

**Oberflächenmodifizierungen  
von Siliciumoxid und Poly(ethylen-*stat*-norbornen)  
durch Blockcopolymere und  
an Plasmaschichten gebundene Homopolymere**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
**„Doktor der Naturwissenschaften“**  
am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz  
(D 77)

vorgelegt von Diplom-Chemiker

**Torsten Stöhr**

geboren am 11.11.71 in Mainz

Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.00

Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. J. Rühle in der Zeit von 05/97 bis 01/00 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) und am IBM Almaden Research Center (San Jose, USA) angefertigt.

Für Marcella.

## Inhalt

1 Allgemeine Einführung und Problemstellung.....	1
2 Oberflächenanalytische Methoden.....	7
2.1 Infrarotspektroskopie .....	7
2.2 Kontaktwinkelmessungen.....	7
2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	8
2.4 Oberflächenplasmonenspektroskopie .....	10
2.5 Ellipsometrie .....	14
2.6 Röntgenreflektometrie .....	17
2.7 Semiadiabatische Adsorptionskalorimetrie .....	20
2.8 Rasterkraftmikroskopie.....	23
2.9 Oberflächenkraftapparat .....	24
2.10 Tribologie.....	27
3 Siliciumoxidoberfläche .....	29
3.1 Oberflächenpolymerisation initiiert durch adsorbierten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator .	29
3.1.1 Einführung .....	29
3.1.2 Synthese des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators .....	33
3.1.3 Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators.....	39
3.1.4 Radikalische <i>in-situ</i> Oberflächenpolymerisation.....	49
3.1.5 Oberflächeneigenschaften.....	64
3.1.6 Photolithographie .....	70
3.1.6.1 Topologische Strukturierung.....	70
3.1.6.2 Chemische Strukturierung .....	76
3.1.7 Zusammenfassung.....	84

3.2 Oberflächenpolymerisation auf plasmapolymersiertem Allylamin .....	86
3.2.1 Einführung .....	86
3.2.2 Exkurs: Plasmamodifizierung .....	89
3.2.3 Plasmapolymertes Allylamin .....	92
3.2.4 Radikalische <i>in-situ</i> Oberflächenpolymerisation.....	97
3.2.5 Zusammenfassung.....	112
4 Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)-Oberfläche.....	113
4.1 Charakterisierung des zu modifizierenden Spritzensystems.....	113
4.1.1 Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen) .....	113
4.1.2 Abschätzung der Kräfte zwischen Zylinder und Halogenbutylgummistempel.....	115
4.1.3 Exkurs: Oberflächenkräfte und ungeschmierte Reibung.....	121
4.1.4 Ermittlung der Reibungseigenschaften der gegebenen Partner .....	127
4.1.5 Zusammenfassung.....	134
4.2 Stand der Technik .....	135
4.2.1 Beschichtung mit freien Ölen.....	135
4.2.2 Oberflächenmodifizierungsreaktionen.....	136
4.2.3 Nichtölige Beschichtungen.....	137
4.2.4 Verwendung von Spezialmaterialien.....	137
4.2.5 Zusammenfassung.....	137
4.3 Interdiffusion von Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan) .....	139
4.3.1 Einführung .....	139
4.3.2 Synthese von Poly(isopren)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan) und Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan) .....	142
4.3.3 Thermische Interdiffusion .....	153
4.3.4 Zusammenfassung.....	160

4.4 Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid.....	161
4.4.1 Einführung .....	161
4.4.2 Plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid.....	164
4.4.3 Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid .....	175
4.4.4 Exkurs: Reibung unter Einsatz von Schmiermitteln.....	188
4.4.5 Kombinierte Anwendung auf Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen).....	190
4.4.6 Zusammenfassung.....	203
5 Experimentelles.....	205
5.1 Siliciumoxidoberfläche .....	205
5.1.1 Materialien.....	205
5.1.2 Synthesen.....	206
5.1.2.1 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid).....	206
5.1.2.2 Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator.....	207
5.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	208
5.1.4 Bulkcharakterisierung.....	211
5.1.5 Oberflächencharakterisierung .....	213
5.2 Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)-Oberfläche.....	217
5.2.1 Materialien .....	217
5.2.2 Synthesen.....	220
5.2.2.1 Poly(isopren)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan) .....	220
5.2.2.2 Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan) .....	222
5.2.2.3 4-Allyloxybenzophenon .....	224
5.2.2.4 4-(3'-Chlordimethylsilyl)-propyloxybenzophenon.....	224
5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	225
5.2.4 Bulkcharakterisierung.....	228

5.2.5 Oberflächencharakterisierung .....	230
6 Allgemeine Zusammenfassung .....	233
7 Literatur .....	234

## Verwendete Abkürzungen

#	Nummer
$^1\text{H}$	Proton
<b>A</b>	
A	Analysatorwinkel; Kontaktfläche; Extinktion ( <i>absorbance</i> )
$A_0$	anfängliche Kontaktfläche
Abb.	Abbildung
$A_{\text{CBG1}}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung von Chlorbutylgummi 1 mit sich selbst in Luft
$A_{\text{CBG1,PDMS}}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung zwischen Chlorbutylgummi 1 und Poly(dimethylsiloxan) in Luft
$A_{\text{CBG1,PEN}}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung zwischen Chlorbutylgummi 1 und Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen) in Luft
$A_{\text{CBG1,SiOx}}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung zwischen Chlorbutylgummi 1 und plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid in Luft
AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <i>atomic force microscopy</i> )
$A_g$	geometrische Kontaktfläche
AIBN	4,4'-Azobis(isobutyronitril)
$A_i$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung von Stoff i mit sich selbst in Luft oder Vakuum
$A_{ij}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung zwischen den Stoffen i und j in Luft oder Vakuum
$A_{ikj}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung zwischen den Stoffen i und j im Medium k
$A_{\text{PDMS}}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung von Poly(dimethylsiloxan) mit sich selbst in Luft; poly(dimethylsiloxan)spezifischer Parameter
$A_{\text{PEN}}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung von Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen) mit sich selbst in Luft
$A_{\text{SiOx}}$	Hamaker-Konstante der Wechselwirkung von plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid mit sich selbst in Luft
$A_{\text{spez,SiOx}}$	spezifische Oberfläche des Kieselgel
$A_w$	wahre Kontaktfläche
$A_{w,\text{max}}$	maximale wahre Kontaktfläche
$A_{w,\text{min}}$	minimale wahre Kontaktfläche
a	Mark-Houwink-Parameter

**B**

$B_{\text{PDMS}}$  poly(dimethylsiloxan)spezifischer Parameter

$b_i$  Lippenbreite mit  $i = 1, 2, 3, 4$

**C**

$\text{CDCl}_3$  deuteriertes Chloroform

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Dichlormethan

$C_p$  Wärmekapazität bei konstantem Druck

$C_{p,n}$  Wärmekapazität bei konstantem Druck nach der Messung

$C_{p,v}$  Wärmekapazität bei konstantem Druck vor der Messung

CW kontinuierliche Welle (*continuous wave*)

$c$  Vakuumlichtgeschwindigkeit

$c_{\text{ØWE}}$  Konzentration der durchschnittlichen Wiederholungseinheit

$c_{\text{aPDMS}}$  Oberflächenkonzentration des adsorbierten Poly(dimethylsiloxan)

$c_{\text{aPDMS,max}}$  maximale Oberflächenkonzentration des adsorbierten Poly(dimethylsiloxan)

$c_{\text{DMS}}$  Konzentration der Dimethylsiloxanwiederholungseinheiten

$c_{\text{fPDMS}}$  Oberflächenkonzentration des freien Poly(dimethylsiloxan)

$c_{\text{fPDMS,0}}$  anfängliche Oberflächenkonzentration des freien Poly(dimethylsiloxan)

$c_{\text{IP}}$  Konzentration der Isoprenwiederholungseinheiten

$c_{\text{OH}}$  Oberflächenkonzentration der Silanolfunktionalitäten

$c_{\text{OH,0}}$  anfängliche Oberflächenkonzentration der Silanolfunktionalitäten

$c_{\text{PETP}}$  Konzentration des Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)

$c_{\text{St}}$  Zentistokes (*centistokes*), wobei  $1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

**D**

D Abstand; Polydispersität

$D_0$  durch Mikrometerschrauben eingestellter Abstand

$D_{\text{min}}$  minimaler Abstand

$D_{\text{nach}}$  Abstand nach Abreißen

$D_{\text{PAMA}}$  Polydispersität des Poly(*n*-alkylmethacrylat)

$D_{\text{PCLD}}$  Polydispersität des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol

$D_{\text{PCLM}}$  Polydispersität des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators

$D_{\text{PDMS}}$  Polydispersität des Poly(dimethylsiloxan)

$D_{\text{PEN}}$  Polydispersität des Poly(ethylen-*stat*-norbornen)

$D_{PEP-PDMS}$	Polydispersität des Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan)
$D_{PIP}$	Polydispersität des Poly(isopren)
$D_{PIP-PDMS}$	Polydispersität des Poly(isopren)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan)
$D_{PS}$	Polydispersität des Poly(styrol)
DSC	Differentialkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
DUV	tiefes Ultraviolett ( <i>deep ultraviolet</i> )
$D_{vor}$	Abstand vor Abreißen
d	Schichtdicke; Dicke; Dublett; Abstand
$d_0$	nullte Lösung für die Schichtdicke; anfängliche Dicke
$d_{Anker-Boje}$	Schichtdicke an Anker-Boje-Diblockcopolymer
$d_F$	Auslenkung der Feder
$d_{F,A}$	Auslenkung der Feder im Moment des Abreißens
$d_i$	Schichtdicke i
$d_p$	durch Piezoelement eingestellter Abstand
$d_{PAMA}$	Schichtdicke an Poly( <i>n</i> -alkylmethacrylat)-Block
$d_{PAS}$	Schichtdicke an Poly(acrylsäure)-Block
$d_{PBA}$	Schichtdicke an Poly( <i>tert</i> -butylacrylat)-Block
$d_{PBMA}$	Schichtdicke an Poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)-Block
$d_{PCL-PBMA}$	Schichtdicke an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)- <i>block</i> -poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)
$d_{PCL-PLMA}$	Schichtdicke an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)- <i>block</i> -poly(laurylmethacrylat)
$d_{PCLM}$	Schichtdicke an adsorbiertem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator
$d_{PDMS}$	Schichtdicke an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan)
$d_{PDMS,max}$	maximale Schichtdicke an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan)
$d_{PEN}$	Schichtdicke an aufgeschleudertem Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)
$d_{PHMA}$	Schichtdicke an Poly(hexylmethacrylat)-Block
$d_{PLMA}$	Schichtdicke an Poly(laurylmethacrylat)-Block
$d_{PMMA}$	Schichtdicke an Poly(methylmethacrylat)-Block; Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat)
$d_{PMMA,Azo}$	Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) unter Azoinitiation
$d_{PMMA,Azo+PP}$	Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) unter Azo- und Postplasmaintitiation
$d_{PMMA,PP}$	Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) unter Postplasmaintitiation
$d_{PPAA}$	Schichtdicke an plasmapolymerisiertem Allylamin

$d_{PS}$	Schichtdicke an verankertem Poly(styrol); Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(styrol)
$d_{PSMA}$	Schichtdicke an Poly(stearylmethacrylat)-Block
$d_P$	periodischer Anteil der Schichtdicke
$d_S$	Stopfendurchmesser
$d_{SiO_x}$	Schichtdicke an plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid
$d_Z$	Zylinderinnendurchmesser
$\Delta$	Delta
$\Delta d$	Schichtdickenveränderung
$\Delta d_{rms}$	Rauhigkeit = Standardabweichung ( <i>root mean square</i> ) der Schichtdicke
$\Delta H$	Wärmetönung
$\Delta H_{LA}$	Lösungsadsorptionseenthalpie
$\Delta H_{LA,mol}$	molare Lösungsadsorptionseenthalpie
$\Delta H_{SA}$	Schmelzadsorptionseenthalpie
$\Delta H_{SA,mol}$	molare Schmelzadsorptionseenthalpie
$\Delta H_{V,spez}$	spezifische Verdünnungseenthalpie
$\Delta H_{Z,mol}$	molare Zerfallseenthalpie
$\Delta k_{OP,S}$	Verschiebung des Wellenvektorbetrages der Oberflächenplasmonen durch S
$\Delta m$	Massenveränderung
$\Delta \vartheta$	Temperatursprung
$\Delta \vartheta_{E,n}$	Eichtemperatursprung nach der Messung
$\Delta \vartheta_{E,v}$	Eichtemperatursprung vor der Messung
$\Delta \theta$	Winkeldifferenz
$\Delta \theta_R$	Resonanzwinkelverschiebung
$\delta$	Hilfsgröße; chemische Verschiebung; Deformationsschwingung
$\delta_e$	Phasenverschiebung zwischen parallelem und senkrechtem Feldvektor des einfallenden Strahles
$\delta_r$	Phasenverschiebung zwischen parallelem und senkrechtem Feldvektor des reflektierten Strahles
<b>E</b>	
E	Wechselwirkungsenergie
$E_{A,mol}$	molare Aktivierungsenergie
$E_B$	Bindungsenergie
$E_E$	Equivalentenergie

$E_{ikj}$	Wechselwirkungsenergie zwischen zwei planaren Oberflächen der Stoffe i und j im Medium k
$E_{kin}$	kinetische Energie
ESCA	Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse ( <i>electron spectroscopy for chemical analysis</i> )
ESR	Elektronenspinresonanz
$\epsilon_i$	Dielektrizitätskonstante der Substanz i
$\tilde{\epsilon}_M$	komplexe Dielektrizitätskonstante des Metalles
$\epsilon'_M$	Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante des Metalles
$\epsilon''_M$	Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante des Metalles
<b>F</b>	
F	Kraft
$F_A$	Abreißkraft
$F_N$	Normalkraft
$F_{N,k}$	kritische Normalkraft
$F_R$	Reibungskraft
$F_{R,d}$	dynamische Reibungskraft
$F_{R,d,max}$	maximale dynamische Reibungskraft
$F_{R,d,min}$	minimale dynamische Reibungskraft
$F_{R,s}$	statische Reibungskraft
$F_{R,s,max}$	maximale statische Reibungskraft
$F_{R,s,min}$	minimale statische Reibungskraft
$f_{Azo}$	Anteil der Schichtdicke unter Azoinitiierung
$f_{C1s}$	Sensitivitätsfaktor für 1s-Elektronen des Kohlenstoff
$f_{ES}$	Sensitivitätsfaktor für Elektronen aus Schale S des Elementes E
$f_{N1s}$	Sensitivitätsfaktor für 1s-Elektronen des Stickstoff
$f_{O1s}$	Sensitivitätsfaktor für 1s-Elektronen des Sauerstoff
$f_{PAMA}$	Radikalausbeutefaktor der Poly( <i>n</i> -alkylmethacrylat)-Polymerisation
$f_{PBMA}$	Radikalausbeutefaktor der Poly(butylmethacrylat)-Polymerisation
$f_{PMMA}$	Radikalausbeutefaktor der Poly(methylmethacrylat)-Polymerisation
$\phi_{PDMS}$	Volumenbruch an Poly(dimethylsiloxan)
<b>G</b>	
G	Glas
Gl.	Gleichung

