. Bedienung des Nano-Plotters

Die Bedienung des Nano-Plotters 2.0 erfolgt über die Software NPC16 Version 2.14 (Abb. 2.11). Das Programm hat vier Modi:

- Interaktiv:**
  - Startseite
  - manuelle Steuerung der NP-Komponenten
  - Konfiguration des Nano-Plotters
- Edit:**
  - Programme erstellen, bearbeiten und kompilieren
  - Workplate erstellen und bearbeiten
- Run:**
  - Programme aktiv ausführen



**Abb. 2.10.:** Bildschirmfoto eines Funktionstests mit dem Stroboskop, der Tropfen und sein Satellit sind als Standbild abgebildet und werden von der Mustererkennung automatisch erkannt (blaue Markierung um die Tropfen). Das Ergebnis der Mustererkennung ist oben links im Videobild eingeblendet.

**Simulation:** • Programme passiv ausführen für Testzwecke

Das Schema 2.12 gibt einen Überblick über die Schritte, die notwendig sind um Pipettier-Aufgaben durchzuführen. Nach dem Programmstart wird der Nano-Plotter initialisiert. Dabei werden die Systemkomponenten getestet. Um die Mikropipetten von Luftblasen zu befreien, müssen sie gewaschen werden und einen Funktionstest mit dem Strobocheck durchlaufen. Falls unterschiedliche Probenflüssigkeiten dispensiert werden, sollten an dieser Stelle auch die Pipettenparameter getestet werden und eingestellt werden.

Im Edit-Mode kann zwischen der Erstellung von Arbeitsflächen-Layouts (Workplate) und dem Programmeditor hin- und hergeschaltet werden. Auf der Workplate werden Objekte graphisch erstellt. Objekte stellen Gegenstände wie Objektträger, Mikrotiter-Platten oder Chips, auf der Arbeitsfläche dar. Die Definition der Objekte beinhaltet: die Position auf der Workplate ( $x, y$ ), die Abmessung ( $x, y, z$ ) und das Tropfen-Layout. Das Tropfen-Layout ist entweder ein Array an Tropfen, das eine Matrix aus Spalten und Reihen ist oder eine beliebige Anzahl an Punkten, die manuell oder automatisch eingegeben werden können. Die Höhe der Objekte muss mit einem z-Sensor gemessen werden. Programme greifen über Abfragefunktionen auf die Objekte mit ihren Parametern zu, d.h. Workplate und Programm sind unabhängig voneinander. Im Programm wird nun die Art und Weise, wie auf das Tropfen-Muster

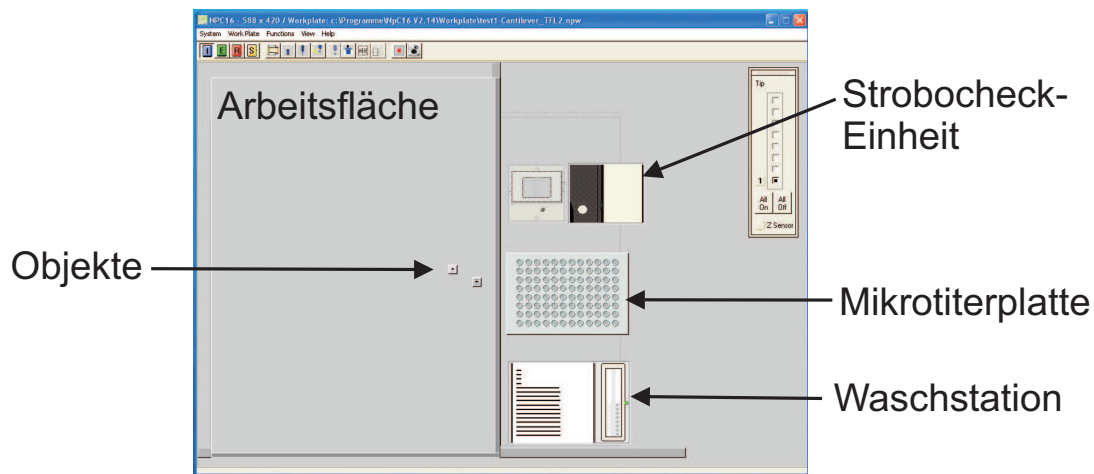
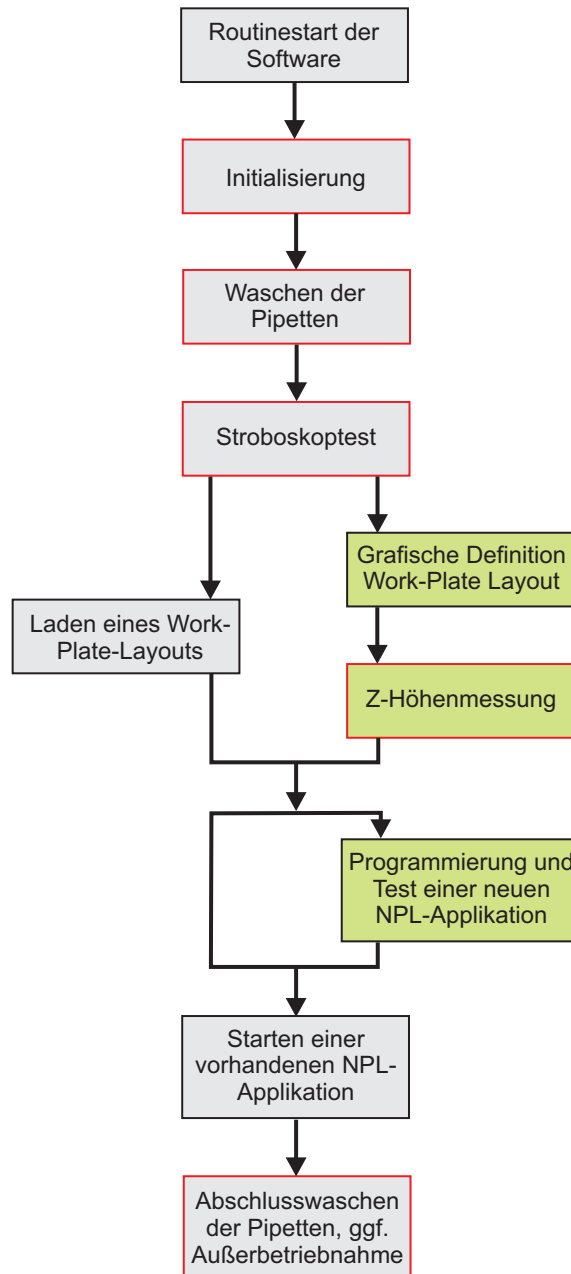


Abb. 2.11.: Ein Bildschirmfoto der Programmoberfläche NPC16 V2.14

dispensiert wird, programmiert. Die Programmiersprache ist an Pascal angelehnt. Die Syntax und typische Programmierkonstrukte wie `for` oder `while`-Schleifen sind wie in Pascal definiert zu benutzen. Der Nano-Plotter wird über spezifische Funktionen direkt gesteuert. Im Anhang B.1.1 ist eine Tabelle aufgeführt, die einige in dieser Arbeit benutzten Funktionen mit kurzer Erklärung erläutert. Ausgeführt werden die Programme im Run-Modus.

Das System ist durch ein Videomikroskop der Firma SPI GmbH ergänzt. Das Bild (Framegrabber-Fenster) kann parallel zum normalen Programmfenster eingeblendet werden. Die Möglichkeiten reichen von der einfachen Kontrolle von dispensierten Tropfen bis zur automatischen Erkennung von Tropfenmustern oder Objekten. Die Kamera ist mit einer Verschiebung  $dx$  und  $dy$  zu den Mikropipetten montiert. Diese kann mit einem bestehenden Programm, dem sogenannten Gelbpapiertest, bestimmt werden.

Hierbei wird auf ein wassersensitives Papier, das durch Wasser einen Farbumschlag von gelb nach blau zeigt, ein Tropfen dispensiert. Ein Standbild der Stelle wird sowohl vor (Hintergrund) als auch nach dem Dispensieren (Vordergrund) gespeichert. Mittels einer Softwareerweiterung werden verschiedene Graphik-Filter (Gauss, Subtraktion, Helligkeitsanpassung usw.) angewandt, die das Hintergrundbild vom Vordergrundbild abziehen und daraus ein Schwarzweißbild erzeugen. Das Ergebnis ist ein weißer Punkt auf schwarzem Grund, der automatisch mittels einer integrierten Mustererkennung erkannt und vermessen wird. Aus seiner realen Position und der



**Abb. 2.12.:** Das Ablaufschema zeigt die nötigen Schritte, um gute Dispensiererergebnisse zu erzielen. Den Routinebetrieb zeigen die grauen Kästen (Roter Rahmen: Bedienung im Interaktiv Modus). Die grünen Kästen enthalten optionale Abläufe.

angefahrenen Pipettenposition wird dann der Offset der Pipette berechnet.

# 3. Experimenteller Teil

## 3.1. Messgeräte und Chemikalien

$^1\text{H-NMR}$ : Bruker Avance DPX 250 (250 MHz)

$^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker Avance DPX 250 (63 MHz)

GPC: Säule: PSS (SDV) PS-Füllmaterial  
Pumpe: Waters 590  
Detektor: RI ERMA Inc. ERC 7512 ERC  
LM: DMF Flussrate 1 ml/min

Ellipsometer: EP<sup>3</sup> Nanofilm Technologies GmbH, Laser  $\lambda = 532 \text{ nm}$

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fluka, Fisher Scientific und Riedel-de Haen bezogen und ohne Reinigung eingesetzt, falls nicht anders beschrieben.

## 3.2. Synthese von Tris(2-dimethylaminoethyl)-amin (2)

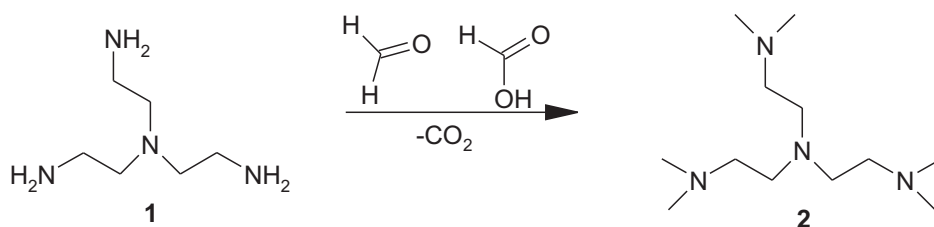


Abb. 3.1.: Synthese von Me<sub>6</sub>TREN (2)

Nach Vorschriften der Literatur [29–31] wurde Tris(2-dimethylaminoethyl)-amin (**2**) wie folgt hergestellt: 2,2',2''-Triaminoethylamin (**1**) (10 g; 0,068 mol) wurde in einem Rundkolben vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde zuerst 56 ml Ameisensäure (85 %) und anschließend 47 ml Formaldehyd-Lösung (37%) zugetropft. Es wurde bei 120 °C bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung erhitzt (~6 h). Die Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und anschließend bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit NaOH (10 %) aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit KOH getrocknet und anschließend destilliert.

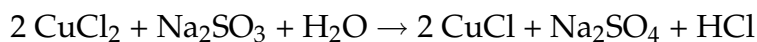
*Ausbeute:* 5 g (50 %); farblose Flüssigkeit, KP = 45°C (1 mbar)

*Charakterisierung:*

<sup>1</sup>H NMR [32] (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) δ (ppm): 2.34 (s, 18H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.46-2.52 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-) 2.69-2.75 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-).

### 3.3. Synthese von Kupfer(I)chlorid

In der Literatur (z.B. [33]) wird die Aufreinigung von Kupfer(I)chlorid durch Waschen mit Eisessig beschrieben. Aus dem vorhandenen grün gefärbten CuCl wurde nur eine geringe Ausbeute von immer noch leicht grünem Produkt erhalten. Da dies nicht zufriedenstellend war, wurde CuCl nach der Vorschrift in [34] durch Reduktion aus Kupfer(II)chlorid hergestellt.



CuCl<sub>2</sub> (10 g; 0,075 mol) in 10 ml Wasser wurde langsam zu einer Lösung aus trockenem Natriumsulfit (7,6 g; 0,06 mol) in 50 ml Wasser gegeben. Eine grüne Lösung entstand, und das CuCl setzte sich als weißer Festkörper ab. Der Bodensatz und die Lösung wurde in 1 l Wasser, das mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1 g; 8 mmol) und 2 ml konz. Salzsäure versetzt ist, gegeben. Nachdem sich das Kupfer(I)chlorid abgesetzt hatte, wurde es abgesaugt und mit verdünnter schwefeliger Säure (aus 100 ml Wasser, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1 g; 8 mmol) und 2 ml konz. Salzsäure) gewaschen. Es sollte darauf geachtet werden,

dass der Filterkuchen immer mit Flüssigkeit bedeckt ist.

Das Kupfer(I)chlorid wurde fünfmal mit ca. 20 ml Eisessig und anschließend dreimal mit 30 ml trockenem Ethanol und sechsmal mit 15 ml trockenem Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde für 20-25 min im Vakuumofen getrocknet. Die Lagerung erfolgte in einem Exsikkator mit Kalziumchlorid als Trocknungsmittel.