GPC	Gelpermeationschromatographie
$\Gamma_{\text{Azo},0}$	anfängliche Oberflächendichte an Azogruppen
$\Gamma_{\text{Azo},z}$	Oberflächendichte der zerfallenen Azogruppen
$\Gamma_{\text{PAMA}}$	Oberflächenpfropfdichte an Poly( <i>n</i> -alkylmethacrylat)-Blöcken
$\Gamma_{\text{PBMA}}$	Oberflächenpfropfdichte an Poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)-Blöcken
$\Gamma_{\text{PMMA}}$	Oberflächenpfropfdichte an Poly(methylmethacrylat)-Blöcken; Oberflächenpfropfdichte an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat)
$\Gamma_{\text{PS}}$	Oberflächenpfropfdichte an aufpolymerisiertem Poly(styrol)
$\gamma$	Oberflächenenergie
$\gamma_{\text{Fe}}$	Oberflächenenergie des Festkörpers
$\gamma_{\text{Fl}}$	Oberflächenenergie der Flüssigkeit
$\gamma_{\text{FlFe}}$	Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper
$\gamma_i$	Oberflächenenergie der Substanz <i>i</i>
$\gamma_{ij}$	Grenzflächenenergie zwischen den Substanzen <i>i</i> und <i>j</i>
$\gamma_{\text{PDMS}}$	Oberflächenenergie des Poly(dimethylsiloxan)
$\gamma_{\text{PLMA}}$	Oberflächenenergie des Poly(laurylmethacrylat)
<b>H</b>	
$H_{\text{mol}}$	molare Enthalpie
$\text{HO}_3\text{SCF}_3$	Trifluormethansulfonsäure
$H_x$	Proton <i>x</i>
<i>h</i>	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	$h/2\pi$
$\eta_{\text{PDMS},20}$	Schmelzviskosität von Poly(dimethylsiloxan) bei 20 °C
<b>I</b>	
<i>I</i>	Intensität
IR	Infrarot
<i>i</i>	$\sqrt{-1}$
<b>J</b>	
<i>J</i>	Fluß; Gesamtfluß
$\vartheta$	Temperatur; Adsorptionstemperatur; Arbeitstemperatur in Grad Celsius
$\vartheta_\infty$	Temperaturasymptote in Grad Celsius
$\vartheta_G$	Glastemperatur in Grad Celsius
$\vartheta_{G,\text{PDMS}}$	Glastemperatur des Poly(dimethylsiloxan) in Grad Celsius

$\vartheta_{G,PEN}$	Glastemperatur des Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen) in Grad Celsius
$\vartheta_{G,PEP}$	Glastemperatur des Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen) in Grad Celsius
$\vartheta_{G,PMMA}$	Glastemperatur des Poly(methylmethacrylat) in Grad Celsius
$\vartheta_{G,PS}$	Glastemperatur des Poly(styrol) in Grad Celsius
$\vartheta_{M,PCLD}$	Schmelztemperatur des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol in Grad Celsius
$\vartheta_{M,PCLM}$	Schmelztemperatur des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators in Grad Celsius
$\vartheta_{M,PDMS}$	Schmelztemperatur des Poly(dimethylsiloxan) in Grad Celsius
$\vartheta_{M,PEP}$	Schmelztemperatur des Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen) in Grad Celsius
$\vartheta_{Z,max}$	maximale Zerfallstemperatur in Grad Celsius
$\varphi_{BA}$	Volumenbruch an <i>tert</i> -Butylacrylat
$\varphi_{BA,max}$	maximaler Volumenbruch an <i>tert</i> -Butylacrylat
$\varphi_{BMA}$	Volumenbruch an <i>n</i> -Butylmethacrylat
$\varphi_{BMA,max}$	maximaler Volumenbruch an <i>n</i> -Butylmethacrylat
$\varphi_{HMA}$	Volumenbruch an <i>n</i> -Hexylmethacrylat
$\varphi_{HMA,max}$	maximaler Volumenbruch an <i>n</i> -Hexylmethacrylat
$\varphi_{LMA}$	Volumenbruch an Laurylmethacrylat
$\varphi_{LMA,max}$	maximaler Volumenbruch an Laurylmethacrylat
$\varphi_{MMA}$	Volumenbruch an Methylmethacrylat
$\varphi_{MMA,max}$	maximaler Volumenbruch an Methylmethacrylat
$\varphi_S$	Volumenbruch an Styrol
$\varphi_{SMA}$	Volumenbruch an Stearylmethacrylat
$\varphi_{SMA,max}$	maximaler Volumenbruch an Stearylmethacrylat
<b>K</b>	
K	Mark-Houwink-Parameter
Kap.	Kapitel
k	Wellenvektorbetrag; Extinktionskoeffizient; Federkonstante; Geschwindigkeitskonstante; Boltzmann-Konstante
$k_M$	Extinktionskoeffizient des Metalls
$k_{P,1}$	Wellenvektorbetrag der Photonen im Medium 1
$k_{P,1,x}$	x-Komponente des Wellenvektors der Photonen im Medium 1
$k_{OP,M/2=L}$	Wellenvektorbetrag der Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche M / 2=L
$k_{OP,M/S/2=L}$	Wellenvektorbetrag der Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche M / S / 2=L
$k_Z$	Zerfallskonstante
$k_z$	z-Komponente des einfallenden Wellenvektors

**L**

L	Luft
LBK	Langmuir-Blodgett-Kuhn
LS	statische Lichtstreuung
$l_{\text{PBMA}}$	mittlerer Abstand der gepfropften Poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)-Blöcke
$l_{\text{PMMA}}$	mittlerer Abstand der gepfropften Poly(methylmethacrylat)-Ketten
$\lambda$	mittlere freie Weglänge; (radialer) Kompressionsgrad; Wellenlänge

**M**

M	Metall; Molmasse; Molekulargewicht
$M_{\text{ØWE}}$	Molmasse einer durchschnittlichen Wiederholungseinheit
$M_{\text{ABSC}}$	Molmasse eines 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid)-Moleküles
$M_{\text{AS}}$	Molmasse einer Acrylsäurewiederholungseinheit
$M_{\text{BA}}$	Molmasse einer <i>tert</i> -Butylacrylatwiederholungseinheit
$M_{\text{CL}}$	Molmasse einer $\epsilon$ -Caprolactonwiederholungseinheit
$M_{\text{Cl}}$	Molmasse eines Chloratoms
$M_{\text{DG}}$	Molmasse eines Diglykolmoleküls
$M_{\text{DMS}}$	Molmasse einer Dimethylsiloxanwiederholungseinheit
$M_{\text{EP}}$	Molmasse einer Ethylen- <i>alt</i> -propylenwiederholungseinheit
$M_{\text{H}}$	Molmasse eines Wasserstoffatoms
$M_{\text{IP}}$	Molmasse einer Isoprenwiederholungseinheit
$M_i$	Molmasse des Elementes <i>i</i>
$M_{\text{N}_2}$	Molmasse eines Stickstoffmoleküls
$M_n$	zahlengemitteltes Molekulargewicht
$M_{n,\text{Anker-Boje}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Anker-Boje-Diblockcopolymeren
$M_{n,\text{PAMA}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly( <i>n</i> -alkylmethacrylat)
$M_{n,\text{PBA}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly( <i>tert</i> -butylacrylat)
$M_{n,\text{PBMA}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)
$M_{n,\text{PCLD}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol
$M_{n,\text{PCLM}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator
$M_{n,\text{PDMS}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(dimethylsiloxan)-Blocks; zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(dimethylsiloxan)
$M_{n,\text{PEN}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)
$M_{n,\text{PEP}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)-Blocks

$M_{n,PEP-PDMS}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan)
$M_{n,PHMA}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(hexylmethacrylat)
$M_{n,PIP}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(isopren)-Blocks
$M_{n,PIP-PDMS}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(isopren)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan)
$M_{n,PLMA}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(laurylmethacrylat)
$M_{n,PMMA}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(methylmethacrylat)
$M_{n,PS}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(styrol)
$M_{n,PSMA}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht des Poly(stearylmethacrylat)
MO	Membranosmose
$M_{p,PS}$	Peakmolekulargewicht des Poly(styrol)
$M_{TSH}$	Molmasse eines <i>p</i> -Toluolsulfonsäurehydrazidmoleküls
MW	Mikrowelle
$M_{w,PAMA}$	massengemitteltes Molekulargewicht des Poly( <i>n</i> -alkylmethacrylat)
$M_{w,PBMA}$	massengemitteltes Molekulargewicht des Poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)
$M_{w,PDMS}$	massengemitteltes Molekulargewicht des Poly(dimethylsiloxan)
$M_{w,PMMA}$	massengemitteltes Molekulargewicht des Poly(methylmethacrylat)
$M_{w,PS}$	massengemitteltes Molekulargewicht des Poly(styrol)
$m$	ganze Zahl; Anzahl; Multiplert
$m_0$	anfängliche Masse
$m_{DMS}$	Masse an Dimethylsiloxan
$m_{IP}$	Masse an Isopren
$m_{N_2}$	Masse an Stickstoff
$m_{PCLM,0}$	eingewogene Masse an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator
$m_{PCLM,a}$	adsorbierte Masse an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator
$m_{PDMS,0}$	eingewogene Masse an Poly(dimethylsiloxan)
$m_{PDMS,a}$	adsorbierte Masse an Poly(dimethylsiloxan)
$m_{PEN}$	Masse an Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)
$m_{PEP}$	Masse an Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)
$m_{PETP}$	Masse an Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)
$m_{PIP-PDMS}$	Masse an Poly(isopren)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan)
$m_{SiO_x}$	Masse an Kieselgel
$m_{TSH,1}$	erste Masse an <i>p</i> -Toluolsulfonsäurehydrazid
$m_{TSH,2}$	zweite Masse an <i>p</i> -Toluolsulfonsäurehydrazid

$\mu$	Reibungskoeffizient
$\mu_d$	dynamischer Reibungskoeffizient
$\mu_s$	statischer Reibungskoeffizient
<b>N</b>	
N	Elementdichte; Elektronendichte; Anzahl; Seitenkettenlänge
$N_A$	Avogadro-Konstante
$\text{NEt}_3$	Triethylamin
NMR	kernmagnetische Resonanz ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
n	Brechungsindex; Realteil des Brechungsindex; Anzahl
$n_0$	anfängliche Anzahl
$n_1$	Brechungsindex des Medium 1
$n_2$	Brechungsindex des Medium 2
$n_{\text{ABSC}}$	Stoffmenge an 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid)
$n_i$	Stoffmenge an Initiator
$n_i$	Brechungsindex der Substanz i
$n_{\text{IP}}$	Stoffmenge an Isoprenwiederholungseinheiten
$n_{\text{L}}$	Brechungsindex von Luft
$\tilde{n}_{\text{M}}$	komplexer Brechungsindex des Metalls
$n_{\text{M}}$	Realteil des komplexen Brechungsindex' des Metalls; Brechungsindex des Metalls
$n_{\text{PCLD}}$	Stoffmenge an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol
$n_{\text{PDMS}}$	Brechungsindex des Poly(dimethylsiloxan)
$n_{\text{PEN}}$	Brechungsindex des Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)
$n_{\text{PEP}}$	Brechungsindex des Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)
$n_{\text{S}}$	Brechungsindex der Schicht
$\nu$	Valenzschwingung; Wellenzahl; Frequenz
$\nu_e$	elektische Hauptabsorptionsfrequenz im UV/vis-Bereich
$\nu_{\text{PDMS},20}$	kinematische Schmelzviskosität von Poly(dimethylsiloxan) bei 20 °C
$\nu_{\text{X}}$	Frequenz der Röntgenstrahlung
<b>O</b>	
<b>P</b>	
P	Polarisatorwinkel; Leistung
$\text{PCl}_5$	Phosphorpentachlorid

$P_E$	Equivalentleistung
PECVD	durch Plasma forcierte Chemische Dampfabcheidung ( <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> )
PICVD	Chemische Dampfabcheidung durch gepulstes Plasma ( <i>plasma-impulse chemical vapor deposition</i> )
$P_{n,PCLD}$	zahlangemittelter Polymerisationsgrad des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol
$P_{n,PCLM}$	zahlangemittelter Polymerisationsgrad des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators
PSP	Plasmonenresonanzspektroskopie ( <i>plasmon resonance spectroscopy</i> )
$P_S$	Spitzenleistung
Pt/C	Platin auf Aktivkohle
p	parallel; Druck; Gesamtdruck
<b>Q</b>	
$Q_E$	Eichenergie
q	Impulsübertrag
$\Theta$	äußerer Winkel
$\Theta_k$	kritischer äußerer Winkel
$\Theta_{R,1=G/M/2=L}$	äußerer Resonanzwinkel für das System $1=G / M / 2=L$
$\Theta_{R,1=G/M/S/2=L}$	äußerer Resonanzwinkel für das System $1=G / M / S / 2=L$
$\theta$	Kontaktwinkel; Einfallswinkel; Reflexionswinkel
$\theta_1$	Winkel 1
$\theta_2$	Winkel 2
$\theta_A$	Ausfallswinkel
$\theta_B$	Brewster-Winkel
$\theta_E$	Einfallswinkel
$\theta_f$	fortschreitender Kontaktwinkel
$\theta_{H_2O}$	Wasserkontaktwinkel
$\theta_{H_2O,f}$	fortschreitender Wasserkontaktwinkel
$\theta_{H_2O,r}$	rückziehender Wasserkontaktwinkel
$\theta_{H_2O,s}$	sitzender Wasserkontaktwinkel
$\theta_k$	kritischer Winkel
$\Theta_{R,1=G/M/2=L}$	Resonanzwinkel für das System $1=G / M / 2=L$
$\Theta_{R,1=G/M/S/2=L}$	Resonanzwinkel für das System $1=G / M / S / 2=L$
$\theta_r$	rückziehender Kontaktwinkel

$\theta_s$	sitzender Kontaktwinkel
$\theta_T$	Transmissionswinkel
<b>R</b>	
R	Reflektivität; Zylinderradius; Gaskonstante
$R_G$	Gyrationsradius
$R_{G,n,PDMS}$	zahlangemittelter Gyrationsradius des Poly(dimethylsiloxan)
$R_{G,n,PS}$	zahlangemittelter Gyrationsradius des Poly(styrol)
$R_{G,z,PS}$	z-gemittelter Gyrationsradius des Poly(styrol)
RF	Radiofrequenz
$R_p$	Reflektivität des p-polarisierten Lichtes
$R_s$	Reflektivität des s-polarisierten Lichtes
r	Abscheidungsrate
$r_A$	molares Ansatzverhältnis
$r_E$	molares Einbauverhältnis
$r_v$	Verhältnis der Intensitäten von Stickstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen
$\rho$	Dichte
$\rho_E$	Elektronendichte
$\rho_{IP}$	Dichte des Isopren
$\rho_{PAMA}$	Dichte des Poly( <i>n</i> -alkylmethacrylat)
$\rho_{PCLM}$	Dichte des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators
$\rho_{PDMS}$	Dichte des Poly(dimethylsiloxan)
$\rho_{PMMA}$	Dichte des Poly(methylmethacrylat)
$\rho_{PS}$	Dichte des Poly(styrol)
<b>S</b>	
S	Schicht; Schrumpffaktor
SFA	Oberflächenkraftapparat ( <i>surface force apparatus</i> )
SFM	Rasterkraftmikroskopie ( <i>scanning force microscopy</i> )
$SiO_x$	Siliciumoxid, wobei $1 \leq x \leq 2$
SPS	Oberflächenplasmonenspektroskopie ( <i>surface plasmon spectroscopy</i> )
s	senkrecht; Singulett
sccm	Standardkubikzentimeter ( <i>standard cubic centimeter</i> ), wobei $1 \text{ sccm} = \frac{(1 \text{ cm}^3)_{1013,25\text{mbar}, 0^\circ\text{C}}}{\text{min}}$

XX

$\sigma$	Druck
$\sigma_i$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit i
<b>T</b>	
T	Temperatur in Kelvin
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrie ( <i>thermogravimetric analysis</i> )
THF	Tetrahydrofuran
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
t	Zeit; Meßzeit; Adsorptionszeit; Kontaktzeit; Ablationszeit; Abscheidungszeit; Temperzeit; Triplett
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
$t_{an}$	Pulsdauer
$t_{aus}$	Pulspause
$t_E$	Extraktionszeit
$t_P$	Polymerisationszeit
$\tau$	Zeitkonstante
$\tau_s$	semiadiabatische Zeitkonstante
<b>U</b>	
UV	Ultraviolett
<b>V</b>	
V	Volumen; Vergrößerungsfaktor
$V_{BL}$	Volumen an <i>sec</i> -Butyllithium in Cyclohexan
$V_{CH}$	Volumen an Cyclohexan
$V_{DMS,1}$	erstes Volumen an Dimethylsiloxanlösung
$V_{DMS,2}$	zweites Volumen an Dimethylsiloxanlösung
$V_{IP}$	Volumen an Isopren
$V_{THF}$	Volumen an Tetrahydrofuran
$V_X$	Volumen an <i>o</i> -Xylol
v	Belastungs- bzw. Entlastungsgeschwindigkeit; Zuggeschwindigkeit
vis	visuell
$v_P$	Geschwindigkeit mit der sich das Piezoelement verändert
<b>W</b>	
$W_{Anker}$	Massenbruch an Ankerblock

$W_{EP}$	Massenbruch an Ethylen- <i>alt</i> -propylenwiederholungseinheiten
$W_{IP}$	Massenbruch an Isoprenwiederholungseinheiten
$W_i$	Adhäsionsarbeit
$W_{ij}$	Kohäsionsarbeit
$W_{PCL}$	Massenbruch an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Block
$w$	Massenbruch
$W_{PEP}$	Massenbruch an Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega^*$	feste Kreisfrequenz
<b>X</b>	
$X_{EP}$	Molenbruch an Ethylen- <i>alt</i> -propylenwiederholungseinheiten
$X_{IP}$	Molenbruch an Isoprenwiederholungseinheiten
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XR	Röntgenreflektometrie ( <i>X-ray reflectometry</i> )
$x$	Zahlenbruch; Weg
$x_{1,2}$	Molenbruch an 1,2-Isoprenwiederholungseinheiten
$x_{3,4}$	Molenbruch an 3,4-Isoprenwiederholungseinheiten
$x_{an}$	Pulsdauerbruch
$x_C$	Zahlenbruch an Kohlenstoffatomen
$x_{cis-1,4}$	Molenbruch an <i>cis</i> -1,4-Isoprenwiederholungseinheiten
$x_i$	Zahlenbruch des Elementes $i$ in der Summenformel
$x_{HMDS}$	Molenbruch an Hexamethyldisiloxan
$x_N$	Zahlenbruch an Stickstoffatomen; Molenbruch an Norbornenwiederholungseinheiten
$x_O$	Zahlenbruch an Sauerstoffatomen
$x_{trans-1,4}$	Molenbruch an <i>trans</i> -1,4-Isoprenwiederholungseinheiten
$x_z$	Molenbruch an zerfallenem Initiator
$\xi$	im Material zurückgelegte Strecke
$\xi_1$	Gangunterschied 1
$\xi_2$	Gangunterschied 2
<b>Y</b>	
$\Psi$	Psi

**Z**

Z präexponentieller Faktor

$Z_i$  Ordnungszahl bzw. Elektronenzahl des Elementes  $i$

$z$  Informationstiefe

## 1 Allgemeine Einführung und Problemstellung

Oftmals bestimmt nur die Oberfläche eines Festkörpers die Eigenschaften, die für dessen Anwendung relevant sind. Die Beschichtung von Festkörperoberflächen ist daher von erheblichem akademischen und angewandt industriellem Interesse. Durch Beschichtung eines Festkörpers können die relevanten Oberflächeneigenschaften mitunter so drastisch geändert werden, daß diese gegenüber den Bulkigenschaften völlig in den Hintergrund treten. In vielen Fällen erreicht man schon durch Modifizierung mit ultradünnen Schichten im Nano- bis Mikrometerbereich eine Verbesserung gezielter Eigenschaften. Dazu gehören Adhäsions- und Reibungseigenschaften<sup>1,2,3</sup>, Hydrophobie und Hydrophilie<sup>4</sup>, Biokompatibilität<sup>5</sup>, Beständigkeit gegen Chemikalien<sup>6</sup> sowie Diffusionsbarriereigenschaften<sup>7</sup>. Aufgrund der Mannigfaltigkeit an polymeren Materialien mit ihren vielfältigen Eigenschaften, ihrer leichten Verfügbarkeit und Applizierbarkeit in Form von organischen Lösungen werden Polymere bevorzugt auch zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt. Es existieren eine Reihe von Methoden zur Modifizierung von Festkörperoberflächen durch Polymere.

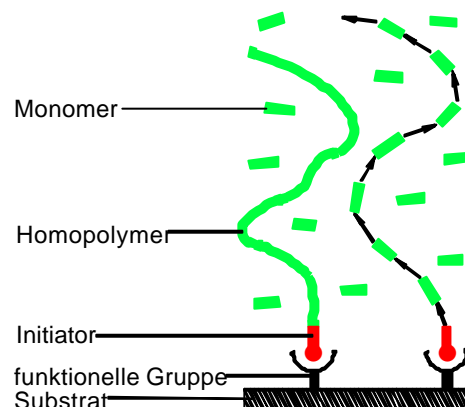


Abb. 1. Radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation unter Verwendung von an funktionelle Gruppen gebundene Initiatoren.

Viele derzeit in der Literatur diskutierte Methoden zur Oberflächenmodifizierung basieren auf chemisch kovalent an die Substratoberfläche gebundenen Strukturen. Eine Möglichkeit zur kovalenten Bindung von terminal verankerten Polymeren ist durch Immobilisierung (selbständiges Anordnen, *self assembly*) von niedermolekularen Initiator-Molekülen an funktionelle Gruppen des Substrates und anschließende *in-situ* Oberflächenpolymerisation gegeben (Abb. 1). Dabei hat sich insbesondere die radikalische Polymerisation als effizienter Weg zur Modifizierung mit terminal verankerten Homopolymeren erwiesen. Bei diesem Verfahren wird das Polymer direkt an der

Oberfläche, gewissermaßen weg von der Oberfläche, polymerisiert<sup>8,9,10,11,12</sup> („*grafting from polymerization*“). Die Einstellung der Oberflächeneigenschaften erfolgt ganz einfach durch Verwendung eines gezielt gewählten Monomeren aus der immensen Menge an radikalisch polymerisierbaren Monomeren.

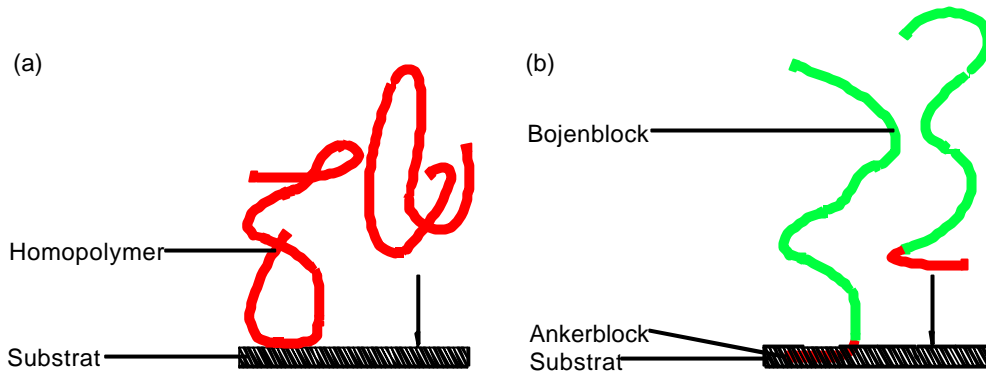


Abb. 2. Adsorption bzw. Interdiffusion. Im Beispiel ist die Adsorption von Homopolymeren auf anorganische Substrate (a) bzw. die Interdiffusion von Blockcopolymeren auf organisch polymere Substrate (b) gezeigt.

Bei der oben geschilderten Methode ist die Präsenz von funktionellen Gruppen auf der zu modifizierenden Oberfläche zwingend erforderlich. Viele Oberflächen tragen jedoch keine funktionellen Gruppen, oder der Wunsch nach vereinfachten Prozeßbedingungen erfordert Modifizierungskonzepte, die nur auf physikalischen Wechselwirkungen und Affinitäten basieren. Triviale Beschichtungsprozesse bestehen beispielsweise aus einfachem Schleuder-, Sprüh- oder Tauchbeschichten der Substrate durch Polymere in Lösung, wobei nur schwache van-der-Waals-Adhäsionskräfte zwischen Substrat und Beschichtung wirken<sup>4</sup>. Ultradünne hochgeordnete organische Multilagenn von amphiphilen Blockcopolymeren können mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Kuhn-Technik (LBK-Technik) erzeugt werden<sup>13</sup>. Jedoch wirken auch hier nur unspezifische van-der-Waals-Adhäsionskräfte. Neben den van-der-Waals-Adhäsionskräften werden bevorzugt jedoch stärkere physikalische Wechselwirkungen wie die Bildung von Wasserstoffbrücken bzw. sterische Kräfte durch Verschlaufung von polymeren Materialien bei der Oberflächenmodifizierung gezielt genutzt. So lassen sich bei anorganischen Substraten Modifizierungen durch Adsorption<sup>14</sup> bzw. bei organisch polymeren Substraten durch Interdiffusion<sup>15,16,17,18</sup> von *ex-situ* dargestellten Polymeren aus Lösung oder Schmelze durchführen. Dabei finden sowohl Homo- als auch Blockcopolymer Verwendung. Im zweiten Fall besteht das Blockcopolymer aus einem dem Substrat chemisch ähnlichen Ankerblock (*anchor block*), der starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche zeigt, und

einem Bojenblock (*buoy block*), der keine oder kaum Affinitäten zur Oberfläche aufweist jedoch gezielt gewählte Oberflächeneigenschaften trägt. Sowohl Adsorption als auch Interdiffusion haben eine Verankerung unter Migration der *ex-situ* synthetisierten Polymere zur Oberfläche hin gemeinsam („*tethering to process*“).

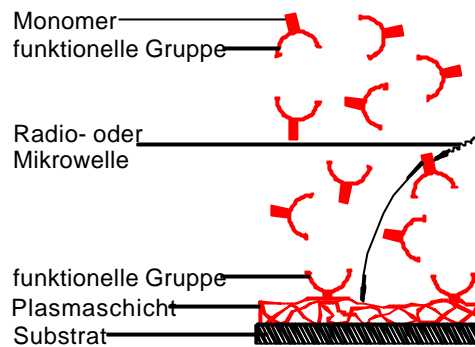


Abb. 3. Plasmaabscheidung eines Monomeren aus der Gasphase.

Ein weiterer Weg zur gezielten Oberflächenmodifizierung ist die Plasmaabscheidung (Abb. 3). Diese eignet sich insbesondere zur Einführung von funktionellen Gruppen auf Oberflächen, die keine Funktionalitäten tragen. Bei diesem Prozeß wird aus dem Radio- oder Mikrowellenplasma eines funktionellen gasförmigen Monomers bei niedrigen Drücken eine plasmapolymerisierte Schicht selbiger Funktionalität abgeschieden. Hier erfolgt sowohl eine chemisch kovalente Verankerung zum Substrat, das prinzipiell beliebig wählbar ist, als auch eine dreidimensionale Vernetzung in der Schicht selbst<sup>19</sup>. Bei der Wahl der Monomere steht die unerschöpfliche Menge niedermolekularer verdampfbarer Substanzen mit den unterschiedlichsten Funktionalitäten zur Verfügung.

Die vier Methoden der Oberflächenpolymerisation (Abb. 1), Homopolymeradsorption (Abb. 2a), Blockcopolymerinterdiffusion (Abb. 2b) und Plasmaabscheidung (Abb. 3) sind die Bausteine aller in dieser Arbeit dargestellten Modifizierungsansätze. Nach einem Überblick über die gängigen Methoden zur Charakterisierung von Polymeren an Oberflächen (Kap. 2) werden im Hauptteil (Kap. 3, Kap. 4) Modifizierungen mit oberflächenverankerten Polymeren nach zwei grundsätzlich verschiedenen Ansätzen beschrieben. Dies ist zum einen ein genereller Blockcopolymer-Ansatz, bei dem die Oberflächen mit physikalisch verankerten Blockcopolymeren versehen werden, und zum anderen ein genereller Homopolymer-Plasmaschicht-Ansatz, bei dem die Oberflächen mit an funktionelle Plasmaschichten gebundenen Homopolymeren modifiziert werden. Beide Ansätze der Oberflächenmodifizierung werden auf jeweils zwei Substratmaterialien von

unterschiedlichen Eigenschaften angewendet, diese sind das Siliciumoxid und das Poly(ethylen-*stat*-norbornen). Die nunmehr vier Ansätze sind in Abb. 4 schematisch dargestellt.