*Ausbeute:* 5 g (85 %); farbloses Pulver

### 3.4. Synthese des Oberflächenstarters (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethyl-chlorsilan (7)

Die Synthese des Oberflächenstarters erfolgte in zwei Stufen nach der Literatur [35].

#### 3.4.1. 2-Brom-2-methylpropionsäureallylester (5)

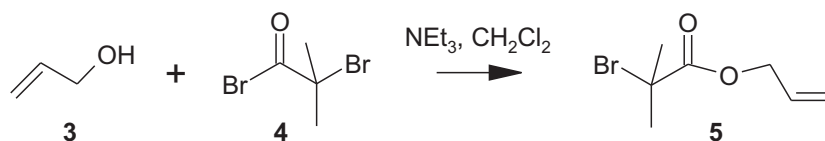


Abb. 3.2.: Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäureallylester (5)

2-Brom-2-methylpropionsäurebromid (4) (34,5 g; 150 mmol) wurde tropfenweise unter Eiskühlung bei 0°C zu einer Lösung aus Allylalkohol (3) (8,7 g; 150 mmol), Triethylamin (18 g; 179 mmol) und 80 ml trockenem Dichlormethan zugegeben. Anschließend wurde bei Raumtemperatur für 12 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde mit HCl (1%), NaHCO<sub>3</sub> (5%) und destilliertem Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Vakuumdestillation wurde ein farbloses Öl erhalten.

*Ausbeute:* 5 g (90 %); farbloses Öl; KP = 68-70°C (20 mbar)

*Charakterisierung:*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ (ppm) = 5,80-5,96 (m, 1H, =CH-), 5,19-5,35 (m, 2H,

=CH<sub>2</sub>-), 4,61 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 1,88 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>-).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz): δ (ppm) = 171,7 (CO), 131,8 (=CH), 118,9 (=CH<sub>2</sub>), 66,8 (CH<sub>2</sub>O), 56,1 (C<sub>ter</sub>), 31,2 (CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>).

### 3.4.2. 3-(2-Bromisobutyryl)propyl-dimethyl-chlorsilan (7)

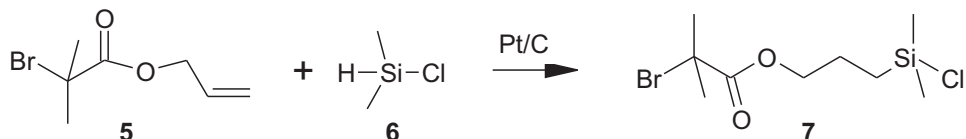


Abb. 3.3.: Synthese von 3-((2-Bromisobutyryl)propyl)dimethyl-chlorsilan (7)

Der Allylester 5 (2 ml) wurde unter Argon mit 20 ml Chlordimethylsilan (6) versetzt. Die der Literatur [35] entsprechende Menge an Pt/C (10%Pt) Katalysator (20 mg) wurde zugegeben und anschließend unter Rückfluss-Kühlung für 15 h erhitzt. Der Katalysator wurde mit einer G4-Fritte unter Argon abfiltriert. Anschließend wurde der Überschuss Chlordimethylsilan (6) bei Normaldruck abdestilliert. Zur Endreinigung wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 2,7 g (71 %); farbloses Öl; KP = 74°C (0.1 mbar)

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ (ppm) = 4,14-4,19 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>O-) 1,93 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>-), 1,65-1,80 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 0,84 (m, 2H, -SiCH<sub>2</sub>-), 0,43 (s, 6H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz): δ (ppm) = 170,1 (CO), 66,1 (CH<sub>2</sub>O), 54,3 (C<sub>ter</sub>), 29,2 und 20,6 (CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>), 13,3 (SiCH<sub>2</sub>), 0,0 (SiCH<sub>3</sub>).

## 3.5. Oberflächenfunktionalisierung von Silizium

Aus einem Silizium-Wafer wurden Stücke mit der ungefähren Größe von 15x22 mm herausgeschnitten. Zu Beginn wurde eine basische Reinigung nach der RCA-

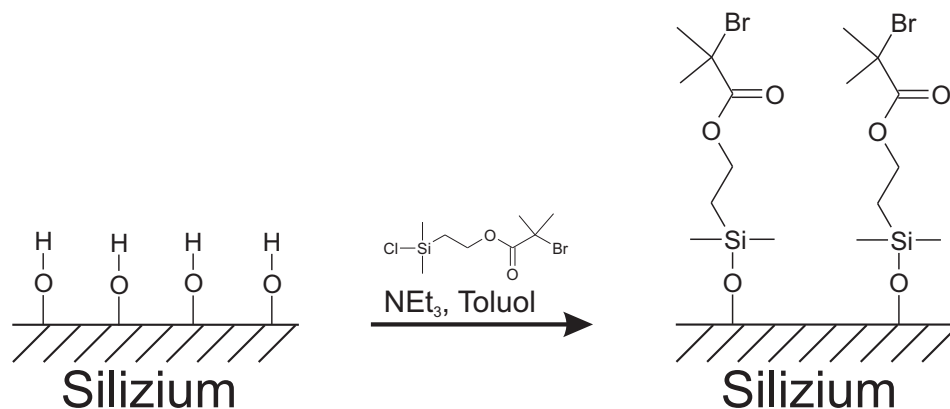


Abb. 3.4.: Reaktionsschema der Oberflächenfunktionalisierung

I-Methode durchgeführt, um den Hydrolysegrad der natürlichen Siliziumoxid-Schicht in einen reproduzierbaren Zustand zu bringen [7]. Zuerst wurden organische Rückstände im Ultraschallbad (ca. 5 min) mit Dichlormethan von der Silizium-Oberfläche entfernt. Anschließend wurde das Wafer-Stück in eine Lösung aus 50 ml Millipore-Wasser, 4 ml Ammoniak-Lösung (32%) und 4 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (35%) getaucht und für 20 min auf 80 bis 85°C erhitzt. Nach Reaktionsende wurde der Wafer mit reichlich Millipore-Wasser gespült und im Stickstoff-Strom getrocknet.

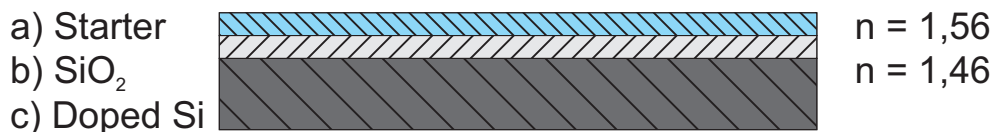


Abb. 3.5.: Die Abbildung zeigt das Modell, um die Schichtdicke der funktionalisierten Silizium-Oberfläche zu berechnen.

Die Oberfläche wurde unter Argon für 20 h in einer Lösung aus 25 ml trockenem Toluol, 200  $\mu\text{l}$  3-(2-Bromisobutyryl)propyldimethylsilan (7) und 400  $\mu\text{l}$  trockenem Triethylamin funktionalisiert. Abschließend wurde das Silizium-Stück für eine Stunde in einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan gereinigt. Die Schichtdicke der Silizium-Oberfläche wurde vor und nach der Funktionalisierung mit Ellipsometrie bestimmt (Modell siehe Abb. 3.5, siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1.: Schichtdicken von funktionalisierten Silizium-Wafern

#	Schichtdicke/ nm
SN-a11	2,9
SN-a12	1,64
SN-a13	1,62
SN-a14	1,77
SN-a15	1,76
SN-a16	1,58
SN-a17	1,56
SN-a18	1,84
SN-a19	1,6
SN-a20	1,97
SN-a20 II	1,65
SN-a21	1,81
SN-a21 II	2,00

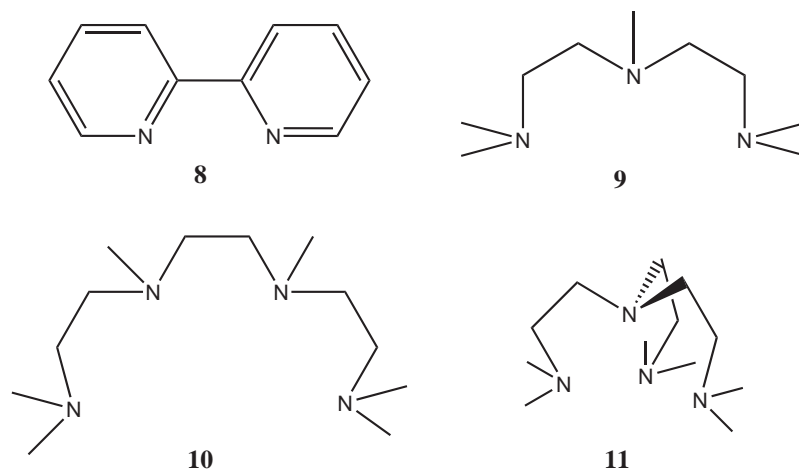
### 3.6. Synthese von Poly(N-Isopropylacrylamid) (13)

Die Synthese von PNIPAM (13) erfolgte für alle in der Arbeit angegebenen Katalysatoren, Initiatoren und Lösemittel (siehe Kapitel 4.1) nach der hier beschriebenen Vorschrift [7, 36].

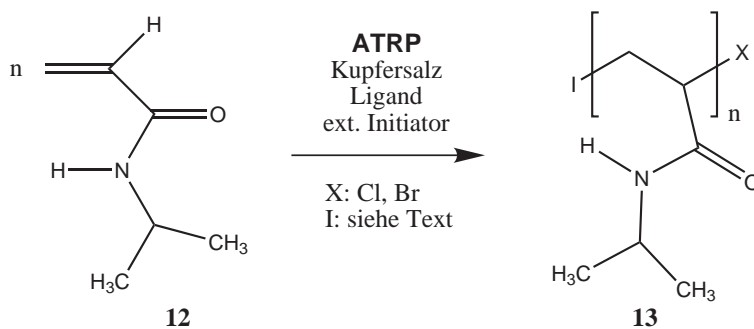
NIPAM (12) wurde aus Hexan / Toluol (70:30) umkristallisiert. Die Liganden (Bipy (8), PMDETA (9), HMTETA (10), Me<sub>6</sub>TREN (11)) wurden frisch destilliert.

CuBr wurde in einer 1:1 Mischung aus Wasser und Eisessig kurz aufgekocht und anschließend abfiltriert. Das Filtrat wurde mit reichlich Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. CuCl und Me<sub>6</sub>TREN (11) wird nach obiger Vorschrift hergestellt. Das verwendete Wasser wurde mit einer Millipore-Anlage gereinigt (spezifische Widerstand von 18,2 MΩcm). Alle Ausgangsverbindungen wurden im Argonstrom zugegeben.

24 ml Lösemittel wurden durch Spülen mit Argon von Sauerstoff befreit. Das Lösungsmittel wurde in einen Schlenkkolben überführt, in dem NIPAM (12) (2,72 g ; 24 mmol), und das Kupfersalz (0,16 mmol) und ein funktionalisiertes Wafer-Stück vorgelegt war. Es wurde der Ligand (0,3 mmol) und ca. 1 min später der Initiator (0,16 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unmittelbar danach durch drei Einfrier-Vakuum-Auftauzyklen von Sauerstoff befreit.



**Abb. 3.6.:** Für die Synthese eingesetzte Liganden: Bipyridin (8), N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (9), Hexamethyltriethylenetetramin (10) und Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (11)



**Abb. 3.7.:** Synthese von Poly(N-Isopropylacrylamid) (13) als freies Polymer

Nach Ablauf einer Stunde wurde die Polymerisation durch Luftzufuhr abgebrochen. Der Wafer wurde mit Wasser und Aceton abgespült und in einer Soxhlet-Apparatur über Nacht mit Methanol von anhaftendem Bulk-Polymer befreit. Die Lösung mit dem freien Polymer wurde in einen Dialyseschlauch (MWCO = 2000 Dalton, Spectrum Laboratories) gegeben und für vier Tage mit Millipore-Wasser dialysiert, wobei das Wasser zweimal täglich gewechselt wurde. Das gereinigte, farblose Polymer wurde durch Gefriertrocknung erhalten. Die Schichtdicke des Wafers wurde mit Ellipsometrie gemessen (siehe Kapitel 4.2).

*Charakterisierung:*

$^1\text{H NMR}$  [37–39] ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,00 (s, 1H, -CH-N-), 3,63 (s, 1H,

-NH-), 2,13-1,37 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH-, Backbone), 1,13 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).  
GPC-Messungen siehe Kapitel 4.1 und 4.2.

## 4. Polymersynthese

### 4.1. Synthese von Poly(N-Isopropylacrylamid) mit ATRP

Moderne Synthesemethoden haben oft das Ziel, flüchtige, brennbare und giftige Lösemittel durch umweltfreundlichere zu ersetzen. Wasser kommt diesen Bestrebungen entgegen, da es ungiftig, unbrennbar und billig ist. Es hat außerdem einen niedrigeren Dampfdruck als viele organische Lösemittel, weshalb es sich zur Anwendung in einem „Tintenstrahl“-Verfahren mit dem Nano-Plotter eignen sollte, da hier die Reaktionslösung für eine gewisse Zeit die Oberfläche benetzen muss. Daher sollte eine Synthese entwickelt werden, die in wässriger Lösung durchführbar ist. Eine ganze Fülle an Monomeren (2-Hydroxyethylacrylat [40], 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat [41], Natrium Methacrylat [42], Natrium Vinylbenzoat [43], 2-Hydroxyethylmethacrylat [44]) wurden in Wasser kontrolliert radikalisch polymerisiert.

Das hydrophile Polymer Poly(N-Isopropylacrylamid) (**13**) zeigt eine besondere Eigenschaft, die es für die Sensorik interessant macht. In Wasser gelöst gibt es bei einer Temperatur größer  $32^{\circ}\text{C}$  einen Knäul-zu-Tropfen Übergang („Coil-to-Globule-Transition“) [10, 11]. Diese Temperatur wird als „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST) bezeichnet. Das bedeutet, dass das Polymer bei Temperaturen größer als die LCST aus der Lösung ausfällt. Der Effekt ist auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die entweder zwischen dem Lösemittel Wasser oder zwischen den funktionellen Gruppen intramolekular bevorzugt sind. Es konnte gezeigt werden, dass nahezu keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht besteht [45]. PNIPAM Polymere, die auf einer Siliziumoberfläche gebunden sind, zeigen den gleichen Effekt und kollabieren, was eine merkliche Verringerung in der Schichtdicke zur Folge hat [46]. Der Kollaps der Polymerbürsten würde vermutlich auf einem Cantilever zu einer Auslenkung führen, die sich von der normalen thermischen Biegung unter-

Tabelle 4.1.: Synthese von Poly(N-Isopropyl acrylamid) als freies Polymer

#	Metall	Ligand	Initiator	Lösungsmittel
SN-a4	CuBr	PMDETA (9)	EiBBr	H <sub>2</sub> O/MeOH
SN-a6	CuCl/CuCl <sub>2</sub> /Cu	HMTETA (10)	MeiBBr	Wasser
SN-a7	CuBr/ CuBr <sub>2</sub>	BiPy (8)	EiBBr	H <sub>2</sub> O/MeOH
SN-a8	CuCl	Me <sub>6</sub> TREN (11)	ECP	DMF/H <sub>2</sub> O

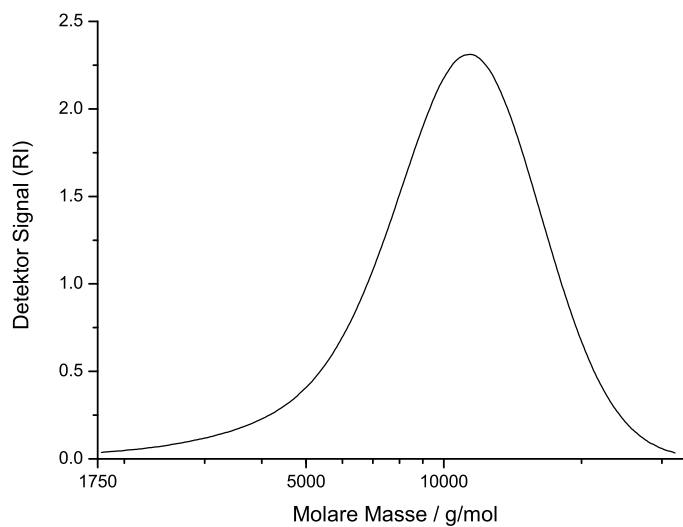
scheidet. Daher wäre es ein interessanter Ansatz, Polymerbürsten aus PNIPAM auf Mikrocantilever Sensoren aufzubringen.

Die ATRP-Synthese von Polyacrylamiden in wässrigen Lösungen erweist sich nicht als unkompliziert. Rademacher et.al. [47] konnten z.B. Dimethylacrylamid in wässrigem Medium nicht kontrolliert herstellen. Eine deutliche Beschleunigung der Reaktion und ein Verlust der Kontrolle waren die Beobachtungen. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in wässriger Lösung ist allgemein für ATRP Synthesen beobachtet worden [33,48].

In der Literatur sind einige Beispiele für die oberflächeninitiierte Polymerisation mit ATRP von PNIPAM auf Gold [46], Silizium [49] und Polystyrol-Kugeln [50] zu finden. Dort wurde aber das Polymer nicht auf das Molekulargewicht und die Molmassenverteilung untersucht. Der wichtigste Teil, der ATRP-Synthese ist die reversible Deaktivierung der wachsenden Polymerkette. Für die Terminierung ist der Katalysator, ein Übergangsmetallkomplex, entscheidend. Welches Metall und welche Liganden eingesetzt werden, ist von den Reaktionsbedingungen und dem Monomer abhängig. Ausgehend von der Erfahrung, wie die Herstellung von Poly(Methylmethacrylat) abläuft [7], wurde versucht, PNIPAM als freies Polymer in einer Wasser/ Methanol-Mischung mit CuBr und N,N',N',N'',N''-Pentamethyldiethyltriamin (PMDETA) (9) herzustellen [46]. Als Initiator wurde 2-Bromisobuttersäureethylester verwendet. Die experimentelle Vorschrift, nach der alle Polymersynthesen durchgeführt wurden, ist in 3.6 beschrieben. Es wurde PNIPAM (SN-a4) mit einem Molekulargewicht von  $M_w = 82258 \text{ g/mol}$  erhalten. Der Polydispersitätsindex von 2,04 zeigt, dass die Polymerisation nicht kontrolliert abgelaufen ist. Die Tabelle 4.1 zeigt die anderen verwendeten Katalysatorsysteme (HMTETA (10), Bpy (8)) die ebenfalls nach der Vorschrift in 3.6 umgesetzt wurden. Nach Masci et.al. [36] konnte mit Kupfer(I)chlorid und Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (11) PNIPAM als Polymer (SN-a8) mit einer Ausbeute von 74 % erhalten werden. Alle weiteren Ansätze wie SN-a8 hatten eine Polydispersität

**Tabelle 4.2.:** Molekulargewichte von Poly(N-Isopropyl acrylamid) als freies Polymer

#	Menge /g	$M_w$ /g/mol	D
SN-a4	1,25	82258	2,04
SN-a6	< 0,01	415104	2,53
SN-a7	< 0,01		
SN-a8	1,25	9042	1,23



**Abb. 4.1.:** Exemplarisches Chromatogramm der GPC Analyse für PNIPAM SN-a12,  $M_w = 11388$ ,  $D = 1,22$

von 1,22 bis 1,38. Das Chromatogramm (Abb. 4.1) aller dargestellten Polymere ist typisch für gute ATRP-Synthesen. Die Molmassenverteilung ist leicht unsymmetrisch zu kleineren Molekulargewichten, aber es sind keine Fraktionen mit unterschiedlichen Molekulargewichten zu sehen.

Die Beobachtung, dass sich PNIPAM mit den anderen Katalysatorsystemen nicht kontrolliert darstellen lässt, deckt sich mit den kinetischen Untersuchungen bei Masci et.al. [36].

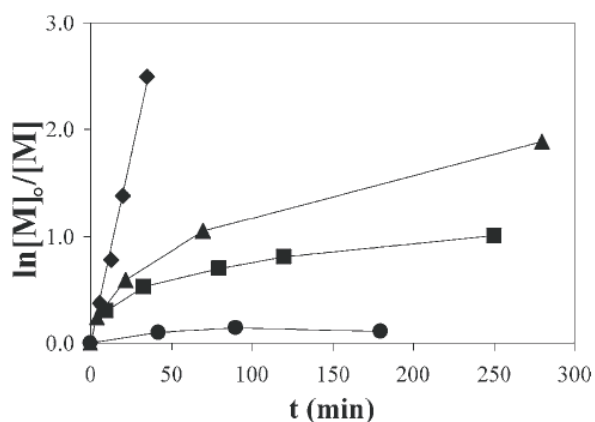


Abb. 4.2.: Kinetische Auftragung erster Ordnung für die Synthese von PNIPAM in DMF:H<sub>2</sub>O 50:50, Raute = Me<sub>6</sub>TREN, Dreieck = HMTETA, Quadrat = PMDETA, Kreis = Bpy; [36]

Dort wurde die Synthese von PNIPAM (**13**) mit verschiedenen Liganden für den Kupfer-Komplex durchgeführt. In der Reihenfolge Bpy < PMDETA < HMTETA < Me<sub>6</sub>TREN verschlechterte sich die Kontrolle über die Reaktion, was sich auch in der Auftragung für eine Kinetik erster Ordnung widerspiegelt. Nur der Ligand Me<sub>6</sub>TREN zeigt ein lineares Verhalten und ergibt Polymere mit niedriger Polydispersität. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für typische ATRP Synthesen sehr schnell (vgl. PMMA in Anisol ca. 24 h für höhere Molekulargewichte [7]). Bereits nach 30 min werden hohe Umsätze erreicht, was in Hinblick auf die Synthese von Polymerbürsten im Tropfen von Vorteil ist.

## 4.2. PNIPAM auf Silizium Oberflächen

Die Vorbehandlung der Siliziumwafer erfolgte nach der Vorschrift in Kapitel 3.5. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie für das freie Polymer



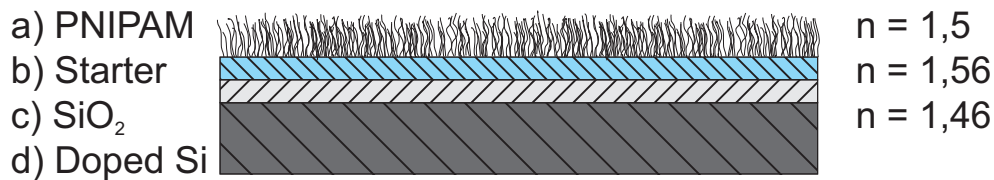


Abb. 4.4.: Schichtmodell für die Auswertung der Ellipsometrischen Winkel (Brechungsindex für PNIPAM [51])

### 4.3. Synthese im Tropfen

Eine wichtige Voraussetzung für die Umsetzung mit einem „Tintenstrahl“-Verfahren ist es, dass die Synthese auch im Tropfen und ohne Zugabe von externem Initiator ablaufen kann. Daher wurde ein funktionalisierter Wafer in einem mit Argon gefüllten Behältnis platziert.

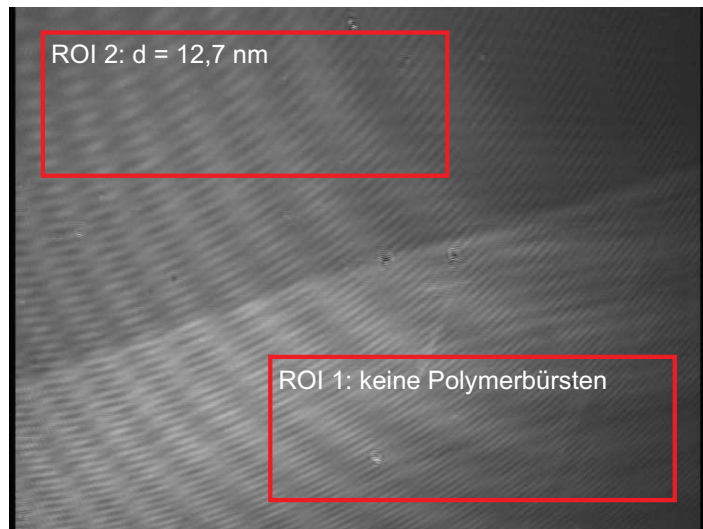


Abb. 4.5.: Optische Aufnahme des Silizium Wafers SN-a14 mit Einzeichnung der zwei gesetzten „Regions of Interest“ und der in diesem Bereich ermittelten Schichtdicke. Die Aufnahme wurde mit dem spektralen Ellipsometer aufgenommen. Das polarisierte Licht ergibt den Kontrast zwischen den Flächen mit unterschiedlicher Schichtdicke.

Die Reaktionslösung wurde wie bisher auch vorbereitet und mit Einfrier-Vakuum-Auftau-Zyklen entgast. Anstatt Initiator zuzugeben wird nun eine kleine Menge entnommen und durch ein Septum auf den Wafer aufgespritzt. Nach einer Stunde wurde dann der Wafer wie bisher gereinigt und mit dem Ellipsometer vermessen. Da es sich um ein abbildendes Ellipsometer handelt, können optische Aufnahmen gespeichert werden. Von der Probe SN-a14 ist eine Aufnahme in Abb. 4.5 gezeigt.

Auf dem Bild ist die Grenze zu erkennen, an der der Wafer mit Flüssigkeit bedeckt war. Die Schichtdicke in dem oberen „Regions of Interest“ zeigt auf, dass sich Polymerbürsten gebildet haben. Daher ist bewiesen, dass die Synthese im Tropfen möglich ist.

### 4.4. Zusammenfassung

Das Ziel mit dem Nano-Plotter Reaktionslösung auf Silizium-Objekte zu applizieren setzt gewisse Rahmenbedingungen für die Synthese und erfordert eine Anpassung der Hard- und Software des Gerätes (siehe Kapitel 5).