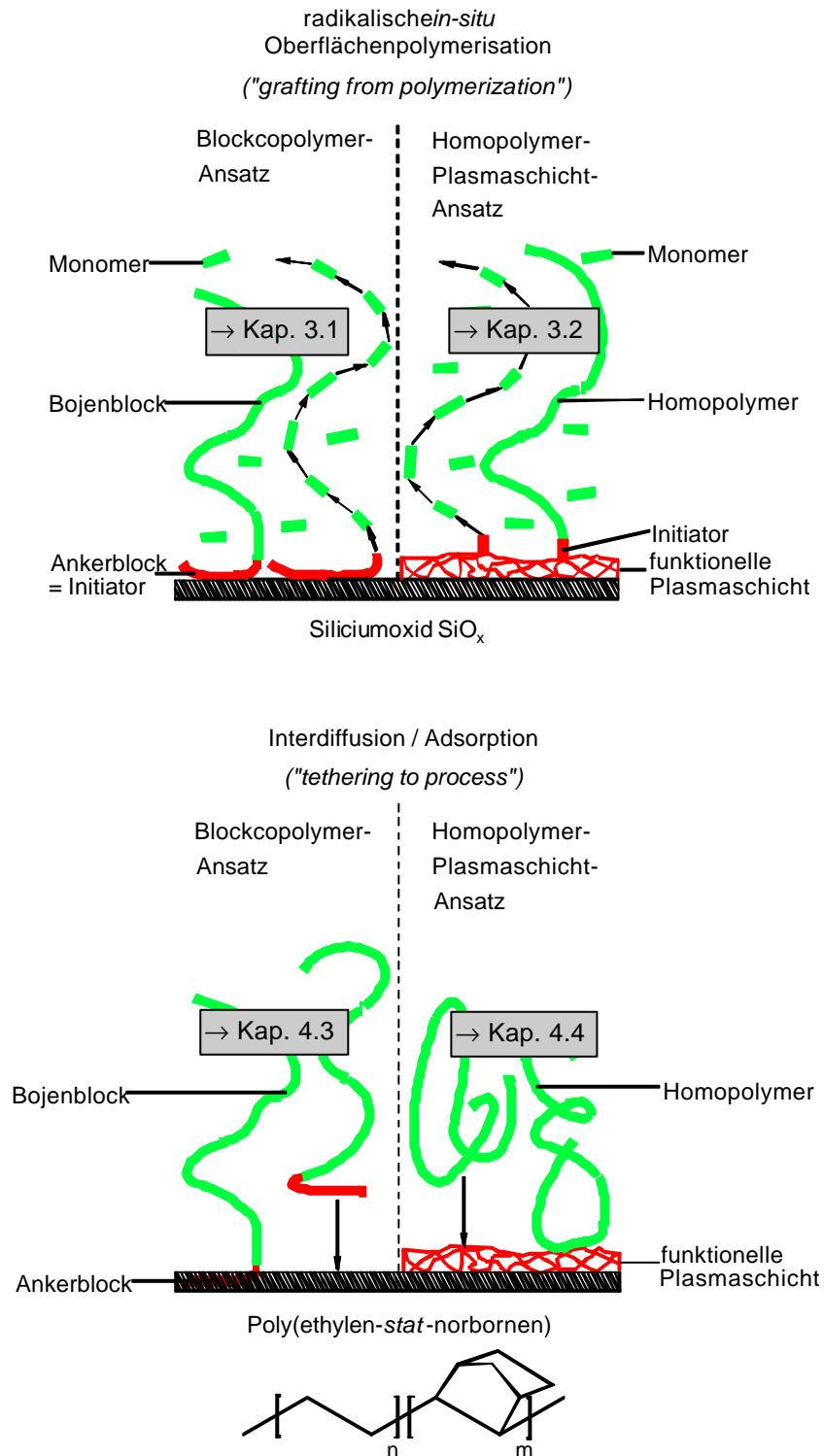


Abb. 4. Allgemeine Problemstellung. Modifizierung durch generellen Blockcopolymer-Ansatz und generellen Homopolymer-Plasmaschicht-Ansatz. Verweis auf die entsprechenden Kapitel.

Das anorganische Siliciumoxid ( $\text{SiO}_x$ ), das je nach Darstellungsweg mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen ( $1 \leq x \leq 2$ ) vorliegt, trägt auf seiner hydrophilen Oberfläche meist Silanolgruppen<sup>20</sup>, die zur Oberflächenmodifizierung genutzt werden können. Die Oberflächendichte<sup>21,22</sup> liegt bei 2- 12 Silanolgruppen pro  $(10 \text{ \AA})^2$ . Siliciumoxid stellt eine in der Grundlagenforschung vielfach verwendete, reproduzierbare Modelloberfläche dar, um die Durchführbarkeit neuer Modifizierungskonzepte aufzuzeigen. Auch in dieser Arbeit liegen bei der Modifizierung der Siliciumoxidoberfläche Fragestellungen von primär akademischem Interesse vor. Wie alle Anorganika ist Siliciumoxid in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Daher eignet es sich zur Oberflächenpolymerisation, die eine Stabilität gegenüber organischen Lösungsmitteln erfordert. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, neue Wege der radikalischen *in-situ* Oberflächenpolymerisation aufzuzeigen. Dabei wird sowohl einem Blockcopolymer-Ansatz, bei dem ein adsorbierter Ankerblock als Initiator fungiert (Kap. 3.1), als auch einem Homopolymer-Plasmaschicht-Ansatz, bei dem auf einer funktionellen plasmaabgeschiedenen Schicht ein niedermolekularer Initiator verankert (Kap. 3.2) wird, nachgegangen.

Oberflächenmodifizierungen zur Verbesserung der Reibungseigenschaften sind von hohem wirtschaftlichen Interesse. Man schätzt, daß der Energieverlust durch Reibung allein in den USA etwa 420 Milliarden Dollar jährlich ausmacht, das entspricht etwa 6 % des Bruttosozialproduktes<sup>3</sup>. Das wahrscheinlich größte wirtschaftliche Marktsegment bezüglich oberflächenverankerter Schmiermittel ist die Festplattenherstellung. Dort sorgen ultradünne oberflächenverankerte Perfluorpolyether<sup>23,24</sup> für ausreichende Schmierung zwischen der Festplattenoberfläche und dem Schreib/Lese-Kopf.

Das organisch polymere Poly(ethylen-*stat*-norbornen)<sup>25,26,27,28,29,30</sup> ist ein gesättigtes, rein aliphatisches Polyolefin, auf dessen stark hydrophober Oberfläche keine Funktionalitäten vorhanden sind, die für Oberflächenmodifizierungen nutzbar wären. Die Modifizierung der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche stellt in der vorliegenden Arbeit eine Fragestellung von angewandt industriellem Interesse dar. Die Oberflächenmodifizierung ist motiviert durch dessen Anwendung bei Polymerpharmaverpackungen. Für die Applikation von Standardmedikamenten wie Antithrombosemitteln oder Insulin werden meist vorgefüllte Einwegspritzen mit Zylindern aus Glas und Elastomerstempeln aus Halogenbutylgummi verwendet.

Da dieses System erhöhte Reibwerte aufweist<sup>3</sup>, wird eine Schmierung der Glaszylinder im allgemeinen durch Siliconisierung mit Poly(dimethylsiloxan) bei hohen Temperaturen erreicht<sup>31,32,33,34</sup>. Bei diesem Prozeß handelt es sich um die irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) an die Silanolfunktionalitäten<sup>21,22</sup> des Glassubstrates. In dem nicht zu unterschätzenden wirtschaftlichen Marktsegment der medizinischen Einwegspritzen bietet der Ersatz der Glas- durch Polyolefinzylinder den Vorteil geringerer Produktionskosten und ermöglicht kleinere Totvolumina. Poly(ethylen-*stat*-norbornen) ist für derartige Anwendungen aufgrund seiner zur Medikamentinspektion erforderlichen hohen Transparenz<sup>30</sup>, geringer Wasserdampfdurchlässigkeit<sup>30</sup> sowie der Möglichkeit zur schadlosen Sterilisierung durch Gammastrahlung<sup>30</sup> bzw. Ethylenoxid<sup>30</sup> das Polymer der Wahl. Das neu entstandene Reibsystem (Kap. 4.1) zeigt jedoch für die Anwendung nicht akzeptable, sehr hohe Haftreibungskräfte, da aufgrund hoher Anforderungen an die mikrobiologische Dichtigkeit der Spritze zwischen Stempel und Zylinder eine hohe Vorspannung herrscht.

Ein zweite Ziel dieser Arbeit ist es nun, durch geeignete Oberflächenmodifizierung des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) die hohen Haftreibungskräfte zu verringern. Siliconisierungen der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche, wie für Glasoberflächen bekannt, sind jedoch wegen nicht vorhandener Oberflächenfunktionalitäten und aufgrund niedriger Glastemperaturen nicht anwendbar. Bei den durchzuführenden Oberflächenmodifizierungen soll das nach dem heutigen Stand der Technik (Kap. 4.2) bei Polymerpharmaverpackungen bevorzugt verwendete, biokompatible Schmiermittel Poly(dimethylsiloxan) trotz fehlender Oberflächenfunktionalitäten gezielt verankert werden. Poly(dimethylsiloxan) selbst kann nur durch Polykondensation von linearen Oligo(dimethylsiloxan)diolen bzw. durch ionische, insbesondere anionische Polymerisation von cyclischen Trimeren gewonnen werden<sup>21,35,36,37,38,39</sup>. Die bekannten Ansätze zur *in-situ* Polykondensation<sup>12</sup> bzw. zur anionischen *in-situ* Polymerisation<sup>40</sup> waren jedoch nur bedingt erfolgreich. Zusätzlich wird Poly(ethylen-*stat*-norbornen) von organischen Lösungsmitteln, die zur *in-situ* Darstellung erforderlich sind, angelöst. Daher soll die Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche durch *ex-situ* dargestelltes Poly(dimethylsiloxan) modifiziert werden. Dabei wird sowohl einem Blockcopolymer-Ansatz unter Interdiffusion von Blockcopolymeren (Kap. 4.3) als auch einem Homopolymer-Plasmaschicht-Ansatz unter Adsorption von Homopolymeren auf eine funktionelle plasmaabgeschiedene Schicht (Kap. 4.4) nachgegangen. Die Untersuchungen erfolgen in enger Zusammenarbeit mit dem Unternehmensbereich Pharmaverpackung der Firma Schott Glas (Mainz).

## 2 Oberflächenanalytische Methoden

### 2.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine bewährte Methode zur qualitativen Charakterisierung von niedermolekularen organischen Stoffen und Polymeren im Bulk. Ebenso können dünne Schichten auf Substraten charakterisiert werden<sup>41,42</sup>. Dabei wird prinzipiell nach zwei Methoden gemessen. Entweder man mißt in Transmission unter Verwendung von bezüglich Infrarotstrahlung transparenten Substraten, z. B. eines beidseitig polierten Siliciumeinkristalls. Dabei werden hinreichend dicke Substrate, typischerweise 1 mm, verwendet, um Interferenzen durch Reflexion an den Grenzflächen des Substrates zu minimieren. Oder man mißt in Reflexion unter streifendem Einfall (*grazing incidence*) bei einem niedrigen Einfallswinkel unter Verwendung von reflektierenden Substraten, z. B. auf polierte Glasoberflächen aufgedampfte Gold- oder Silberschichten. Dazu müssen hinreichend dicke aufgedampfte Schichten, typischerweise 1000 Å, verwendet werden, um den Verlust durch Transmission zu minimieren. Das Limit an nachweisbaren Schichtdicken  $d$  liegt bei 20 - 30 Å.

### 2.2 Kontaktwinkelmessungen

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche, bevorzugt mit Wasser aber auch mit anderen Flüssigkeiten, ist ein sensibles Maß für deren Hydrophilie oder Hydrophobie<sup>41,42</sup>. Der Kontaktwinkel  $\theta$  eines Flüssigkeitstropfens auf einem planaren Festkörper im umgebenden Medium Luft resultiert aus den Oberflächenenergien (Kap. 4.1.3) von Festkörper  $\gamma_{Fe}$  und Flüssigkeit  $\gamma_{Fl}$  sowie der Grenzflächenenergie  $\gamma_{FIFe}$  zwischen Flüssigkeit und Festkörper nach der Youngschen Gleichung:

$$\gamma_{Fe} = \gamma_{FIFe} + \gamma_{Fl} \cdot \cos(\theta). \quad (Gl. 1)$$

Im Fall maximaler Wechselwirkung oder Benetzbarkeit geht der Kontaktwinkel gegen  $0^\circ$ , und es bildet sich ein Film aus. Im Fall minimaler Wechselwirkung oder Benetzbarkeit geht der Kontaktwinkel gegen  $180^\circ$ . In der Praxis wird außer dem sitzenden (*sessile*)  $\theta_s$  auch oft der fortschreitende (*advancing*)  $\theta_f$  und der rückziehende (*receding*)  $\theta_r$  Kontaktwinkel gemessen. Im Idealfall sollte der Unterschied zwischen  $\theta_f$  und  $\theta_r$  gleich Null sein. Im Realfall existiert ein

Unterschied, auch Hysterese genannt, der auf Oberflächenrauigkeit, Inhomogenitäten und Verunreinigungen zurückgeführt wird:

$$\gamma_f \geq \gamma_s \geq \gamma_r. \quad (\text{Gl. 2})$$

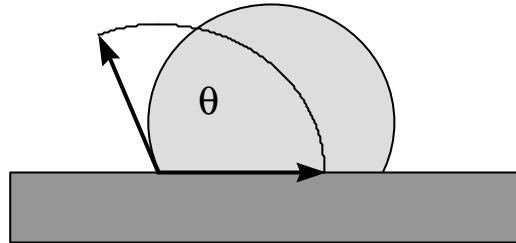


Abb. 5. Zur Definition des Kontaktwinkels.