Da die Tropfen, in denen die Reaktion ablaufen soll, klein sind, verdampfen diese sehr schnell. Die Synthese im wässrigem Medium kommt diesem Umstand entgegen, da die Reaktion gegenüber typischen ATRP Synthesen deutlich beschleunigt ist und in einem Zeitraum von 30 bis 60 min bereits gute Molekulargewichte von 9000 bis 45000 g/mol erreicht werden. Durch geeignete Optimierungen (Befeuchtung und Absenken der Temperatur) können die Tropfen über einen längeren Zeitraum stabil gehalten werden (siehe Kapitel 5.2). Ein weiterer Punkt ist, dass die Reaktion überhaupt im Tropfen ablaufen kann. Bei allen Versuchen haben sich Polymerbürsten gebildet in dem Bereich, der mit Flüssigkeit bedeckt war. Die Schichtdicke hat von 3 bis 12 nm variiert. Von daher sind die Ergebnisse der Polymersynthese geeignet, um in einem „Tintenstrahl“-Verfahren eingesetzt zu werden.

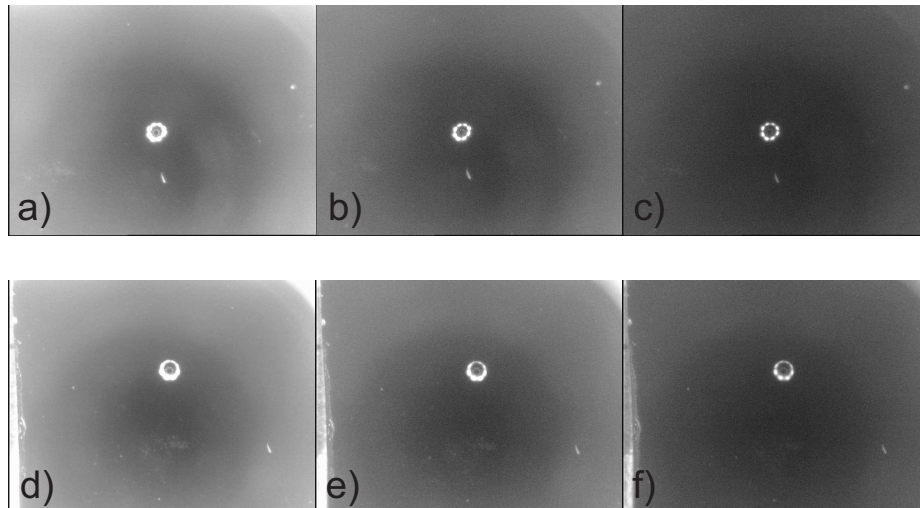
# 5. Nano-Plotter

## 5.1. Optimierung der Beleuchtung des Videomikroskops

Das Videosignal des Mikroskops wird mit einer Framegrabber-Karte zu dem Computer übertragen. In der NPC-Software lässt sich dann ein Fenster mit der Videoausgabe öffnen. Die Kamera ist ein Schwarz-Weiß Modell. Deren Vergrößerung ist in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche konstant. Das Mikroskop bietet die Möglichkeit, das Ergebnis des Pipettiervorgangs zu kontrollieren oder sogar mittels mitgelieferter Software eine automatische Mustererkennung durchzuführen. Die mithilfe des WSP-Checks (siehe Kapitel 2.5.2) durchgeführte Offsetkorrektur lässt sich somit auch ohne wassersensitives Papier realisieren, solange ein Tropfen kontrastreich aufgenommen werden kann.

Wichtige Voraussetzung für diese Funktionen ist ein scharfes und gut ausgeleuchtetes Bild. Die Schärfe lässt sich sehr einfach am Mikroskop mit einem Drehring einstellen. Das Objekt wird mit einem Ring aus acht weißen LEDs beleuchtet. Um eine gleichmäßige Beleuchtung sicherzustellen, ist eine Diffusorscheibe aus PTFE vor die LEDs gesetzt. In dieser Arbeit wird auf polierte Silizium Wafer bzw. Mikrocantilever Sensoren getropft. Silizium Oberflächen haben eine sehr hohe Reflektivität, was bei den Mikrocantilever Sensoren noch unproblematisch ist, führt bei einem vollflächigen Objekt wie Wafer aus Silizium zu einem stark überbelichtetem Bild. Durch verschiedene Maßnahmen wurde die Lichtintensität angepasst.

Die Diffusorscheibe wurde gegen Scheiben mit größerer Dicke ausgetauscht. Das Videobild wurde dadurch in keiner erkennbaren Weise verbessert. Deshalb wurden die beiden zur Verfügung stehenden Leuchtringe mit roten und weißen LEDs bei unterschiedlichen Ansteuerspannungen miteinander verglichen. Um die Leuchtstärke der LEDs zu reduzieren, wurde die Ansteuerspannung von 12 auf 6 V in 3 V Schritten verändert. Selbst bei der niedrigsten Spannung von 6 V konnte die Reflexion der



**Abb. 5.1.:** Die obere Reihe (a, b, c) zeigt Aufnahmen eines Wassertropfens mit weißer Beleuchtung, die untere Reihe (d, e, f) Aufnahmen mit roter Beleuchtung. Von links nach rechts wurde die Intensität über den Spannungsteiler reduziert.

LEDs in der Silizium-Oberfläche gesehen werden. Objekte wie z.B. Tropfen waren allerdings besser zu erkennen. Für die roten LEDs war 6 V bereits unter der Schwellenspannung.

Als Ergebnis wurde ein regelbarer Spannungsteiler in die Versorgungsleitung für den Leuchtring eingebaut. Damit konnte dann jederzeit die Leuchtstärke manuell nachgeregelt werden. Die Abbildung 5.1 zeigt Aufnahmen von einem Wassertropfen auf einem Siliziumwafer sowohl mit weißer als auch mit roter Beleuchtung. Von links nach rechts wurde die Intensität mit dem Spannungsteiler herabgesetzt. Den weißen LEDs wurde aufgrund des größeren Regelbereichs bevorzugt.

## 5.2. Stabilisierung von kleinen Tropfen

Kleine Tropfen zeigen die Eigenschaft, dass sie schneller verdampfen als größere Flüssigkeitsmengen. Theoretisch lässt sich das durch die Young-Laplace Gleichung 5.1 erklären [52]. Die gekrümmte Oberfläche einer Flüssigkeit bildet sich durch die Oberflächenspannung  $\gamma$ . Es wird die Grenzfläche bei konstantem Volumen verringert. Dadurch bildet sich ein Druckunterschied zwischen dem Inneren des Tropfens und der Außenseite  $\Delta P$ . Allgemein ist der Druck auf der konkaven Seite immer höher als auf der konvexen. Dies bedeutet für Tropfen an der Luft, dass ein höherer Druck

im Inneren herrscht, was zu einer Erhöhung des Dampfdruckes im Vergleich zu einer planaren Flüssigkeitsoberfläche führt. Nach der Young-Laplace Gleichung 5.1

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.1)$$

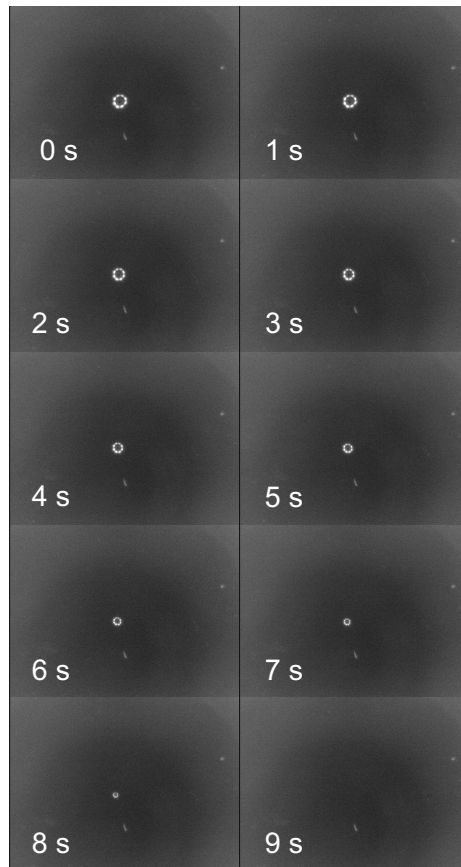
steigt nun der Druckunterschied, je kleiner die allgemeinen Radien  $R_1$  und  $R_2$  für einen Tropfen sind. Damit erhöht sich auch der Dampfdruck und der Tropfen verdampft schneller.

Da aber eine Synthese im Tropfen angestrebt ist, muss die Stabilität des Tropfens zeitlich verlängert werden. Die Reaktionsdauer liegt zwischen 30 und 60 min. Dagegen verdampft ein Tropfen Wasser, mit einer Nanotip (ca. 0,4 nl) dispensiert, innerhalb einer Sekunde. Durch folgende Maßnahmen wurde die Zeit bis zur vollständigen Verdampfung verlängert:

- Absenken der Temperatur
- Erhöhen der Luftfeuchtigkeit in der Nano-Plotter Haube
- Wiederholtes Nachtropfen von Lösemittel

Untersucht wurde das am Nano-Plotter mit dem Programm „Tropfenlebensdauer“ (siehe Anhang B.1.1). Auf der Workplate wird ein Objekt mit dem Namen „Slide“ erstellt und eine 1x1 Tropf-Matrix aus Spalten und Reihen definiert. Durch Starten des Programms werden eine vom Nutzer eingegebene Anzahl Tropfen auf die Spotposition dispensiert. Anschließend wird das Videomikroskop über die Spotposition gefahren und das Framegrabberfenster geöffnet. Es wurde nach einem Zeitintervall  $t$  je ein Bild des Live-Videos gespeichert. Die Anzahl und das Zeitintervall können vom Nutzer zu Beginn des Programms eingegeben werden. Das Zeitintervall wurde durch eine Pause im Programm realisiert. Das erste Bild ist mit etwas Verzögerung aufgenommen, da die Kamera über dem Tropfen positioniert werden muss. Dispensiert wurde auf einen Silizium-Wafer, dabei haben sich 5 Tropfen als zweckmäßig erwiesen (Abb. 5.2).

Die Temperatur der Arbeitsfläche kann über ein Kälte-Umwälzthermostat angepasst werden. Für die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit innerhalb der Haube des Nano-Plotters ist eine Apparatur nötig, die gleichzeitig eine Inertgasatmosphäre herstellt. In der Abbildung 5.3 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Selbstbau. In einen Kanister wurde ein Mini-Nebler aus dem Sortiment



**Abb. 5.2.:** Verdampfungsprozess von 5 übereinander dispensierten Tropfen bei Raumtemperatur und 25 % Luftfeuchtigkeit, nach 9 s ist der Tropfen vollständig verdampft

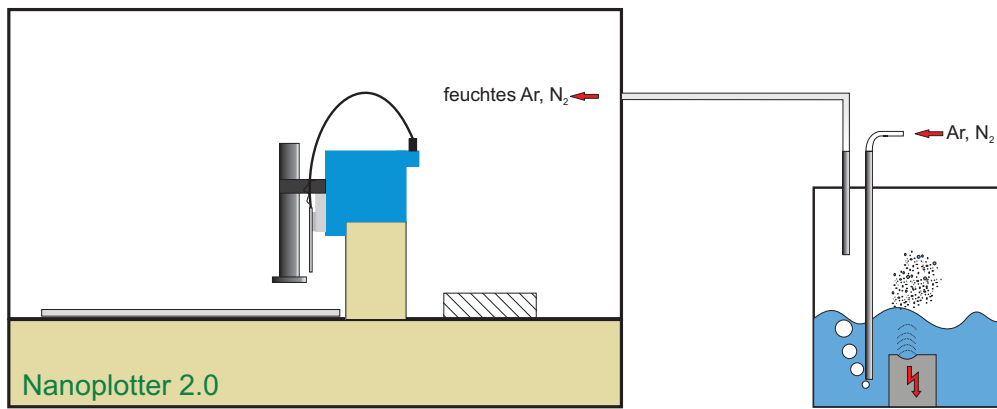


Abb. 5.3.: Zeichnung der selbstgebauten Apparatur zur Befeuchtung der Atmosphäre im Nano-Plotter

der Firma Conrad platziert. Als Gas wurde vornehmlich Argon oder Stickstoff eingesetzt. Die Luftfeuchtigkeit kann auf diese Weise bis auf über 90 % angehoben werden. Mit unterschiedlichen Salzlösungen lässt sich die maximale Luftfeuchte anpassen [53]. Ein Nachteil der Befeuchtung der Nano-Plotter-Atmosphäre und gleichzeitiges Abkühlen der Temperatur ist das Kondensieren von Wasser in Form von kleinen Tröpfchen auf der Arbeitsfläche. Bei verschiedenen Kombinationen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurde die Zeit ermittelt, bis 5 Tropfen vollständig verdampft waren. Die Tabelle 5.1 zeigt das Ergebnis, wie es zu erwarten war. Je niedri-

Tabelle 5.1.: Auflistung der Lebensdauer für fünf dispensierte Tropfen bei unterschiedlicher Arbeitsflächentemperatur und Luftfeuchtigkeit

Temperatur /°C	Luftfeuchtigkeit /%	Zeit /s
25	25	10
15	25	20
10	25	30
15	43	45
15	60	70
15	85	> 45 min

ger die Temperatur und je höher die Luftfeuchtigkeit, desto länger dauerte es bis zur vollständigen Verdampfung des Tropfens. Bei der Luftfeuchtigkeit von 85 % war der Tropfen über einen Zeitraum von mehr als 45 min stabil. Für die Synthese im Tropfen ist das ein ausreichender Zeitraum.