## 2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) oder Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (*electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA) ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von dünnen organischen Filmen<sup>41,42</sup>. Dabei werden die Filme mit monochromatischer energiereicher Röntgenstrahlung im Einfallswinkel  $\theta_E$ , meist  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen, bestrahlt (Abb. 6). Dadurch werden Photoelektronen aus kernnahen Schalen in einem elastischen Stoß herausgeschlagen. Deren vormalige Bindungsenergie  $E_B$  errechnet sich aus der Differenz der Energie der Röntgenstrahlung  $h\nu_X$  und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen:

$$E_B = h\nu_X - E_{kin}. \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Bestimmung der kinetischen Energie  $E_{kin}$  dieser Photoelektronen erfolgt durch einen Energieanalysator. Die mengenmäßige Bestimmung erfolgt in Form einer Zählrate oder Intensität  $I$  durch einen Szintillationszähler. Beide befinden sich im Ausfallswinkel  $\theta_A$ , meist  $0^\circ$  zur Oberflächennormalen (Abb. 6).

Man erhält somit eine qualitative Aussage über die auftretenden Elemente, da die energetische Lage der Bindungsenergie  $E_B$  elementspezifisch ist. Obwohl die herausgeschlagenen Elektronen, meist 1s-Elektronen, keine Valenzelektronen sind, hängen ihre Bindungsenergien von der chemischen Umgebung ab. Damit sind unter Umständen auch Aussagen über die Art der chemischen Bindung, Oxidationszustand oder Bindungspartner möglich. Ebenso erhält man eine quantitative

Information über die relativen Elementverhältnisse in der Probe, da die Intensität  $I(E_B)$  proportional zur entsprechenden Elementdichte bzw. Elektronendichte  $N(E_B)$  ist:

$$I(E_B) \propto N(E_B). \quad (\text{Gl. 4})$$

Da nicht alle Elektronen dieselbe Sensitivität haben, werden vor der Messung Sensitivitätsfaktoren  $f_{ES}$  für Elektronen aus der Schale  $S$  des Elementes  $E$  bestimmt. Dazu vermißt man Standardsubstanzen bekannter Elementzusammensetzung.

Obwohl die Röntgenphotonen eine Eindringtiefe von mehreren  $\mu\text{m}$  haben, ist die Informationstiefe  $z$  nur gering. Denn die Intensität  $I$  der generierten Photoelektronen fällt exponentiell mit der im Material zurückzulegenden Strecke  $\xi$ :

$$I \propto \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-\xi}{\lambda}\right) d\xi. \quad (\text{Gl. 5})$$

Hierbei gibt  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Material an. Die im Material zurückgelegte Strecke  $\xi$  ist wiederum mit der Informationstiefe  $z$  verknüpft (Abb. 6):

$$\xi = \frac{z}{\cos\theta_A}. \quad (\text{Gl. 6})$$

Aus einer Abschätzung ergibt sich, daß bei  $\theta_A = 0^\circ$  und  $\lambda \approx 5 - 40 \text{ \AA}$  etwa 95 % der Intensität  $I$  aus einer Informationstiefe bis  $z \approx 3 \lambda \approx 15 - 120 \text{ \AA}$  stammen.

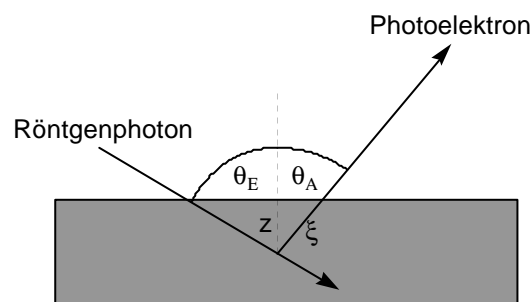


Abb. 6. Geometrie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Neben den Signalen der Photoelektronen treten in Spektrum noch andere Signale auf. Dies kommt dadurch zustande, daß die durch ausgetretene Elektronen entstandenen Löcher durch von äußeren Schalen nachrückende Elektronen aufgefüllt werden. Die hierbei freiwerdende Energie kann zum Austritt eines weiteren Elektrons aus einer äußeren Schale führen (Auger-Prozeß).

## 2.4 Oberflächenplasmonenspektroskopie

Zur quantitativen Analyse dünner Schichten hat in den letzten Jahren die Oberflächenplasmonenspektroskopie (*surface plasmon spectroscopy*, SPS) oder Plasmonenresonanzspektroskopie (*plasmon resonance spectroscopy*, PSP) zunehmend an Bedeutung gewonnen<sup>43,44,45,46,47</sup>. Läßt man monochromatische elektromagnetische Wellen, z. B. sichtbares Licht, der Wellenlänge  $\lambda$  von einem Medium mit Brechungsindex  $n_1$  an die Grenzfläche zu einem Medium mit Brechungsindex  $n_2 \neq n_1$  fallen, so wird ein Teil der Strahlung reflektiert und ein Teil der Strahlung gebrochen oder transmittiert. Für den reflektierten Strahl gilt das Reflexionsgesetz, bei dem Einfallswinkel und Reflexionswinkel  $\theta$  identisch sind. Für den transmittierten Strahl unter einem Transmissionwinkel  $\theta_T$  gilt das Brechungsgesetz nach Snellius:

$$n_1 \cdot \sin\theta = n_2 \cdot \sin\theta_T. \quad (\text{Gl. 7})$$

Das Medium 1 sei Glas G und das Medium 2 sei Luft L. Es gilt nun  $n_{2=L} = 1 < n_{1=G}$ . Damit wird oberhalb eines kritischen Winkels  $\theta_k$  bei  $\theta_T = 90^\circ$  der gesamte einfallende Strahl reflektiert (Totalreflexion, Abb. 7). Der kritische Winkel  $\theta_k$  ergibt sich durch:

$$\sin\theta_k = \frac{n_{2=L}}{n_{1=G}}. \quad (\text{Gl. 8})$$

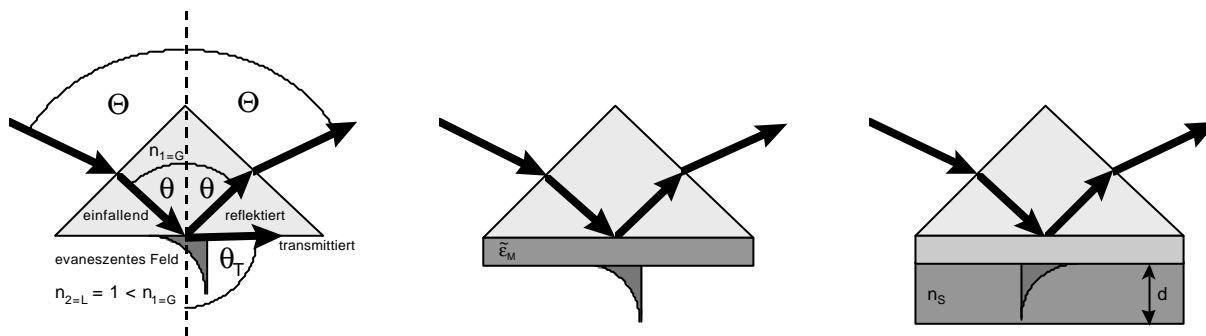


Abb. 7. Geometrie der Oberflächenplasmonenspektroskopie.

Beobachtet man das Verhältnis der Intensitäten von reflektiertem und eingestrahltm Strahl, die Reflektivität  $R$ , in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\theta$ , so ergibt sich auf Grundlage der Fresnel-Gleichungen ein Verlauf nach Abb. 8. Tatsächlich wird jedoch nicht gegen den inneren Winkel  $\theta$  aufgetragen, sondern man verwendet den leichter zugänglichen äußeren Winkel  $\Theta$  gegenüber der Basis eines rechtwinkligen gleichseitigen Prismas. Die Umwandlung von  $\Theta$  in  $\theta$  läßt sich leicht nach Snellius bestimmen. Bei der Totalreflexion fällt die Lichtintensität im optisch dünneren Medium in

unmittelbarer Umgebung der Grenzfläche nicht abrupt auf Null ab, sondern der transmittierte Strahl nimmt die Form einer elektromagnetischen Grenzflächenwelle an, die sich entlang der Grenzfläche fortbewegt und auch in das optisch dünnere Medium reicht. Die elektrische Feldamplitude dieser evaneszenten (gedämpften) Welle nimmt sowohl in Ausbreitungsrichtung (x-Richtung) als auch senkrecht zur Oberfläche exponentiell ab (evaneszentes Feld, Abb. 7). Die Eindringtiefe in das optisch dünnere Medium liegt in der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes.

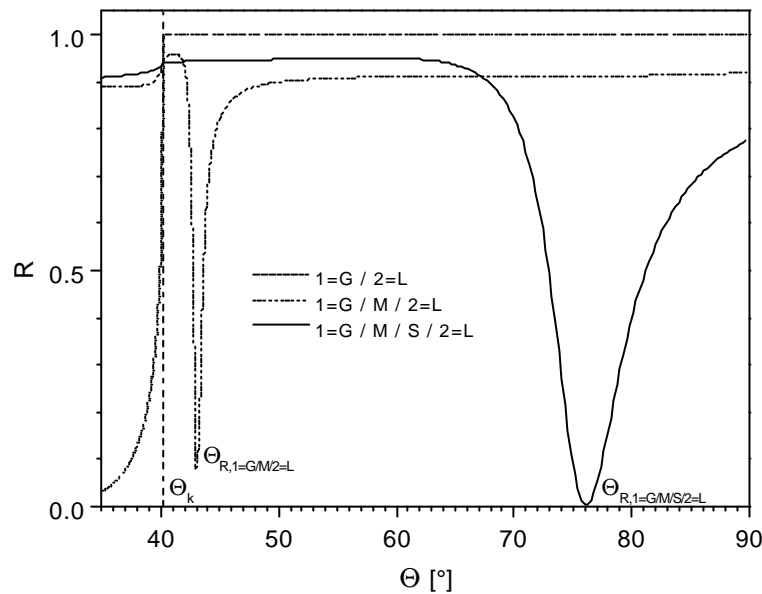


Abb. 8. Typische Reflektivitätskurven bei der Oberflächenplasmonenspektroskopie.

Wird auf die Basis des Prismas ein  $500 \text{ \AA}$  dicker Metallfilm (Medium M), beispielsweise Silber, aufgebracht, so kann das evaneszente Feld mit dem nahezu freien Elektronengas des Metalls wechselwirken, indem durch die Photonen Oszillationen des Elektronengases angeregt werden (Abb. 7). Ein solcher gekoppelter Zustand wird Oberflächenplasmon (*surface plasmon*) oder Plamonenoberflächenpolariton (*plasmon surface polariton*) genannt. Auch das Plasmon stellt eine evaneszente Welle dar, deren Amplitude im optisch dünneren Medium wiederum sowohl in Ausbreitungsrichtung (x-Richtung) als auch senkrecht zur Oberfläche exponentiell abnimmt. Metalle besitzen komplexe Dielektrizitätskonstanten  $\tilde{\epsilon}_M$ , mit negativem Realteil und positivem Imaginärteil:

$$\tilde{\epsilon}_M = \epsilon'_M + i\epsilon''_M, \quad (\text{Gl. 9})$$

wobei  $\epsilon'_M < 0$ ,  $\epsilon''_M > 0$ . Bei positivem Realteil ist grundsätzlich kein Oberflächenplasmon anregbar. Der positive Imaginärteil selbst beschreibt eine Absorption und ist damit die Ursache der Dämpfung. Die Beziehung zwischen der Kreisfrequenz  $\omega$  (quantenmechanische Energie  $\hbar\omega$ ) einer Welle und

Wellenvektorbetrag  $k$  (quantenmechanischer Impuls  $\hbar k$ ) wird allgemein Dispersionsrelation genannt. Für die x-Komponente  $k_{p,1,x}$  des Wellenvektors der Photonen im Medium 1, der immer kleiner als der Wellenvektorbetrag  $k_{p,1}$  (Lichtlinie) ist, zeigt sich folgendes Dispersionsverhalten, denn es gilt  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ :

$$k_{p,1,x} = \frac{\omega}{c} n_1 \sin \theta \leq k_{p,1} = \frac{\omega}{c} n_1. \quad (\text{Gl. 10})$$

Hierbei stellen  $\omega$  die Kreisfrequenz des Lichtes,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $n_1$  den Brechungsindex des Mediums 1 dar. Für das Dispersionsverhalten  $k_{OP,M/2=L}$  von Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche Metall zu Medium 2 gilt, falls das Medium 2 identisch mit Luft L ist:

$$k_{OP,M/2=L} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{|\tilde{\epsilon}_M(\omega)|}{|\tilde{\epsilon}_M(\omega)| + 1}}. \quad (\text{Gl. 11})$$

Hierbei stellen  $\omega$  die Kreisfrequenz der Plasmonenschwingung,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $\tilde{\epsilon}_M(\omega)$  die frequenzabhängige komplexe Dielektrizitätskonstante des Metalls dar. Der Resonanzwinkel  $\theta_{R,1=G/M/2=L}$  berechnet sich durch übereinstimmende Energie und Impuls von Photon und Oberflächenplasmon:

$$k_{p,1,x} = k_{OP,M/2=L}. \quad (\text{Gl. 12})$$

Abb. 9 zeigt, daß, falls das Medium 1 identisch mit Luft L ist ( $n_{1=L} = 1$ ), sich die Lichtlinie  $k_{p,1=L} \geq k_{p,1=L,x}$  und die Dispersionsrelation  $k_{OP,M/2=L}$  nicht schneiden, damit ist über den gesamten  $\omega$ -Bereich keine Resonanz beobachtbar. Somit muß der Wellenvektorbetrag  $k_{p,1}$  erhöht werden, um bei fester Kreisfrequenz  $\omega^*$  des verwendeten Lichtes Oberflächenplasmonen anzuregen. Bei der Prismenkopplung ist das Medium 1 identisch mit Glas G ( $n_{1=G} > 1$ , Kretschmann-Konfiguration<sup>48</sup>). Hier liegt genau ein Schnittpunkt zwischen Lichtlinie  $k_{p,1=G} \geq k_{p,1=G,x}$  und Dispersionsrelation  $k_{OP,M/2=L}$  vor. Um die Lichtlinie in Form von  $k_{p,1=G,x}$  bei der vorgegebenen Kreisfrequenz  $\omega^*$  in Resonanz zu bringen, muß der innere Einfallswinkel  $\theta$  bis zum Resonanzwinkel  $\theta_{R,1=G/M/2=L}$  variiert werden. In der Reflektivitätskurve macht sich das Resonanzphänomen durch ein Minimum beim Resonanzwinkel  $\theta_{R,1=G/M/2=L}$  bemerkbar, an dem die gesamte eingestrahlte Lichtenergie im Metallfilm dissipiert wird. Man spricht auch von gedämpfter Totalreflexion (*attenuated total reflexion*). Es sei angemerkt, daß bei dem gezeigten typischen Reflexionskurvenverlauf auch unterhalb der

Totalreflexionskante beim kritischen inneren Einfallswinkel  $\theta_k$  die Reflektivität noch sehr hoch ist, da der dünne Metallfilm auf der Grundlage der Fresnel-Gleichungen wie ein teilweise durchlässiger Spiegel wirkt (Abb. 8).