### 5.3. Probenhalter für Mikrocantilever Sensoren

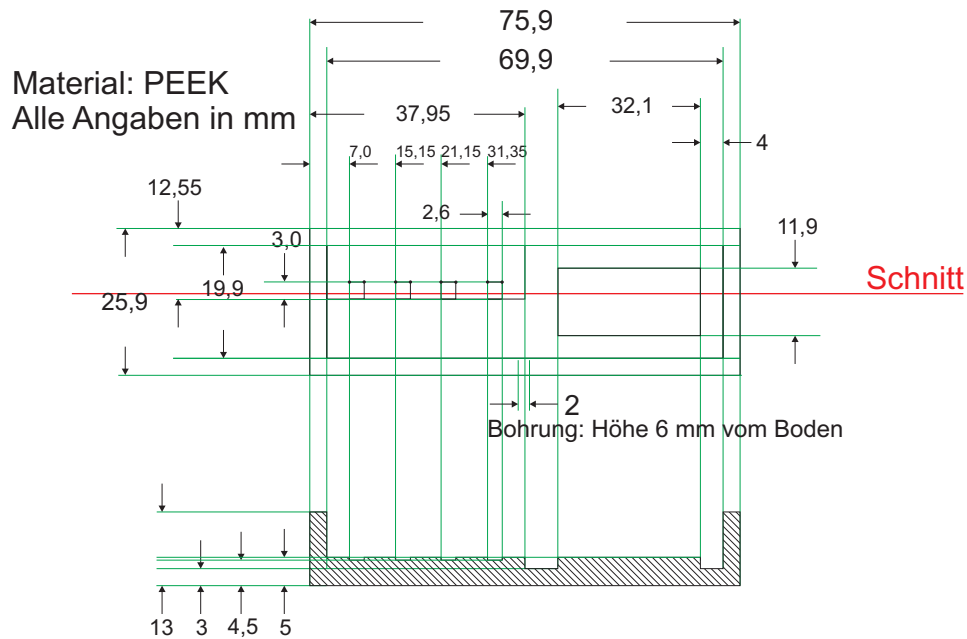
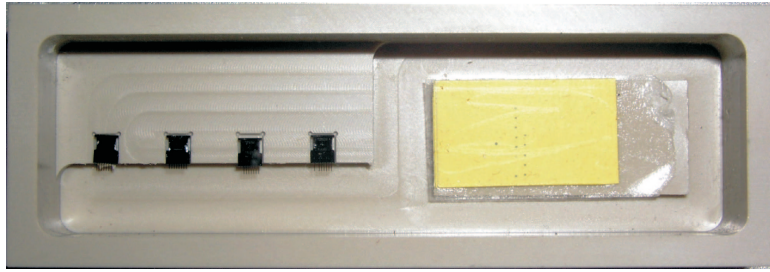


Abb. 5.4.: Skizze Probenhalter Mikrocantilever Sensors

Der Nano-Plotter ist mit einem Objektträger-Halter für 55 Objektträger der Größe  $76 \times 26 \text{ mm}^2$  ausgestattet, der mit einem externem Kälte-Umwälzthermostat temperiert werden kann. Für Mikrocantilever Sensoren wurde ein Probenhalter angefertigt (Skizze in Abb. 5.4). Der Halter musste folgende Anforderung erfüllen:

- Grundfläche sollte in die Aussparung für Objektträger  $76 \times 26 \text{ mm}^2$  passen
- Guter Sitz der MCS (Größe des Hauptteils: )
- Ablagefläche für ein Stück Silizium- Wafer oder wassersensitives Papier
- Wannenförmiger Aufbau, damit Inertgasatmosphäre aus Argon besser bestehen bleibt

Der fertige Halter ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Auf der rechten Seite können vier MCS montiert werden und auf der linken Seite ist ein wassersensitives Papier aufgeklebt. Die Höhe der Wanne hat sich am Abstand zum Videomikroskop, das der tiefste Punkt des Nano-Plotter Kopfes ist, orientiert.



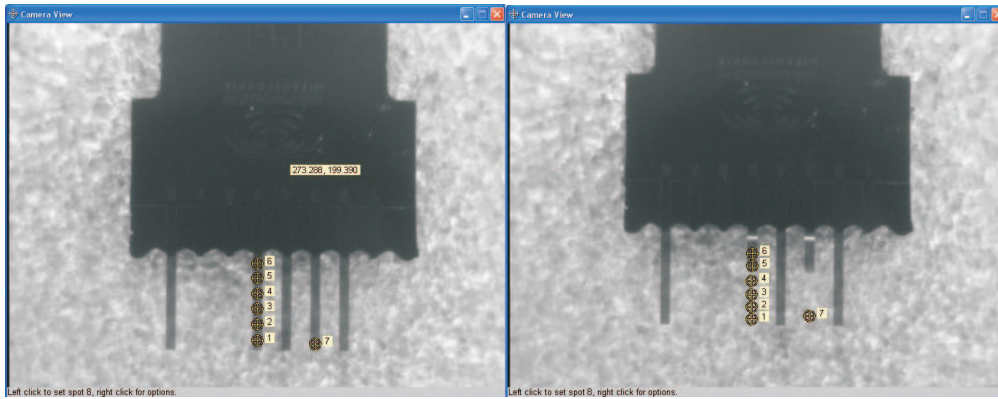
**Abb. 5.5.:** Foto von oben auf die Probenkammer für MCS; links können vier MCS montiert werden, rechts ist ein wassersensitives Papier aufgeklebt, auf dem sind blaue Punkte zu sehen, die von durchgeführten Tests zur Offsetkorrektur der Kamera herrühren (siehe Kapitel 2.5.2).

### 5.4. „Linien“ ziehen mit ADP\_DispenseLine- Funktion

Mikrocantilever Sensoren bestehen aus einem Array von acht Cantilevern. Das sind Siliziumzungen, die entweder 500 oder 750  $\mu\text{m}$  lang, 90  $\mu\text{m}$  breit und 1  $\mu\text{m}$  dick sind. Es stellte sich die Frage, wie diese Zungen vollständig mit einem länglichen Tropfen bedecken werden können. Eine Möglichkeit ist es, mehrere Tropfen dicht nebeneinander zu setzen, die dann zu einem Tropfen zusammenlaufen sollten.

Eine andere Möglichkeit kann die ADP\_DispenseLine-Funktion sein. Mit der Funktion kann kontinuierlich dispensiert werden, während die Pipette von einem Startpunkt zu einem Endpunkt gefahren wird. Die Programme „ADP\_Line\_ColRow“ (Anhang B.1.3) und „ADP\_Line\_Points“ (Anhang B.1.4) nutzen die ADP\_DispenseLine-Funktion. Der Unterschied zwischen den Programmen ist die Art und Weise, wie der Start und Endpunkt definiert werden. Beide Programme suchen ein Objekt auf der Workplate mit dem Namen „Slide“. Dann wird das Tropfen-Layout ausgelesen. Das Programm „ADP\_Line\_ColRow“ greift auf ein vorher definiertes Spalten- und Reihen-Layout zu. Für jede Reihe wird die Pipette zum Dispensieren von einer geraden zu einer ungeraden Spalte gefahren.

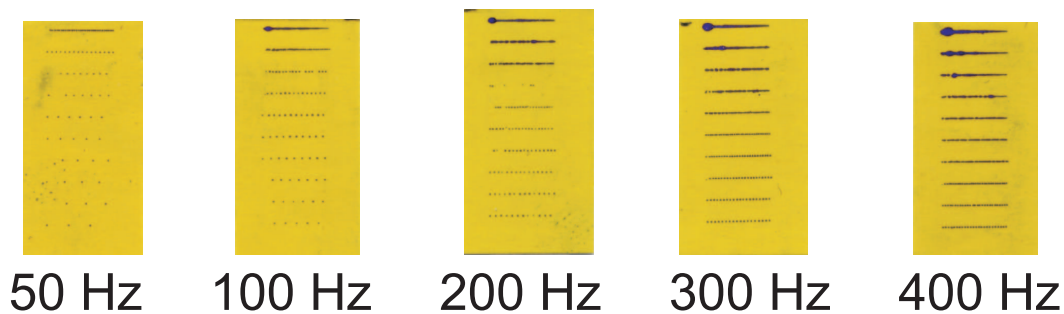
Als Beispiel sei eine 5 mal 3 Matrix eingestellt. Es werden dann drei Reihen mit je zwei „Linien“ von Spalte 1 nach Spalte 2 und von Spalte 3 nach Spalte 4 dispensiert. Spalte 5 wird nicht mit einbezogen, da keine sechste Spalte vorhanden ist. Mit der GetX und GetY Funktion werden aus der Spalten- und Reihen-Information absolute X- und Y-Werte ausgelesen. Diese Werte werden an die ADP\_DispenseLine-Funktion übergeben. Das Programm „ADP\_Line\_Points“ liest dagegen direkt die XY-Werte von einzelnen Punkten ein. Die Punkte werden manuell im Framegrabber-Fenster gesetzt.



**Abb. 5.6.:** Rechts ist ein Videobild eines MCS montiert auf einem doppelseitigem Klebeband. Die gelben Markierungen sind die manuell gesetzten Tropfpunkte. Links ist nach dem Dispensieren zu sehen, wie die Cantilever 3 und 5 nach unten gebogen sind und auf dem Klebeband anhaften.

Dies ist gerade für die MCS geeignet, da Spalten und Reihen nicht so genau auf reale Objekte auf der Arbeitsfläche angepasst werden können. In der Abbildung 5.6 ist ein Bildschirmfoto eines MCS dargestellt, der auf doppelseitigem Klebeband montiert ist. Das linke Bild zeigt den MCS vor dem Dispensieren mit den gelben Markierungen für die manuellen Tropfpunkte. Das rechte Bild zeigt den MCS nach dem Dispensieren von einem Tropfen je Punkt. Es ist zu sehen wie die Cantilever, auf die getropft wurde, nach unten gebogen sind und auf dem Klebeband festkleben. Die starke Biegung wurde durch Tropfen erreicht, die bei erhöhter Spannung des Piezoaktors ausgestoßen wurden. Ist die Spannung niedriger, so biegen sich die Cantilever nur gering und haften nicht an.

Ein weiterer Parameter der `ADP.DispenseLine`-Funktion ist die Geschwindigkeit, mit der die Pipette bewegt wird. Je schneller sich die Pipette bewegt, desto weniger Tropfen werden auf der zurückgelegten Strecke dispensiert. (Die Dokumentation des Nano-Plotters beschreibt nicht genau, was der angegebene Wert aussagt.) Weiterhin muss die Frequenz, mit der die Pipette die Tropfen ausstößt, mit in Betracht gezogen werden. Zur Veranschaulichung wurden auf wassersensitivem Papier in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Pipettierfrequenz mit Wasser Linien aufgetropft (Abb. 5.7). Von oben nach unten wurde die Geschwindigkeit erhöht. Durch die höhere Geschwindigkeit der Pipette liegen die Tropfen weiter auseinander und es gibt einen Übergang von einer Tropfenlinie zu einzelnen Tropfen. Eine Veränderung der Tropffrequenz wirkt dem entgegen. Andererseits verläuft die Tropfenlinie zu Be-

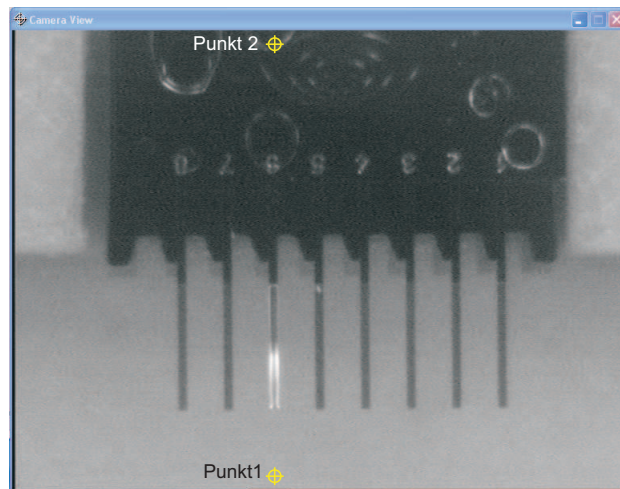


**Abb. 5.7.:** Es wurde mit der `ADP_DispenseLine`-Funktion auf wassersensitives Papier dispensiert. Von oben nach unten steigt die Geschwindigkeit, mit der die Pipette von Start- zum Endpunkt gefahren wird. Von rechts nach links wird die Frequenz erhöht, mit der die Tropfen ausgestoßen werden.

ginn, wenn durch eine hohe Frequenz sehr viele Tropfen übereinander dispensiert werden. Daher müssen Geschwindigkeit und Frequenz immer in Abhängigkeit voneinander eingestellt werden.