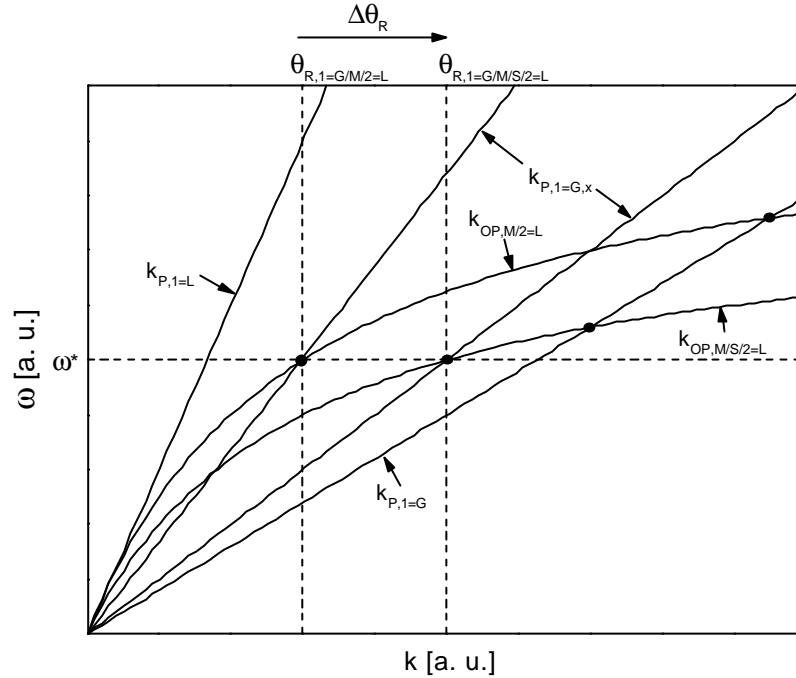


Abb. 9. Dispersionsrelationen und Resonanzen.

Eine zusätzlich auf der Metallschicht aufgebrachte dielektrische Schicht S der Dicke  $d$  (Abb. 7) und eines Brechungsindex  $n_S > n_{2=L} = 1$  verändert die Dispersionsrelation für das Oberflächenplasmon von  $k_{OP,M/2=L}$  zu  $k_{OP,M/S/2=L}$  in der in Abb. 9 gezeigten Weise. Die Schicht verschiebt die Dispersionskurve des Oberflächenplasmons somit um den Schichtanteil  $\Delta k_{OP}(\omega^*)$ :

$$k_{OP,M/S/2=L}(\omega^*) = k_{OP,M/2=L}(\omega^*) + \Delta k_{OP,S}(\omega^*). \quad (Gl. 13)$$

Aus der Verschiebung  $\Delta k_{OP,S}(\omega^*) > 0$  lässt sich die Resonanzwinkerverschiebung  $\Delta\theta_R > 0$  bestimmen (Abb. 8). Mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen lässt sich zeigen, daß die Resonanzwinkerverschiebung  $\Delta\theta_R$  proportional zur optischen Schichtdicke, d. h. dem Produkt aus Schichtdicke  $d$  und Brechungsindex  $n_S$  ist:

$$n_S \cdot d \propto \Delta\theta_R. \quad (Gl. 14)$$

Damit kann die Schichtdicke  $d$  präzise bis auf  $1 \text{ \AA}$  genau bestimmt werden. Es sei angemerkt, daß, falls das Medium 2 nicht identisch mit Luft L ist ( $n_{2=L} = 1$ ) sondern beispielsweise ein Lösungsmittel ( $n_2 > 1$ ) darstellt, nur für  $n_S > n_2$  gilt, daß  $\Delta\theta_R > 0$ . Für  $n_S < n_2$  gilt  $\Delta\theta_R < 0$ .

Ist die Schichtdicke  $d$  groß genug, so tritt zusätzlich ein neuer Typ von Moden auf, die Wellenleitermoden (*wave guide mode*). Diese Moden entstehen, falls das Licht im Dielektrikum, dem Wellenleiter, an den Grenzflächen zu Metall und Luft Totalreflexion erfährt. Die weiter oben genannten Untersuchungen gelten nur für p-polarisiertes Licht, bei dem der elektrische Feldvektor parallel zur Reflexionsebene polarisiert ist. Im Gegensatz dazu können Wellenleitermoden auch mit s-polarisiertem Licht, bei dem der elektrische Feldvektor senkrecht zur Reflexionsebene polarisiert ist, angeregt werden. Aufgrund des doppelten Informationsaufkommens können somit unabhängig voneinander Brechungsindex  $n_S$  und Schichtdicke  $d$  bestimmt werden.

## 2.5 Ellipsometrie

Auch die Ellipsometrie<sup>41,49</sup> basiert auf dem Reflexionsgesetz, bei dem Einfallswinkel und Reflexionswinkel  $\theta$  identisch sind, und auf dem Brechungsgesetz nach Snellius, bei dem der Lichtstrahl unter dem Transmissionswinkel  $\theta_T$  gebrochen wird (Kap. 2.4). Man betrachte hierzu ein System aus drei Medien (Abb. 10). Medium M stellt ein reflektierendes Substratmetall mit einem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_M$  dar, beispielsweise Gold oder Silicium:

$$\tilde{n}_M = n_M + ik_M.$$

Dabei stellt  $n_M$  den Realteil des Brechungsindex und  $k_M$  den Extinktionskoeffizienten dar. Das Medium S sei eine Schicht mit Brechungsindex  $n_S$ . Das Medium L sei Luft mit dem Brechungsindex  $n_L = 1 < n_S$ . Das reflektierte Licht setzt sich durch Interferenz der an den beiden Grenzflächen reflektierten Teilwellen zusammen.

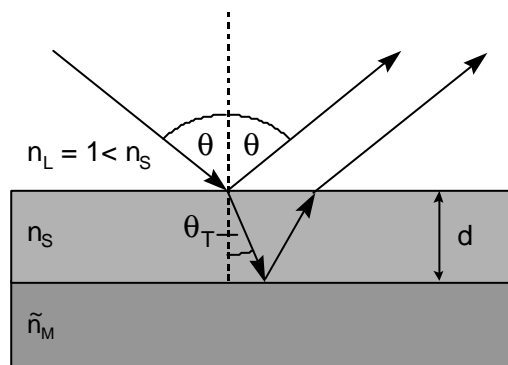


Abb. 10. Geometrie der Ellipsometrie.

Das Verhältnis der Intensitäten von reflektierter Welle und eingestrahelter Welle wird Reflektivität genannt (Abb. 11). Die Reflektivität ist eine Funktion des Winkels  $\theta$ , der verwendeten

Wellenlänge  $\lambda$ , der Brechungsindizes  $n_L$ ,  $n_S$ ,  $\tilde{n}_M$  und der Schichtdicke  $d$ . Die komplexen Reflektivitäten für s- und für p-polarisiertes Licht sind verschieden:

$$\begin{aligned} R_s &= R_s(\theta, \lambda, n_L, n_S, \tilde{n}_M, k_M, d), \\ R_p &= R_p(\theta, \lambda, n_L, n_S, \tilde{n}_M, k_M, d). \end{aligned} \quad (Gl. 15)$$

Man mißt bei maximalem Unterschied von  $|R_s|$  und  $|R_p|$ , d. h. bei  $|R_p| = 0$ . Es läßt sich zeigen, daß dies bei genau einem Winkel  $\theta$  der Fall ist, dem Brewster-Winkel  $\theta_B$ :

$$\theta_B = \arctan \frac{n_S}{n_L}. \quad (Gl. 16)$$

Dieser liegt für  $n_S = 2$  und  $n_L = 1$  bei  $\theta_B = 63^\circ$ . Typischerweise wird jedoch bei  $\theta_B = 70^\circ$  gemessen. Die Phasenverschiebung zwischen parallelem und senkrechtem elektrischem Feldvektor des einfallenden Strahls ist definiert als  $\delta_e$  (Abb. 11). Analog definiert man die Phasenverschiebung zwischen parallelem und senkrechtem elektrischem Feldvektor des reflektierten Strahls als  $\delta_r$ . Die Differenz der beiden Phasenverschiebungen wird Delta  $\Delta$  genannt:

$$0^\circ \leq \Delta = \delta_e - \delta_r \leq 360^\circ. \quad (Gl. 17)$$

Die zweite Größe zur Beschreibung der Unterschiede zwischen einfallender und ausfallender Welle wird Psi  $\Psi$  genannt. Diese Größe definiert das Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten für p-polarisiertes Licht  $R_p$  und s-polarisiertes Licht  $R_s$ :

$$0^\circ \leq \Psi = \arctan \left| \frac{R_p}{R_s} \right| \leq 90^\circ.$$

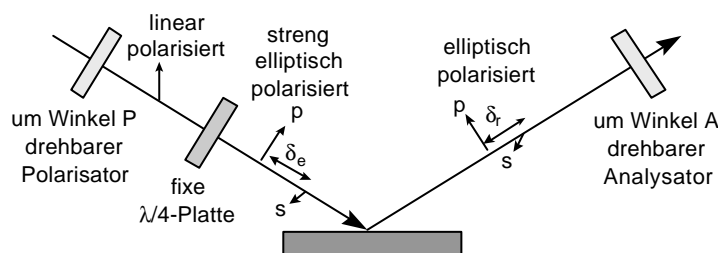


Abb. 11. Prinzip der Ellipsometrie.

Beide Größen  $\Delta$  und  $\Psi$  sind verknüpft durch die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie:

$$\exp(i\Delta) \cdot \tan \Psi = \frac{R_p}{R_s}. \quad (Gl. 18)$$

Trägt man in einem Diagramm anhand der Fundamentalgleichung  $\Delta$  gegen  $\Psi$  für die Parameter  $\theta$ ,  $\lambda$ ,  $n_L$ ,  $n_S$ ,  $\tilde{n}_M$  bei variablem  $d$  auf, so ergibt sich eine meist ellipsenförmige  $\Delta$ - $\Psi$ -Trajektorie wie in Abb. 12 gezeigt.

In der Praxis bestimmt man ein Wertepaar  $\Delta$  und  $\Psi$ . Hierzu erzeugt ein Polarisator linear polarisiertes Licht (Abb. 11). Dieses wird durch einen fixen Kompensator, eine sogenannte  $\lambda/4$ -Platte, in streng elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt. Zur Erklärung, eine  $\lambda/4$ -Platte besitzt im  $90^\circ$ -Winkel zueinander stehend zwei Achsen von unterschiedlichen Brechungsindizes. Steht der einfallende Feldvektor in  $45^\circ$ -Winkeln zu beiden Achsen, so wird streng elliptisch polarisiertes Licht erzeugt. Ziel ist es nun, den Polarisator um einen definierten Winkel  $P$  zu rotieren, so daß die Elliptizität durch die Reflexion vollkommen aufgehoben wird und das reflektierte Licht linear polarisiert ist. Der Winkel  $A$  des reflektierten Lichtes wird durch einen Analysator unter Abgleich auf Nullreflektivität (Nullellipsometrie) bestimmt. Die Bestimmung von  $\Delta$  und  $\Psi$  erfolgt durch einfache Umwandlungen aus dem Polarisatorwinkel  $P$  bzw. aus dem Analysatorwinkel  $A$ :

$$\Delta = \Delta(P),$$

$$\Psi = \Psi(A). \quad (Gl. 19)$$

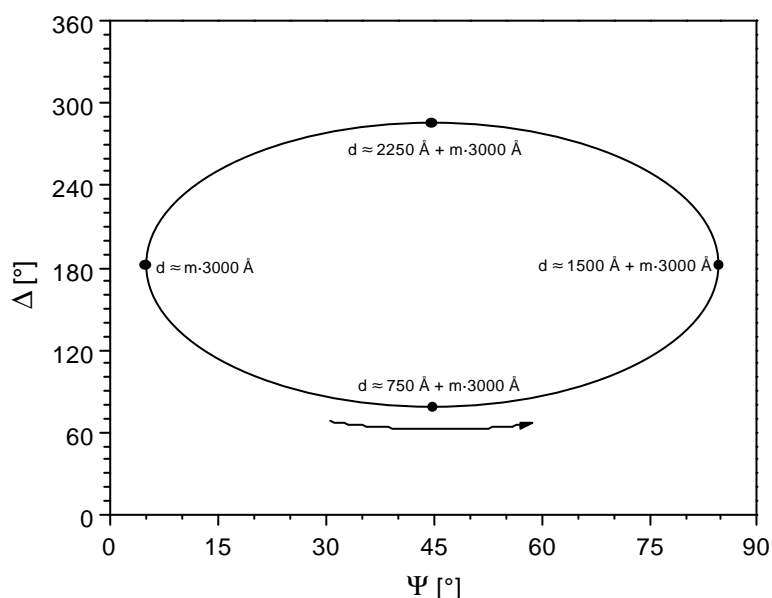


Abb. 12. Schematische  $D$ - $\Psi$ -Trajektorie bei veränderlicher Schichtdicke  $d$ .

Aus beiden bekannten Größen  $\Delta$  und  $\Psi$  kann nun anhand der  $\Delta$ - $\Psi$ -Modelltrajektorie (Abb. 12) die Schichtdicke  $d_0$  abgelesen werden. Jede Trajektorie schließt sich bei einer Schichtdicke von

$$d_p = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_s^2 - \sin^2 \theta}}. \quad (\text{Gl. 20})$$

Bei typischen Werten für Wellenlänge  $\lambda$ , Brechungsindex  $n_s$  der Schicht und Einfallswinkel  $\theta$  liegt die periodische Schichtdicke bei  $d_p \approx 3000 \text{ \AA}$ . Das bedeutet, daß man kein eindeutiges Ergebnis für  $d$  erhält, sondern eigentlich nur eine periodische Lösung bestimmen kann:

$$d = d_0 + m \cdot d_p. \quad (\text{Gl. 21})$$

Hierbei ist  $m$  eine ganze Zahl. Somit stellt  $d_0$  die nullte ( $m = 0$ ) Lösung für die Schichtdicke dar. Daher ist eine aus anderen Methoden gewonnene Zusatzinformation über die Größenordnung von  $d$  erforderlich. Es sei angemerkt, daß auf einem ähnlichen Weg auch die beiden Größen  $n_M$  und  $k_M$  des komplexen Brechungsindizes  $\tilde{n}_M$  des Metalles bestimmt werden können.

## 2.6 Röntgenreflektometrie

Bei der Röntgenreflektometrie<sup>41</sup> (*X-ray reflectometry*, XR) wechselwirken Röntgenstrahlen mit den Elektronen in der Elektronenhülle von Atomen. Da diese Wechselwirkung jedoch nur schwach ist, liegen bei typischen Röntgenwellenlängen  $\lambda$  die Brechungsindizes  $n$  nahe zum, aber unterhalb des Brechungsindizes von Luft L ( $n < n_L = 1$ ). Um dies zu erklären, beschreibt man den Brechungsindex  $n$  mit der positiven Hilfsgröße  $\delta$ :

$$n = 1 - \delta. \quad (\text{Gl. 22})$$

Es hat sich gezeigt, daß diese Hilfsgröße proportional zur Zahlendichte der Elektronen  $\rho_E$  ist:

$$\delta \propto \rho_E. \quad (\text{Gl. 23})$$

Dies ergibt sich als:

$$\rho_E = \rho \cdot N_A \sum_i \frac{x_i \cdot Z_i}{M_i}. \quad (\text{Gl. 24})$$

Hierbei sind  $\rho$  die Massendichte,  $N_A$  die Avogadro'sche Zahl,  $x_i$  der Zahlenbruch des Elementes  $i$  in der Summenformel der Substanz,  $Z_i$  die Ordnungszahl und damit die Elektronenzahl des Elementes  $i$  und  $M_i$  die Molmasse des Elementes  $i$ .

Auch die Röntgenreflektometrie basiert auf dem Reflexionsgesetz, bei dem Einfallswinkel und Ausfallswinkel  $\theta$  identisch sind, und auf dem Brechungsgesetz nach Snellius, bei dem der Strahl unter

dem Transmissionswinkel  $\theta_T$  gebrochen wird (Kap. 2.4). Allerdings werden hier Einfallswinkel  $\theta$  und Reflexionswinkel  $\theta_T$  anders definiert. Man betrachte zunächst ein System aus dem Medium M, einem Metallsubstrat, mit Brechungsindex  $n_M$ , und dem Medium Luft L mit dem Brechungsindex  $n_L = 1 > n_M$  (Abb. 13). Aufgrund der anderen Winkeldefinition tritt hier die Totalreflexion unterhalb des kritischen Winkels  $\theta_k$  auf (Abb. 14). Die z-Komponente  $k_z$  des einfallenden Wellenvektors (parallel zu Oberflächennormalen) ist gegeben als

$$k_z = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta. \quad (\text{Gl. 25})$$

Der bei der Röntgenreflektometrie untersuchte Winkelbereich liegt bei  $0^\circ \leq \theta \leq 2^\circ$ . Damit läßt sich  $\sin\theta$  mit  $\theta$  annähern. Der Impulsübertrag  $q$  ist gleich der doppelten z-Komponente des einfallenden Wellenvektors und ergibt sich somit als

$$q \approx \frac{4\pi}{\lambda} \theta. \quad (\text{Gl. 26})$$

Oberhalb des kritischen Winkels  $\theta_k$  beobachtet man ein rapides Abfallen der Reflektivität  $R$ . Dies erfolgt proportional zur reziproken vierten Potenz des Impulsübertrages  $q$ :

$$R \propto \frac{1}{q^4}. \quad (\text{Gl. 27})$$

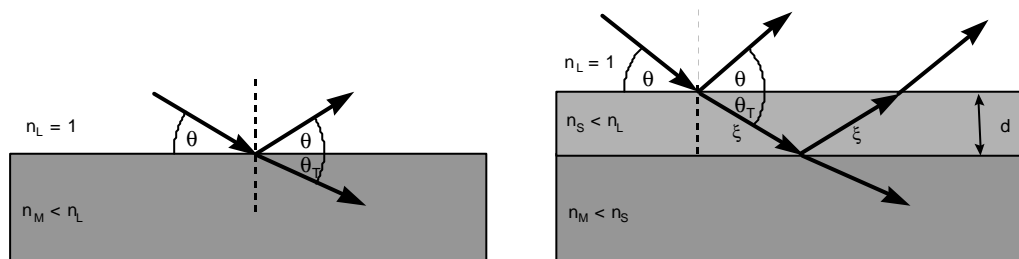


Abb. 13. Prinzip der Röntgenreflektometrie.

Es werde nun eine Schicht S mit Brechungsindex  $n_S$  in das System aufgenommen, so daß gilt  $n_L = 1 > n_S > n_M$  (Abb. 13). Damit liegt eine Situation vor, bei der Reflexion und Brechung an zwei Phasengrenzflächen stattfindet. In Abb. 14 ist eine schematische Reflexionskurve für diesen Fall zu sehen. Diese Kurve zeigt neben der Totalreflexionskante bei einem nahezu unveränderten Winkel  $\theta_k$  charakteristische Oszillationen innerhalb der rapide abfallenden Kurve. Diese Folge von Maxima und Minima, die nach Kiessig auch Fransen (*Kiessig fringe*) genannt werden, wird durch den Wechsel von konstruktiver und destruktiver Interferenz der an den beiden Grenzflächen reflektierten Strahlung

verursacht. Aus dem Abstand zwischen zwei Maxima bzw. Minima kann man leicht die Dicke  $d$  der Schicht  $S$  bestimmen. Die Bedingungen für destruktive Differenz bei zwei benachbarten Fransen 1 (bei  $\theta_1$ ) und 2 (bei  $\theta_2$ ) lauten nach Abb. 13:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \xi_1 &= m \cdot \lambda, \\ 2 \cdot \xi_2 &= (m+1) \cdot \lambda. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 28})$$

Hierbei sind  $\xi_1$  und  $\xi_2$  die (halben) Gangunterschiede, und  $m$  ist eine ganze Zahl. Aufgrund der sehr ähnlichen Brechungsindizes  $n_1 = 1$  und  $n_3$  ergibt sich, daß der Einfallswinkel  $\theta$  nahezu identisch mit dem Transmissionswinkel  $\theta_T$  ist:

$$\theta \approx \theta_T. \quad (\text{Gl. 29})$$

Wenn man  $\theta$  mit  $\sin \theta$  annähert, ergeben sich die Gangunterschiede als

$$\begin{aligned} \xi_1 &\approx d \cdot \theta_1, \\ \xi_2 &\approx d \cdot \theta_2. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 30})$$

Mit der Winkeldifferenz  $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$  läßt sich schließlich die Schichtdicke  $d$  bestimmen:

$$d \approx \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta\theta}. \quad (\text{Gl. 31})$$

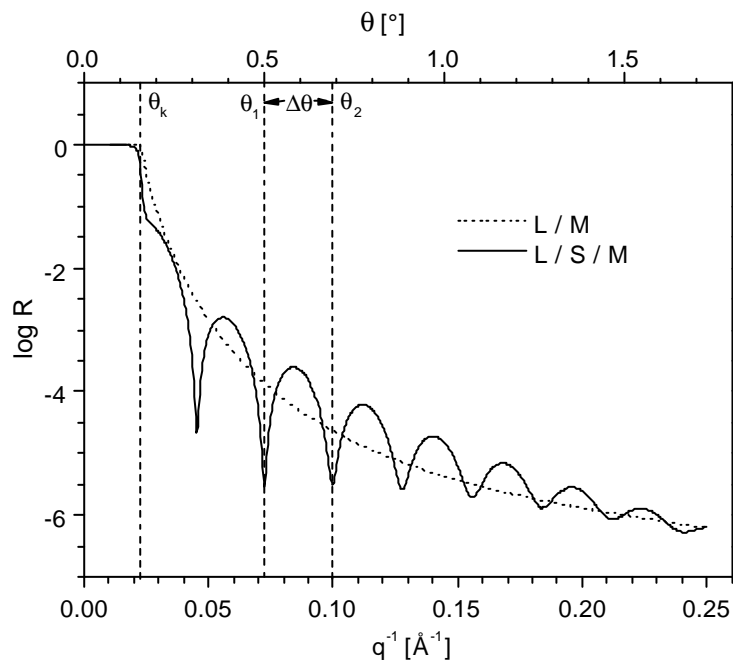


Abb. 14. Typische Reflektivitätskurven.

Die durch Röntgenreflektometrie erhaltenen Reflektivitätskurven können mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen über Variation der Schichtdicke  $d$  und der Brechungsindizes  $n_s$ ,  $n_M$  bzw. der entsprechenden Elektronendichten simuliert werden, wobei ein Formalismus von optischen Matrizen (*optical matrix formalism*) verwendet wird. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Methoden werden dabei auch die Oberflächenrauigkeiten  $\Delta d_{\text{rms}}$  von Schicht bzw. Metallsubstrat bestimmt. Die Oberflächenrauigkeit  $\Delta d_{\text{rms}}$  entspricht der Standardabweichung (*root mean square*) der Schichtdicke  $d$ :

$$\Delta d_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (d_i - d)^2}{m-1}}. \quad (\text{Gl. 32})$$

Dabei stellen die Werte  $d_i$  die einzelnen Schichtdicken im Bereich des Strahlenflecks und  $m$  die Anzahl der Werte dar. Die Proportionalität der Reflektivität  $R$  zur reziproken vierten Potenz des Impulsübertrags  $q$  gilt nur bei völlig glatten Oberflächen. Eine nicht vernachlässigbare Rauigkeit führt zu einem rascheren Abfall der Kurve. Zusätzlich sind bei nicht vernachlässigbarer Oberflächenrauigkeit die Fransen weniger ausgeprägt.

## 2.7 Semiadiabatische Adsorptionskalorimetrie

Adsorptionseenthalpien sind eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Adsorption von Polymeren auf Feststoffe. Man unterscheidet dabei zwischen molarer Lösungsadsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{LA,mol}}$  und Schmelzadsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{SA,mol}}$  (molar bezüglich Wiederholungseinheiten). Bei der Adsorption handelt es sich um einen exothermen Prozeß. Für dasselbe Polymer/Feststoff-Paar gilt, daß  $|\Delta H_{\text{LA,mol}}| < |\Delta H_{\text{SA,mol}}|$ , da bei der Schmelzadsorption keine Lösungsmittelhüllen durchbrochen werden müssen<sup>50,51</sup>. Die dabei freiwerdenden Energien  $|\Delta H_{\text{LA,mol}}|$  bzw.  $|\Delta H_{\text{SA,mol}}|$  liegen im Bereich einiger kJ/mol. Eine Möglichkeit zu deren Bestimmung besteht in der Verwendung von semiadiabatischer (isoperibolischer) Kalorimetrie<sup>52,53</sup>.

Im folgenden soll konkret auf das semiadiabatische Kalorimeter (2225 Precision Solution Calorimeter) der Firma Thermometric innerhalb des Präzisionsthermostaten (214 Single Channel Thermostat) der Firma Heto eingegangen werden<sup>53</sup> (Abb. 15). Das Vorgängermodell (8700 Precision Calorimetry System, LKB) ist bereits vielfach für derartige Zwecke verwendet worden<sup>50,51,54,55</sup>. Hier wird im allgemeinen bei der Thermostatterperatur 25 °C gemessen. Sobald die Temperatur  $\vartheta$  im Kalorimeter selbst im Bereich 24.8 °C - 25.2 °C<sup>53</sup> bei einer

Standardabweichung unter  $\pm 20 \mu\text{°C} / 5 \text{ min}$ <sup>53</sup> liegt, wird die Messung gestartet (Abb. 16). Dabei wird eine Glasampulle, die eine Polymerlösung bzw. -schmelze enthält, innerhalb des Kalorimeters auf einer Saphirspitze unter Rühren zerbrochen. Es erfolgt eine Vermischung mit dem im Glasreaktionsgefäß enthaltenen, im Lösungsmittel suspendierten Feststoff bzw. mit dem Feststoff selbst. Der Feststoff muß eine hohe spezifische Oberfläche besitzen. Man beobachtet einen Temperatursprung (Abb. 16). Die Adsorption muß vergleichsweise schnell verlaufen, da das System semiadiabatisch arbeitet. Das Kalorimeter ist vom Edelstahlzylinder des Präzisionsthermostaten umgeben, dessen Wasserbadtemperatur  $25 \text{ °C}$  eine Standardabweichung von nur  $\pm 2 \text{ m°C} / 24 \text{ h}$ <sup>53</sup> aufweist. Der Luftmantel zwischen Kalorimeter und Präzisionsthermostat erlaubt einen langsamen aber definierten Wärmefluß. Dies ist das eigentliche Prinzip des Kalorimeters. Da ein vollkommen adiabatisches System nur schwer zu realisieren ist, wird ein definiert semiadiabatisches System verwendet. Der Angleich an die Temperaturasymptote  $\vartheta_{\infty}$ , die aufgrund der stetig zugeführten Rührenergie leicht oberhalb der Thermostattemperatur  $25 \text{ °C}$  liegt, erfolgt mit einer Exponentialfunktion, die eine charakteristische semiadiabatische Zeitkonstante  $\tau_s$  besitzt:

$$\vartheta = \vartheta_{\infty} + \Delta\vartheta \cdot \exp(-t/\tau_s). \quad (\text{Gl. 33})$$

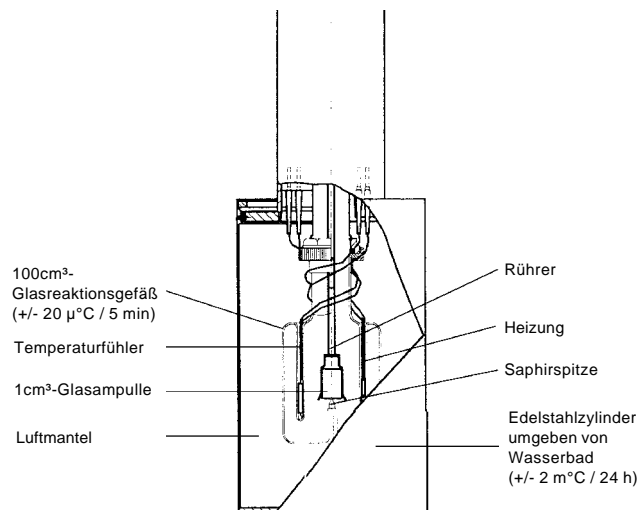


Abb. 15. *Semiadiabatisches Kalorimeter (Precision Solution Calorimeter, Thermometric) innerhalb des Präzisionsthermostaten (Single Channel Thermostat, Heto).*

Hierbei ist  $t$  die Meßzeit bzw. Adsorptionszeit. Diese Exponentialkurve wird auf der Grundlage eines Zeitbereiches, in dem die Standardabweichung unter  $\pm 20 \mu\text{°C} / 5 \text{ min}$  liegt, auf den Zeitpunkt  $t = 0$  zurückextrapoliert<sup>56</sup>, so daß der Temperatursprung  $\Delta\vartheta$  exakt bestimmt werden kann (Abb. 16). Die

semiadiabatische Zeitkonstante liegt für das verwendete Gerät bei  $\tau_s = 2.22 \text{ h}$ <sup>53</sup>. Es ist bekannt, daß nur solche Adsorptionsprozesse qualitativ präzise untersucht werden können, bei denen die Adsorption innerhalb eines Zeitraumes von  $\tau_s/10 \approx 0.25 \text{ h}$  abgeschlossen ist<sup>53</sup>.