Es sollte beachtet werden, dass das wassersensitive Papier die Wassertropfen aufsaugt. Oberflächen mit einem anderen Benetzungsverhalten (Gold und Silizium) führen zu anderen Ergebnissen. Es bilden sich eher einzelne Tropfen. Bei einer großen Anzahl an Tropfen pro zurückgelegter Strecke verlaufen diese zu wenigen größeren Tropfen, aber meistens nicht zu einer Tropfenlinie. Eine Möglichkeit dies zu überwinden war es, die Pipette eine Strecke zu fahren und dabei eine Reihe aus einzelnen Tropfen zu dispensieren (hohe Geschwindigkeit niedrige Tropffrequenz). Anschließend wurde mit einem Versatz von 0,1 mm wieder eine Tropfenreihe dispensiert, so dass die Tropfen zu einem langen Tropfen zusammenlaufen.

Nun stellt sich die Frage, ob auf diese Art und Weise auch auf die Cantilever dispensiert werden kann. Als Probe zum Auftropfen bietet sich eine Lösung von Poly(Methylmethacrylat) in Toluol an. Da reines Wasser schnell verdampft, kann kurz nach dem Auftropfen mit dem Videomikroskop nicht kontrollieren werden, ob auf einen Cantilever gleichmäßig aufgetropft wurde. Das Polymer bleibt dagegen als Rückstand über. Die nötigen Start- und Endmarkierungen für das Programm „`ADP-Line_Points`“ wurden im Videobild manuell gesetzt (in der Abbildung 5.8 als rote Punkte dargestellt). Für das Dispensieren der Toluol-Lösung müssen die Pipettenparameter angepasst werden. Die Werte wurden für die Pulsweite auf  $50 \mu\text{s}$ , die Spannung auf 68 V und die Frequenz auf 100 Hz gesetzt. Abbildung 5.8 zeigt, dass Canti-



**Abb. 5.8.:** Cantilever 6 ist aus einer Toluol / PMMA-Lösung mit PMMA beschichtet. Punkt 1 markiert den Start- und Punkt 2 den Endpunkt für die ADP\_DispenseLine-Funktion.

lever 6 (von rechts) durch die Beschichtung eine andere Reflektivität der Oberfläche aufweist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es möglich ist, mit dem Nano-Plotter elongierte Tropfen zu erzeugen. Der Aufwand, um die Parameter einzustellen, richtet sich nach dem Benetzungsverhalten des Substrats. Abschließend konnte ein einzelner Cantilever mit PMMA beschichtet werden.

### 5.5. Synthese mit dem Nano-Plotter

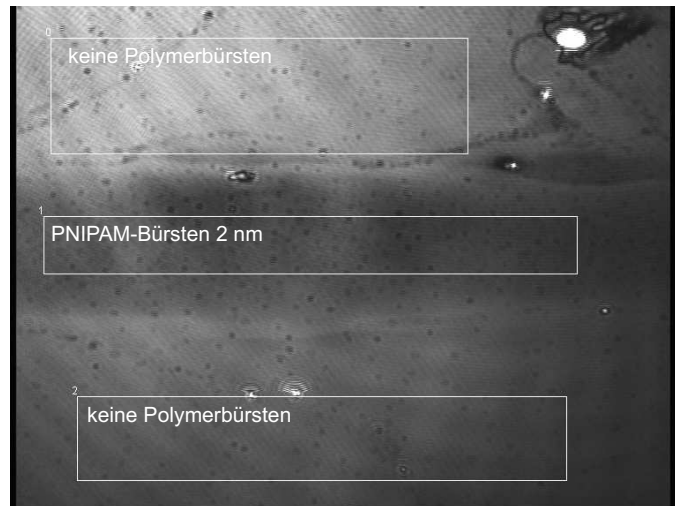
Für den ersten Versuch, die Reaktionslösung mit dem Nano-Plotter aufzubringen, wurde ein funktionalisierter Wafer im Probenhalter plaziert. Die Pipetten- und Dispensierparameter wurden mit einer NIPAM Wasser / DMF Lösung vorab bestimmt. Die Pipette wurde auf den Standardwerten ( $PW = 50 \mu s$ ,  $U = 75 V$  und  $F = 100 Hz$ ) belassen. Die Reaktionslösung wird wie bei allen Synthesen vorbereitet (Kapitel 3.6). Im Argonstrom wurde die Reaktionslösung in eine Mikrotiterplatte umgefüllt und anschließend mit Klebeband versiegelt. Die Arbeitsfläche hatte eine Temperatur von  $13^{\circ}C$ . Bei geschlossener Haube wurde der Nano-Plotter mit Argon durch die Befeuchtungsapparatur (Abschnitt 5.2) befeuchtet. Nach 45 min wurde angenommen, dass die Inertgas-Atmosphäre ausreichend ist. Das Klebeband wurde durch eine kleine Öffnung an der Seite mit einem starren Draht durchstoßen, so dass die Pipette

Lösung aus der Vertiefung in der Mikrotiterplatte aufnehmen kann. Zum Auftropfen wurde das Programm „ADP\_Line\_ColRow“ (siehe Kapitel 5.4 und Anhang B.1.4) benutzt. Bei einer Geschwindigkeit von 20 wurde zweimal mit einem Offset von 0,1 mm aufgetropft. Mehrere dieser Tropfenlinien wurden in einem Abstand von 2,5 mm dispensiert. Nach 10, 20 und 30 min wurde Reaktionslösung nachgetropft, da erkennbar Flüssigkeit verdampft war. Nach 40 min wurde der Wafer aus dem Probenhalter genommen und mit reichlich Wasser und Methanol abgespült. Als Vergleichstest wurde auf einen zweiten Wafer, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, die gleiche Reaktionslösung aufgetropft, die auch in die Mikrotiterplatte eingefüllt wurde. Die beiden eingesetzten Wafer wurden im gleichen Schritt funktionalisiert.

Mit dem Ellipsometer wurde die Oberfläche der Wafer untersucht. An keiner Stelle auf dem Wafer, der im Nano-Plotter beschichtet wurde, war die Schichtdicke signifikant unterschiedlich von der ursprünglichen Schichtdicke. Dagegen sind auf der Vergleichsprobe an den Stellen, an denen aufgetropft wurde, Polymerbürsten vorhanden. Die Synthese in den mit dem Nano-Plotter aufgetragenen Tropfen ist fehlgeschlagen. Als Ursache kann die angesetzte Reaktionsmischung und die Funktionalisierung der Wafer ausgeschlossen werden, da die Vergleichsprobe zu einem positiven Ergebnis geführt hat. Das spricht für eine Deaktivierung des Katalysators durch Sauerstoff. Die Inertgas-Atmosphäre innerhalb der Nano-Plotter Haube war offensichtlich nicht ausreichend.

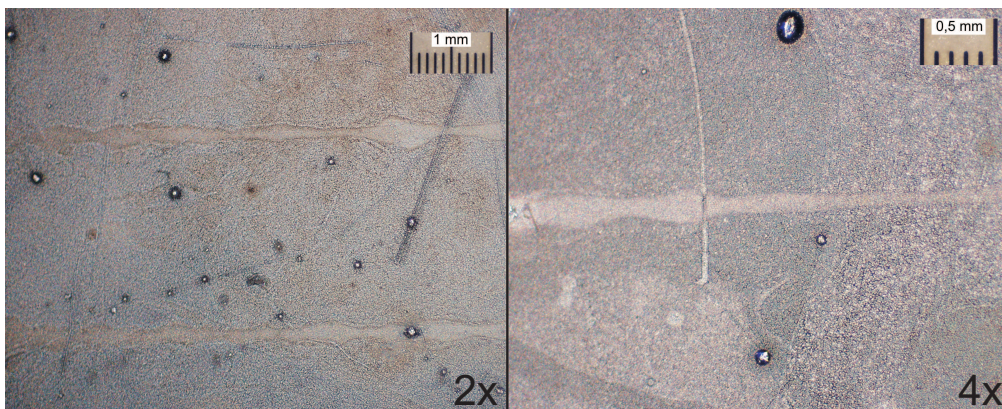
Da die Haube nicht ohne größeren Aufwand abgedichtet werden kann, wurde für weitere Versuche der Argonstrom gezielt auf die Mikrotiterplatte und den Probenhalter gerichtet. Ein Problem ist, dass in der Systemflüssigkeit Sauerstoff gelöst ist. Dies wurde durch ein Polster aus entgastem Wasser zwischen Systemflüssigkeit und Reaktionslösung in der Pipette umgangen. Die Durchführung, wie oben für den ersten Versuch beschrieben, wurde beibehalten. Es wurden drei Tropfenlinien auf einen funktionalisierten Wafer dispensiert. Der gereinigte Wafer wurde mit dem Ellipsometer untersucht und es konnten in dem Bereich, in dem die Oberfläche mit Flüssigkeit bedeckt war, eine Änderung in den ellipsometrischen Winkeln festgestellt werden. In Abbildung 5.9 ist ein Ausschnitt einer Linie zu sehen. Der Kontrast ist auf die unterschiedliche Bedingung für die Auslöschung der Intensität zurückzuführen. Mit dem Modell aus Abbildung 4.4 ausgewertet ergibt sich eine Schichtdicke von  $2 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ .

Da die gemessene Schichtdicke nahe am Auflösungsvermögen der abbildenden Ellip-



**Abb. 5.9.:** Optische Aufnahme der Probe SN-a20 mit dem Ellipsometer; Der dunklere Streifen ist ein Ausschnitt aus einer Linie an Polymerbürsten. Die Schichtdicke beträgt 2 nm.

sometrie ist, wurde das Vorliegen einer PNIPAM-Bürsten-Linie zusätzlich durch die Änderung im Oberflächenpotential charakterisiert. Die Mikroskopieaufnahme 5.10 zeigt einen Ausschnitt des Wafers. Auf den Wafer wurde Wasserdampf kondensiert. Veränderungen der Oberfläche führen zu einem anderen Benetzungsverhalten. Das zeigt sich sowohl an den Staubkörnern und den Kratzern als auch an den PNIPAM-Bürsten auf der Oberfläche. Die Polymerbürsten treten als Linie zum Vorschein. Dies entspricht dem Bereich, der mit Reaktionsflüssigkeit bedeckt war. Die Applikation von Reaktionslösung mit dem Nano-Plotter ist also prinzipiell möglich. Die geringe Schichtdicke lässt auf einen unvollständigen Reaktionsverlauf schließen. Um diesen Misstand zu beheben, wären weitere Optimierungen nötig wie z.B. Abdichten der Haube, größerer Zufluss an Argon, Entfernen des in der Systemflüssigkeit Wasser gelösten Sauerstoffs, nötig. Den zur Verfügung stehenden zeitlichen Rahmen würde dies übersteigen.



**Abb. 5.10.:** Optische Aufnahme der Probe SN-a20 mit dem optischen Mikroskop; Auf den Wafer wurde Wasserdampf aufkondensiert. Die Polymerbürsten auf der Oberfläche zeigen ein anderes Benetzungsverhalten. Daher kondensiert das Wasser in etwas anderer Form auf, was zu einer anderen Streuung des Lichts führt und die Linie aus Polymerbürsten zum Vorschein bringt. Im linken Bild ist die Vergrößerung 2-fach und im rechten Bild 4-fach.

## 6. Zusammenfassung

Ausgehend von den Rahmenbedingungen, die durch den Nano-Plotter und der damit geforderten Entwicklung einer Beschichtungsmethode vorgeben sind, wurde eine Chemie zur Synthese von Polymerbürsten getestet. Mit „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP)-Synthese wurde Poly(N-Isopropylacrylamid) (PNIPAM) in einer Wasser / DMF Mischung kontrolliert hergestellt. Als Katalysator hat sich Kupfer komplexiert mit Tris(2-dimethylaminoethyl)amin ( $\text{Me}_6\text{TREN}$ ) bewährt. Die Reaktionszeiten waren mit rund einer Stunde kurz im Vergleich zu typischen ATRP Synthesen in organischen Lösemitteln. Im besten Fall lag die Polydispersität 1,22 bei einem Molekulargewicht von 11000 g/mol. Mit dem auf der Siliziumoberfläche gebundenem Initiator 3-(2-Bromisobutyryl)propyldimethylsilan waren Polymerbürsten mit unterschiedlichen Schichtdicken von 3 bis 40 nm zugänglich.

Des Weiteren stellte sich die Frage, ob die Polymerbürsten-Synthese auch im Tropfen möglich ist. In allen Fällen, in denen die Reaktionslösung auf einen funktionalisierten Wafer in Tropfenform gegeben wurde, bildeten sich Polymerbürsten.

Für den Nano-Plotter waren sowohl Anpassungen von Hardware als auch Software nötig. Dabei stand die Fragestellung im Vordergrund, wie Mikrocantilever Sensoren mit Linien aus Tropfen bedeckt werden können und wie diese Tropfen über einen längeren Zeitraum stabil gehalten werden können, der für die Synthese im Tropfen ausreichend ist. Es konnte gezeigt werden, dass es mit einer Mikropipette möglich ist, auf einzelne 90  $\mu\text{m}$  breite Cantilever zu dispensieren. Dafür wurde ein entsprechendes Programm geschrieben, welches die in die Software implementierte ADP\_DispenseLine-Funktion benutzt. Durch eine geeignete Befeuchtung der Atmosphäre innerhalb der Haube des Nano-Plotters und durch Absenken der Temperatur der Arbeitsfläche konnten Nanoliter große Tropfen für mehr als 45 min stabil gehalten werden. Die Befeuchtungsapparatur wurde mit Argon betrieben und so konnte gleichzeitig eine Inertgasatmosphäre hergestellt werden.

Mit dieser Vorarbeit wurde Reaktionslösung auf funktionalisierte Siliziumwafer auf-

getropft. Als Ergebnis bildete sich eine sehr dünne Schicht von Polymerbürsten. Die Schichtdicke betrug 2 nm. Weitere Untersuchungen und Optimierungen sind nötig, um zu einer größeren Schichtdicke zu gelangen und zum anderen die Synthese auf Mikrocantilever Sensoren durchzuführen. Abschließend lässt sich sagen, dass die Methode prinzipiell geeignet ist, gezielt Polymerbürsten auf Oberflächen zu synthetisieren. Für zukünftige Arbeiten ist es vorstellbar, das Reaktionsmedium Wasser gegen ionische Flüssigkeiten zu ersetzen, da diese einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzen und damit auch hydrophobe Polymerbürsten zugänglich wären.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. „Tintenstrahl-Druck“ . . . . .	2
2.1. Schema Grafting . . . . .	5
2.2. Allgemeines Reaktionsschema ATRP . . . . .	6
2.3. Beispiel für Initiatoren für die ATRP . . . . .	7
2.4. Kupfer-Komplexe . . . . .	8
2.5. Elektromagnetische Welle . . . . .	10
2.6. Lichtstrahl in einem Multischichtsystems . . . . .	11
2.7. Aufbau des Ellipsometers . . . . .	12
2.8. Fluidiksystem . . . . .	14
2.9. Pipettierzyklus Mikropipetten . . . . .	15
2.10. Stroboskopischer Funktionstest . . . . .	16
2.11. Screenshot NPC16 V2.14 . . . . .	17
2.12. Bedienungsablauf des Nano-Plotters . . . . .	18
3.1. Synthese von Me <sub>6</sub> TREN . . . . .	20
3.2. Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäureallylester . . . . .	22
3.3. Synthese von 3-((2-Bromisobutyryl)propyl)dimethyl-chlorsilan . . . . .	23
3.4. Oberflächenfunktionalisierung von Silizium . . . . .	24
3.5. Modell für funktionalisierte Siliziumoberfläche . . . . .	24
3.6. Liganden für den Übergangsmetallkomplex . . . . .	26
3.7. Synthese von PNIPAM . . . . .	26
4.1. GPC PNIPAM SN-a12 . . . . .	30
4.2. Kinetischer Plot erster Ordnung für unterschiedliche Liganden . . . . .	31
4.3. Synthese von PNIPAM auf Silizium . . . . .	32
4.4. Modell für Ellipsometrie . . . . .	33

4.5. Optische Aufnahme von SN-a14 I . . . . .	33
5.1. Vergleich der Beleuchtung des Videomikroskops . . . . .	36
5.2. Bilderserie des Verdampfungsprozesses von 5 Tropfen . . . . .	38
5.3. Nano-Plotter und Luftbefeuchter . . . . .	39
5.4. Skizze Probenhalter MCS . . . . .	40
5.5. Probenhalter MCS . . . . .	41
5.7. Tropfenlinien auf wassersensitivem Papier . . . . .	43
5.8. PMMA-Film auf einem Cantilever . . . . .	44
5.9. Aufnahme der Polymerbürstenlinie mit Ellipsometrie . . . . .	46
5.10. Aufnahme der Polymerbürstenlinie mit dem Mikroskop . . . . .	47

# Tabellenverzeichnis

2.1. Polydispersitäten für Polymerisationsmechanismen . . . . .	9
3.1. Schichtdicken von funktionalisierten Silizium-Wafern . . . . .	25
4.1. Synthese von Poly(N-Isopropyl acrylamid) . . . . .	29
4.2. Molekulargewichte von Poly(N-Isopropyl acrylamid) . . . . .	30
4.3. Proben an Poly(N-Isopropyl acrylamid) auf Silizium . . . . .	32
5.1. Auflistung der Lebensdauer für fünf dispensierte Tropfen . . . . .	39
B.1. Eine Auswahl an Funktionen der Programmiersprache . . . . .	61

# Literaturverzeichnis

- [1] Advincula, R. C. H., *Polymer brushes*; Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [2] Zhao, B. und Brittain, W. J., *Progress in Polymer Science* **2000**, 25(5), 677–710, Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules.
- [3] Edmondson, S., Osborne, V. L., und Huck, W. T. S., *Chemical Society Reviews* **2004**, 33(1), 14–22, Polymer brushes via surface-initiated polymerizations.
- [4] Husseman, M., Malmstrom, E. E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D. G., Hedrick, J. L., Mansky, P., Huang, E., Russell, T. P., und Hawker, C. J., *Macromolecules* **1999**, 32(5), 1424–1431, Controlled synthesis of polymer brushes by Living free radical polymerization techniques.
- [5] Lang, H. P., Hegner, M., und Gerber, C., *Materials Today* **2005**, 8(4), 30–36, Cantilever array sensors.
- [6] Battiston, F. M., Ramseyer, J. P., Lang, H. P., Baller, M. K., Gerber, C., Gimzewski, J. K., Meyer, E., und Guntherodt, H. J., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, 77(1-2), 122–131, A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout.
- [7] Bumbu, G. G., Kircher, G., Wolkenhauer, M., Berger, R., und Gutmann, J. S., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205(13), 1713–1720, Synthesis and characterization of polymer brushes on micromechanical cantilevers.
- [8] Bietsch, A., Zhang, J. Y., Hegner, M., Lang, H. P., und Gerber, C., *Nanotechnology* **2004**, 15(8), 873–880, Rapid functionalization of cantilever array sensors by inkjet printing.

- [9] Plotner, M., Wegener, T., Richter, S., Howitz, S., und Fischer, W. J., *Synthetic Metals* **2004**, *147*(1-3), 299–303, Investigation of ink-jet printing of poly-3-octylthiophene for organic field-effect transistors from different solutions.
- [10] Heskins, M., G. J. E., *J. Macromol. Sci. Chem. A2* **1968**, pages 1441–1455.
- [11] Okada, Y. und Tanaka, F., *Macromolecules* **2005**, *38*(10), 4465–4471, Cooperative hydration, chain collapse, and flat LCST behavior in aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions.
- [12] Pyun, J., Kowalewski, T., und Matyjaszewski, K., *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24*(18), 1043–1059, Synthesis of polymer brushes using atom transfer radical polymerization.
- [13] Webster, O. W., *Science* **1991**, *251*(4996), 887–893, Living Polymerization Methods.
- [14] Szwarc, M., *Nature* **1956**, *178*(4543), 1168–1169, Living Polymers.
- [15] Shipp, D. A., *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews* **2005**, *C45*(2), 171–194, Living radical polymerization: Controlling molecular size and chemical functionality in vinyl polymers.
- [16] Hawker, C. J., Bosman, A. W., und Harth, E., *Chemical Reviews* **2001**, *101*(12), 3661–3688, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations.
- [17] Moad, G., Chiefari, J., Chong, Y. K., Krstina, J., Mayadunne, R. T. A., Postma, A., Rizzardo, E., und Thang, S. H., *Polymer International* **2000**, *49*(9), 993–1001, Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT).
- [18] Matyjaszewski, K. und Xia, J. H., *Chemical Reviews* **2001**, *101*(9), 2921–2990, Atom transfer radical polymerization.
- [19] Kamigaito, M., Ando, T., und Sawamoto, M., *Chemical Reviews* **2001**, *101*(12), 3689–3745, Metal-catalyzed living radical polymerization.
- [20] Elias, H.-G., *Makromoleküle Band1; Vol. 1; Wiley-VCH, Weinheim, 1999.*

- [21] Mori, Sadao; LinkBarth, H. G., *Size exclusion chromatography*; Springer, Berlin, 1999.
- [22] Hunt, B. J., Eds., *Size exclusion chromatography*; Blackie, Glasgow; London, 1989.
- [23] Azzam, R. M. A. ; Bashara, N. M., *Ellipsometry and polarized light*; North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [24] Tompkins, H., *A users guide to Ellipsometry*; Academic Press, Boston, 1993.
- [25] Wolkenhauer, M.; Advanced practical course: Physics and chemistry of interfaces: Ellipsometry, **2003**.
- [26] Wolkenhauer, M.; *Durchdringungs- und Adsorptionsverhalten von Stern-Polymeren*; Phd, **2002**.
- [27] *Benutzerhandbuch Nano-Plotter 2.0/ Software NPC16*; Gesellschaft für Silizium-Mikrosysteme mbH, 2004.
- [28] [www.gesim.de](http://www.gesim.de).
- [29] Ciampoli, M und Nardi, N., *Inorganic Chemistry* **1966**, 5(1), 41, 5-Coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt Nickel and Copper with Tris(2-Dimethylaminoethyl)Amine.
- [30] Giumanini, A. G., Chiavari, G., und Scarponi, F. L., *Analytical Chemistry* **1976**, 48(3), 484–489, N-Permethylation of Polyamines for Gas-Chromatographic and Mass-Spectrometric Analyses.
- [31] Becker, H. G. e., *Organikum*; Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [32] Fischmann, A. J., Warden, A. C., Black, J., und Spiccia, L., *Inorganic Chemistry* **2004**, 43(21), 6568–6578, Synthesis, characterization, and structures of copper(II)-thiosulfate complexes incorporating tripodal tetraamine ligands.
- [33] Tsarevsky, N. V., Pintauer, T., und Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2004**, 37(26), 9768–9778, Deactivation efficiency and degree of control over polymerization in ATRP in protic solvents.

- [34] Keller, R. N. und Wycoff, H. D., *Inorganic Syntheses* **1946**, 2, 1–4, Copper(I) Chloride.
- [35] Ramakrishnan, A., Dhamodharan, R., und Ruhe, J., *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23(10-11), 612–616, Controlled growth of PMMA brushes on silicon surfaces at room temperature.
- [36] Masci, G., Giacomelli, L., und Crescenzi, V., *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25(4), 559–564, Atom transfer radical polymerization of N-isopropylacrylamide.
- [37] Cao, Z., Liu, W., Gao, P., Yao, K., Li, H., und Wang, G., *Polymer* **2005**, 46(14), 5268–5277, Toward an understanding of thermoresponsive transition behavior of hydrophobically modified N-isopropylacrylamide copolymer solution.
- [38] Deshmukh, M. V., Vaidya, A. A., Kulkarni, M. G., Rajamohanam, P. R., und Ganapathy, S., *Polymer* **2000**, 41(22), 7951–7960, LCST in poly(N-isopropylacrylamide) copolymers: high resolution proton NMR investigations.
- [39] Zeng, F., Tong, Z., und Feng, H., *Polymer* **1997**, 38(22), 5539–5544, N.m.r. investigation of phase separation in poly(N-isopropyl acrylamide)/water solutions.
- [40] Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L., und Matyjaszewski, K., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1998**, 36(9), 1417–1424, Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate.
- [41] Zeng, F. Q., Shen, Y. Q., Zhu, S. P., und Pelton, R., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2000**, 38(20), 3821–3827, Rapid communication - Atom transfer radical polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate in aqueous media.
- [42] Ashford, E. J., Naldi, V., O'Dell, R., Billingham, N. C., und Armes, S. P., *Chemical Communications* **1999**, (14), 1285–1286, First example of the atom transfer radical polymerisation of an acidic monomer: direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media.

- [43] Wang, X. S., Jackson, R. A., und Armes, S. P., *Macromolecules* **2000**, 33(2), 255–257, Facile synthesis of acidic copolymers via atom transfer radical polymerization in aqueous media at ambient temperature.
- [44] Robinson, K. L., Khan, M. A., Banez, M. V. D., Wang, X. S., und Armes, S. P., *Macromolecules* **2001**, 34(10), 3155–3158, Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature.
- [45] Fujishige, S., Kubota, K., und Ando, I., *Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93(8), 3311–3313, Phase-Transition of Aqueous-Solutions of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(N-Isopropylmethacrylamide).
- [46] Jones, D. M., Smith, J. R., Huck, W. T. S., und Alexander, C., *Advanced Materials* **2002**, 14(16), 1130–1134, Variable adhesion of micropatterned thermoresponsive polymer brushes: AFM investigations of poly (N-isopropylacrylamide) brushes prepared by surface-initiated polymerizations.
- [47] Rademacher, J. T., Baum, R., Pallack, M. E., Brittain, W. J., und Simonsick, W. J., *Macromolecules* **2000**, 33(2), 284–288, Atom transfer radical polymerization of N,N-dimethylacrylamide.
- [48] Wang, X. S. und Armes, S. P., *Macromolecules* **2000**, 33(18), 6640–6647, Facile atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature.
- [49] Farhan, T. und Huck, W. T. S., *European Polymer Journal* **2004**, 40(8), 1599–1604, Synthesis of patterned polymer brushes from flexible polymeric films.
- [50] Bontempo, D., Tirelli, N., Masci, G., Crescenzi, V., und Hubbell, J. A., *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23(7), 418–422, Thick coating and functionalization of organic surfaces via ATRP in water.
- [51] Peppas, N. A.; Poly(n-isopropyl acrylamide); In Mark, J., Eds., *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [52] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, M. K., *Physics and Chemistry of Interfaces*; WILEY-VCH, Weinheim, 2003.

- [53] O'Brien, F. E. M., *Journal of Scientific Instruments and of Physics in Industry* **1948**, 25(3), 73–76, The Control of Humidity by Saturated Salt Solutions.

# A. Abkürzungen

ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
Bpy	2,2'-Bipyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
ECP	2-Chlorpropionsäureethylester
EiBBr	2-Brom-2-methylpropionsäureethylester
F	Frequenz
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMTETA	Hexamethyltriethylenetetramin
LCST	Lower Critical Solution Temperature
m	Multipllett
MCS	Mikrocantilever Sensor
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-dimethylaminoethyl)amin
MeOH	Methanol
NIPAM	N-Isopropylacrylamid
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PMEDTA	N,N',N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(Methylmethacrylat)
PNIPAM	Poly(N-Isopropylacrylamid)
PW	Pulsweite
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Processes
s	Singulett
TREN	2,2',2''-Triaminoethylamin
U	Spannung
WSP	wassersensitives Papier

# B. Ergänzendes Material Nano-Plotter

## B.1. Programmierung Nano-Plotter

### B.1.1. Programm Funktionen

In Tabelle B.1 werden einige benutzte Funktionen der Nano-Plotter Skriptsprache mit kurzer Erklärung aufgezeigt.

### B.1.2. Programm: Pipette mit Probe laden

```
/** Positioniert Pipette ueber Well row/col nach User-Eingabe und
zieht ein vom User angegebenes Volumen auf.
**/

program Nano_Plotter;

var z, objZ, S_Vol, airVol: real; var Wrow, Wcol, Tip: integer;

begin
  Tip := 1;
  Wrow := 1;
  Wcol := 1;
  S_Vol := 5;
  airVol := 0;

  //Eingabe Parameter
  Window( "Parameters for Sample-Uptake", "Tip", Tip, "Row", Wrow, "col",
         Wcol, "Sample-Volume", S_Vol, "Airgap:", airVol);

  //Einlesen z-Wert
  objZ := GetZ( object=0);

  //Well anfahren und Probe aufziehen
  PositionToObject( tip=Tip, object=0, row=Wrow, column=Wcol );
```

**Tabelle B.1.:** Eine Auswahl an Funktionen der Programmiersprache

PositionAbsoluteXY:	Positionierung einer bestimmten Pipette nach absoluten XY-Koordinaten
PositionAbsoluteZ:	Plotterkopf auf Z-Position fahren
PipetteDispense:	Eine bestimmte Mikropipette dispensiert n Tropfen.
GetFirstObject:	Es wird der Id des ersten Objekts auf der Workplate ausgelesen.
GetRows:	Die Reihen eines Row/Col Tropfen-Layouts eines Objekts werden ausgelesen.
GetColumns:	Die Spalten eines Row/Col Tropfen-Layouts eines Objekts werden ausgelesen.
Message:	Ein Fenster wird geöffnet, das beliebige Informationen ausgibt.
Window:	Ein Fenster wird geöffnet, das beliebige Eingabefelder enthält.
ShowGrabWindow:	Öffnet das Framegrabber Fenster des Videomikroskops.
Grab:	Ein Standbild wird im Speicher abgelegt.
ADP_DispenseLine:	Es wird kontinuierlich dispensiert, während die Mikropipette von einem Anfangs- zu einem Endpunkt gefahren wird.

```
PositionAbsoluteZ( z=objZ-10);

//Airgap
  DiluterSetValvePipette();
  DiluterLoad          ( 1, airVol, 2.0 );

//Aufziehen des Probenvolumens
PositionAbsoluteZ( z=objZ, 3.0 );

DiluterSetValvePipette( tip_list=[] );

DiluterLoad          ( 1, S_Vol, 2.0 );
  TimerDelay          ( 0.1 );
  PositionAbsoluteZ   ( objZ-10, 3.0 );
  PositionAbsoluteZ   ( 0.0 );

PipetteDry( dryTime=0.1);
end.
```

### B.1.3. Programm: „Linien“ zwischen zwei Spalten dispensieren

```
program ADP_Line_ColRow;

#include "../Lib/WashSampleCheck_Normal.inc"
var kindTarget,
kindTarget_group, targetId, id, trows, tcols, i, j, dispspeed,
    tblockrows, tblockcols, m, n, sampledTips, numRepeat, w: integer;
var x1, y1, x0, y0;

begin
  //-----
  // Usage:
  // Draw a line between adjacent odd and even columns
  // of a row/col layout
  // That is between col 1 and 2
  //           betwenn col 3 and 4
  //           betwenn col 5 and 6
  //           etc.
  // Addition: Program spots on all Target of a Target-Group
  //           and on all Blocks on a Target
  //-----

PositionAbsoluteZ( z=0.0 );
```

```
//zuerst Parameter auf Default setzen
ADP_SetPara( 0, 0 ); //set defaults

//Set the dispensespeed for ADP-Funktion
dispspeed := 10;

// First we find a target with the name "Slide"
kindTarget_group := 2; kindTarget := 3;
targetId := -1;

id := GetFirstObject(); while id >= 0 do /**/
begin
  if GetKind( object=id ) = kindTarget then
  begin
    if ToLower(Substring(GetName(id), 0,6 )) = "slide_" then
    begin
      targetId := id;
      Writeln( id);

      //Get rows and cols of the blocks on the identified target
      tblockrows := GetBlockRows( object=targetId);
      tblockcols := GetBlockColumns( object=targetId);

      //Get rows and cols of the blockxy on the identified target
      trows := GetRows(targetId);
      tcols := GetColumns(targetId);

      for m:=1 to (tblockrows) step 1 do
      begin
        /**/;
        for n:=1 to (tblockcols) step 1 do
        begin
          for j:=1 to (trows) step 1 do
          begin
            for i:=1 to (tcols) step 2 do
            begin
              x0 := GetX( targetId, column=i, blockRow=m, blockCol=n );
              y0 := GetY( targetId, row=j, blockRow=m, blockCol=n );

              //Startposition in z
              PositionAbsoluteZ( z=0.0);

              //Sample-Uptake aus row=j and col=1, Strobo-Check
              sampledTips = WashSampleCheck( posTip=1,
```

```
        sampleTips=1,
        mtp=0,
        row=j,
        col=2,
        zSample=GetZ(0),
        zSlowUp=GetZ(0)-10,
        sampleVolume = 2,
        sampleFlow = 1,
        sampleDelay = 2,
        washTime = 9,
        wash = true,
        bStrobUse = false,
        strobDelay = 0.5
    );

if ( (i+1) <= (tcols) ) then
begin
    /**/;
    x1 := GetX( targetId, column=(i+1),blockRow=m,blockCol=n);
    y1 := GetY( targetId, row=j, blockRow=m, blockCol=n );

    //Wiederholung f\"{u}r einzelne Bl\"{o}cke
    if (m == 1) then
        numRepeat := 1
    else if (m == 2) then
        numRepeat := 2
    else
        numRepeat := 5;
    for w:=1 to (numRepeat) do
        begin
            //Startposition in XY
            PositionAbsoluteXY( tip=1, x=x0, y=y0 );

            //Startposition in z
            PositionAbsoluteZ( z=GetZ(targetId)-0.4);
            ADP_DispenseLine( refTip=1, tipList=[], x0=x0, y0=y0,
                x1=x1, y1=y1, speed=dispspeed);

            while ADP_GetState() <> 0 do;
            //Pipette wieder auf 0 fahren
            PositionAbsoluteZ( z=0.0 );

            if (w < (numRepeat)) then
                TimerDelay( t=2);
```

```
        end;
    end;
end;
end;
end;
end;
end;
end;
end;

id:= GetNextObject();
end;
end.
```

#### B.1.4. Programm: „Linien“ zwischen zwei „Points“ dispensieren

```
/**/-----
// Usage:
//
// Draw a line between two points which are defined
// by manual spot layout
//
//-----/**/

program ADP_Line_Points;

var xy0, xy1:tPoint; var kindTarget, kindTarget_group, targetId, id,
trows, tcols, i, j, dispspeed: integer; var x1, y1, x0, y0 :real;

begin

PositionAbsoluteZ( z=0.0 );

// Set value for Speed of dispensing with ADP_Function
dispspeed := 10;

// First we find a target with the name "slide"

kindTarget_group := 2;
kindTarget := 3;
targetId := -1;

id := GetFirstObject();
while id >= 0 do /**/
begin
```

```
if GetKind( object=id) = kindTarget then
begin
  if ToLower(Substring(GetName(id), 0,6 )) = "slide_" then
    begin
      targetId := id;
      Writeln( "ID = ", id);

      // x0/y0 aus Point-Layout!
      xy0 := GetPoint( object=targetId, index=1);

      //Startposition in z
      PositionAbsoluteZ( z=0.0);
      PositionAbsoluteXY( tip=1, x=xy0.x, y=xy0.y );

      // x0/y0 aus Point-Layout!
      xy1 := GetPoint( object=targetId, index=2);

      //Startposition in z
      PositionAbsoluteZ( z=GetZ(targetId)-0.25);

      ADP_DispendLine( refTip=1, tipList=[], x0=xy0.x,
      y0=xy0.y, x1=xy1.x, y1=xy1.y, speed=dispspeed);
      Writeln("Ausgelesene Punkte");
      Writeln("Punkt1 =", xy0.x," ", xy0.y);
      Writeln("Punkt2 =", xy1.x," ", xy1.y);

      while ADP_GetState() <> 0 do;

      //Pipette wieder auf 0 fahren
      PositionAbsoluteZ( z=0.0 );

      //Camera to x0,y0, Turn on Grabberwindow
      PositionAbsoluteXY( tip=-1, x=xy0.x, y=xy0.y );
      SetLiveVideo( on=true);
      ShowGrabWindow();
      // break;
    end;
  end
  id := GetNextObject();
end;
end.
```

### B.1.5. Programm: Tropfenlebensdauer

```
program test_droplet;

var kindTarget, kindTarget_group, targetId, id, i, j, Ndroplets,
nPic, nPicMax: integer; var targetX, targetY, targetZ, Z_Disp,
DispHeight, zeitInt: real; var picname, zeit: string;

begin
  //-----
  // Usage:
  //
  // Dispense n Droplets on x,y and move camera to x,y
  //
  // Achtung: Auf richtiges Workplate achten!
  //          Target: Slide01_01
  //          mit Column/Row-Layout
  //          Z-Wert mit Sensor bestimmen
  //-----

  PositionAbsoluteZ( z=0.0 );

  //Set the distance pipette to target for dispensing
  DispHeight := 0.5; //in mm

  //Anzahl Bilder
  nPicMax := 10;

  //Open window to get # of droplets, # of pictures, time period
  Window( "Parameters", "Number of droplets", Ndroplets, "Anzahl
  Bilder", nPicMax, "Zeitintervall", zeitInt); Writeln( "Droplets: ",
  Ndroplets);

  // First we find a target with the name "Slide"

  kindTarget_group := 2;
  kindTarget := 3;
  targetId := -1;

  id := GetFirstObject();
  while id >= 0 do /**/
    begin
```

```
if GetKind( object=id) = kindTarget then
begin
  if ToLower(Substring(GetName(id), 0,6 )) = "slide_" then
  begin
    targetId := id;
    Writeln( "TargetId: ", id);
    //Get xyz-Position of Slide01_01 Position of Col/Row: 1/1
    targetX := GetX( object=targetId, column=1 );
    targetY := GetY( object=targetId, row=1 );
    targetZ := GetZ( object=targetId);
    Writeln( "X: ", targetX, "Y: ", targetY, "Z: ", targetZ);

    //Move Pipette to Col/Row 1/1 of Target
    PositionAbsoluteZ( z=0 );
    PositionAbsoluteXY( tip=1, x=targetX,
                        y=targetY, speed=200 );

    //Move Pipette to Z-Value for dispensing
    Z_Displacement = targetZ - DispHeight;
    PositionAbsoluteZ( z=Z_Displacement );

    //Dispense n Droplets
    PipetteDispense( tip_list=[1], droplets=Ndroplets );

    //Pipette to Z = 0
    PositionAbsoluteZ( z=0 );

    //Move Camera to XY and Grab + Save pictures
    PositionAbsoluteXY( tip=-1, x=targetX,
                       y=targetY, speed=400 );
    SetVideoSource( source=8);
    ShowGrabWindow();

    zeit := Time();
    nPic:=0;

    for nPic:=0 to nPicMax do
    begin
      Grab( finderId=0);
      Grab( finderId=2);

      //Abspeicherung mit richtigem Filenamen
      picname := StringOf( "C:\\Dokumente und Einstellungen\\
        Nano-Plotter\\Eigene Dateien\\Eigene Bilder
```

```
        \\Tropfenlebensdauer\\droplet_at_", nPic ,".bmp");
SaveBitmap( filename=picname, bUseFileDialog=false );
Writeln( picname);
Writeln( zeit);
TimerDelay( t=zeitInt, wait=1);
zeit := Time();
SetLiveVideo( on=true);
    end;
    HideGrabWindow();
end;
end;
id := GetNextObject();
end;
end.
```

1