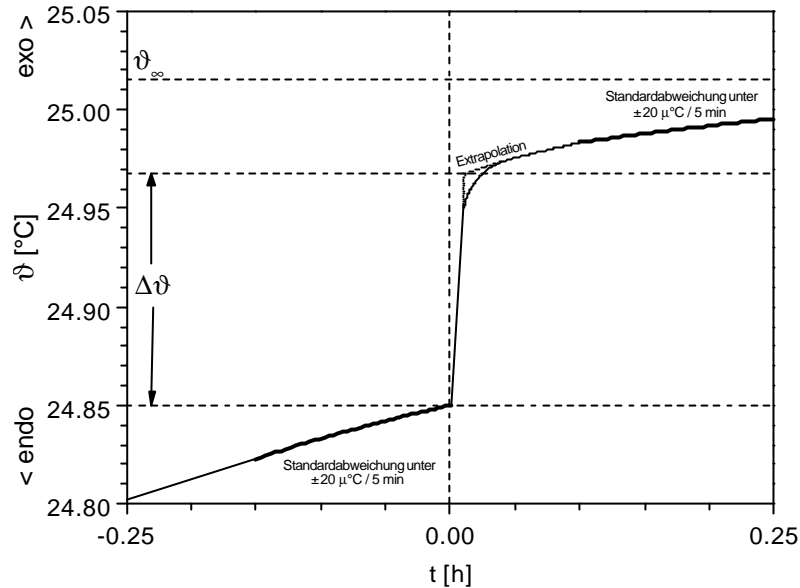


Abb. 16. Exponentieller Verlauf der Temperatur gegen die Zeit vor und nach einem adsorptionsbedingten Temperatursprung.

Zusätzlich werden die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck  $C_{p,v}$  vor und  $C_{p,n}$  nach der Messung durch Aufheizen mit einer definierten Eichenergie  $Q_E$  bestimmt. Dabei werden die Eichtemperatursprünge  $\Delta\vartheta_{E,v}$  und  $\Delta\vartheta_{E,n}$  beobachtet:

$$C_{p,v} = \frac{Q_E}{\Delta\vartheta_{E,v}},$$

$$C_{p,n} = \frac{Q_E}{\Delta\vartheta_{E,n}}. \quad (\text{Gl. 34})$$

Im allgemeinen sind beide Wärmekapazitäten identisch. Ist dies nicht der Fall, wird eine gemittelte Wärmekapazität  $C_p$  verwendet:

$$C_p = \frac{C_{p,v} + C_{p,n}}{2}. \quad (\text{Gl. 35})$$

Anhand des dabei gemessenen Temperatursprungs  $\Delta\vartheta$  kann nun mit Hilfe von  $C_p$  die Wärmetönung  $\Delta H$  berechnet werden:

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta\vartheta. \quad (\text{Gl. 36})$$

Aus der Wärmetönung  $\Delta H$  ist bei bekannter adsorbierter Menge eine Aussage über die Enthalpie  $\Delta H_{LA,mol}$  bzw.  $\Delta H_{SA,mol}$  möglich. Ebenso ist bei bekannter Enthalpie  $\Delta H_{LA,mol}$  bzw.  $\Delta H_{SA,mol}$  eine Aussage über die adsorbierte Menge möglich.

## 2.8 Rasterkraftmikroskopie

In den vergangenen Jahren hat sich die Rasterkraftmikroskopie<sup>57</sup> (*scanning force microscopy*, SFM) zur einer der wertvollsten Methoden für die Abbildung der Oberflächentopologie entwickelt. Die hohe laterale Auflösung in der x-y-Ebene und Tiefenauflösung in z-Richtung erlauben eine Darstellung bis in den atomaren Bereich. Daher wird im Englischen meist die Bezeichnung *atomic force microscopy* (AFM), verwendet. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird mit einer scharfen Spitze (*tip*, *stylus*), der an einer Blattfeder (*cantilever*) befestigt ist, die Probenoberfläche abgerastert. Diese Spitze besteht meist aus einem Silicium- oder Siliciumnitrideinkristall. Aus praktischen Gründen ist die Blattfeder fixiert und die Probe selbst schwingt auf einem x-y-z-Piezoelement. Dabei sind Auslenkungen im Mikro- bis Nanometerbereich möglich. Durch Oberflächenkräfte (Kap. 4.1.3) zwischen Spitze und Probenoberfläche wird die Blattfeder ausgelenkt. Die kombinierten Informationen aus der Auslenkung eines auf der Blattfeder reflektierten und mit einer Zweisegmentphotodiode detektierten Laserstrahles und der Auslenkung des Piezoelementes werden schließlich in eine dreidimensionale Oberflächentopographie umgewandelt (Abb. 17).

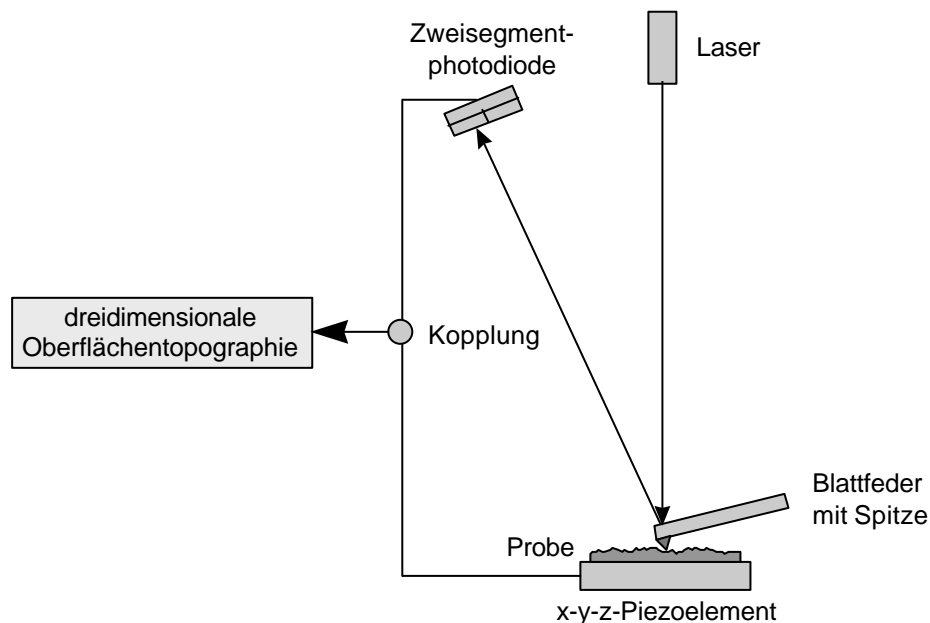


Abb. 17. Prinzip eines Rasterkraftmikroskopes.

Die Messung kann auf verschiedene Arten erfolgen. Im Kontaktmodus (*contact mode*) berührt die Spitze permanent die Probenoberfläche. Man unterscheidet hier zwischen einer Messung bei konstantem Abstand (*constant distance*) und einer Messung bei konstanter Kraft (*constant force*). Im ersten Fall schwingt das Piezoelement nur in der x-y-Ebene und aus der Auslenkung der Blattfeder ergibt sich ein Kraftprofil der Probenoberfläche. Im zweiten Fall wird die Auslenkung der Blattfeder konstant gehalten. Dies erfolgt durch eine Rückkopplung (*feedback*), die zu einer Anpassung des Abstandes in z-Richtung führt. Somit ergibt sich ein echtes Höhenprofil. Die in den Kontaktmodi ausgeübten Kräfte liegen bei etwa 100 nN, sind jedoch noch immer vergleichsweise hoch und können zu mechanischen Zerstörungen führen. Diese Modi werden meist für harte Oberflächen angewendet. Die ausgeübten Kräfte lassen sich reduzieren, indem die Spitze etwas von der Probe entfernt wird. Die Blattfeder selbst wird dadurch in Oszillationen versetzt, so daß die Spitze die Probenoberfläche nur zeitweise berührt. Man nennt dies den Klopfmodus (*tapping mode*). Dieser Modus ist besonders gut geeignet für die Messung weicher Oberflächen, wie sie bei organischen Substanzen gegeben sind. Die ausgeübten Kräfte lassen sich reduzieren, indem man unter Flüssigkeiten arbeitet, da die sogenannten Meniskuskräfte, die die Spitze in die Probe ziehen können, vermieden werden.

Aus dem topologischen Profil der Probenoberfläche läßt sich, ähnlich wie bei der Röntgenreflektometrie (Kap. 2.6), die Oberflächenrauigkeit  $\Delta d_{\text{rms}}$ , d. h. die Standardabweichung (*root mean square*) der Schichtdicke  $d$  bestimmen:

$$\Delta d_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (d_i - d)^2}{m-1}}. \quad (\text{Gl. 37})$$

Dabei stellen die Werte  $d_i$  die einzelnen Schichtdicken im abgerasterten Bereich und  $m$  die Anzahl der Werte dar.

## 2.9 Oberflächenkraftapparat

Mit dem Oberflächenkraftapparat<sup>1,2,41,58</sup> (*surface force apparatus*, SFA) können die nur schwachen Oberflächenkräfte (Kap. 4.1.3) zwischen zwei Materialien untersucht werden. Jede Oberfläche ist dabei Bestandteil eines Zylinders mit Radius  $R$ . Beide Zylinder kreuzen sich im rechten Winkel (Abb. 18). Jeder Zylinder ist mit einer Quarzfolie beklebt. Die Quarzschichten tragen den zu untersuchenden Film. Jede Quarzschicht ist auf ihrer Rückseite mit einer halbreflektierenden

Metallschicht, beispielsweise Silber, bedampft. Größere Abstände  $D_0$  werden über Mikrometerschrauben bestimmt. Die sehr kleinen Abstände  $d_p > 0$  werden bis auf  $1 \text{ \AA}$  genau über ein kalibriertes Piezoelement eingestellt. Der untere Zylinder ist jedoch über eine Blattfeder (*cantilever*) fixiert. Sobald Oberflächenkräfte auftreten, erfährt diese Feder eine Auslenkung  $d_F < 0$  bei Attraktion bzw.  $d_F > 0$  bei Repulsion. Die Auslenkung  $d_F$  ist über ihre Federkonstante  $k$  proportional zur Kraft  $F$  zwischen den beiden Oberflächen:

$$F = k \cdot d_F. \quad (\text{Gl. 38})$$

Der Abstand  $D$  zwischen beiden Oberflächen setzt sich aus  $D_0$ ,  $d_p$  und  $d_F$  zusammen:

$$D = D_0 - d_p + d_F. \quad (\text{Gl. 39})$$

Der Abstand  $D$  wird unter Verwendung von weißem Licht über ein multiples Interferogramm bestimmt. Die Prinzip dieser Bestimmung beruht auf der mehrfachen Reflexion des weißen Lichtes zwischen den beiden Silberschichten. Das austretende Licht besteht schließlich gänzlich aus konstruktiv interferiert habenden Wellenlängen. Diese lassen sich in einem Spektrometer als ein Muster aus vielen sichelförmigen farbigen Fransen erkennen. Jede Franse  $n$  gründet in Interferenzen  $n$ -ter Ordnung (*fringe of equal chromatic order*). Die Gestalt und das Farbspektrum einer jeden Franse repräsentiert den geometrischen Raum zwischen den beiden Silberschichten samt seiner Schichtdicken und Brechungsindizes. Wird der Abstand  $D$  verändert, so wandert die im Spektrometer sichtbare zentrale Franse. Aus der Veränderung der Ordnung  $n$  läßt sich die Veränderung des Abstandes  $D$  bestimmen.

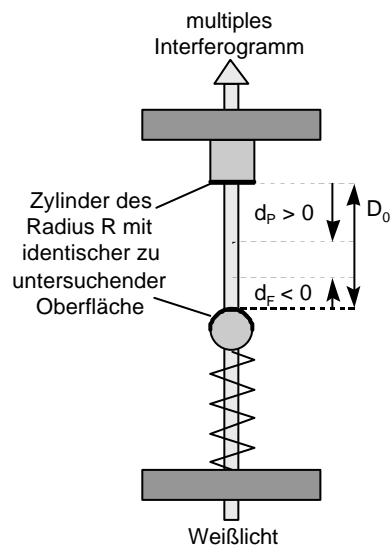


Abb. 18. Prinzip des Oberflächenkraftapparates.

Betrachtet man den idealen Verlauf der Kraft  $F$  gegen den Abstand  $D$  (Abb. 19) für die Annäherung zweier Oberflächen aus identischen Materialien, so zeigt sich eine attraktive Wechselwirkung ( $F < 0$ ,  $d_F < 0$ ). Beim Kurvenminimum  $D_{\text{vor}}$  ( $F_A < 0$ ,  $d_{F,A} < 0$ ) treten die beiden Oberflächen aufgrund nicht vernachlässigbarer Oberflächenrauigkeiten in Kontakt. Im weiteren Verlauf erfolgte eine Amortisierung der attraktiven Wechselwirkung durch eine repulsive Wechselwirkung ( $F > 0$ ,  $d_F > 0$ ) aufgrund der Oberflächenkontakte. Es erfolgt eine Oberflächenglättung bis zu einem minimalen Abstand  $D_{\text{min}}$ , der gleich der Summe der Schichtdicken auf beiden Oberflächen ist. Der Radius der kreisrunden Kontaktfläche liegt dann bei typischerweise 10 - 20  $\mu\text{m}$ . Im Idealfall ist der Kurvenverlauf reversibel und auch für die Separation gültig. Bei einer realen Separation jedoch erfolgt ein Sprung vom Abstand  $D_{\text{vor}}$  ( $F_A < 0$ ,  $d_{F,A} < 0$ ) hin zum Abstand  $D_{\text{nach}}$  ( $F = 0$ ,  $d_F = 0$ ). Es gilt

$$F_A = k \cdot d_{F,A} \quad (\text{Gl. 40})$$

Dabei ist  $F_A$  die Abreißkraft (*pull-off force*) und  $d_{F,A}$  die Auslenkung der Feder im Moment des Abreißens. Letztere wird präzise bestimmt über:

$$d_{F,A} = D_{\text{nach}} - D_{\text{vor}} \quad (\text{Gl. 41})$$

Es sei angemerkt, daß in der Praxis  $F/R$  gegen  $D$  aufgetragen wird, um die Werte zu Experimenten bei anderen Krümmungsradien  $R$  vergleichbar zu machen.

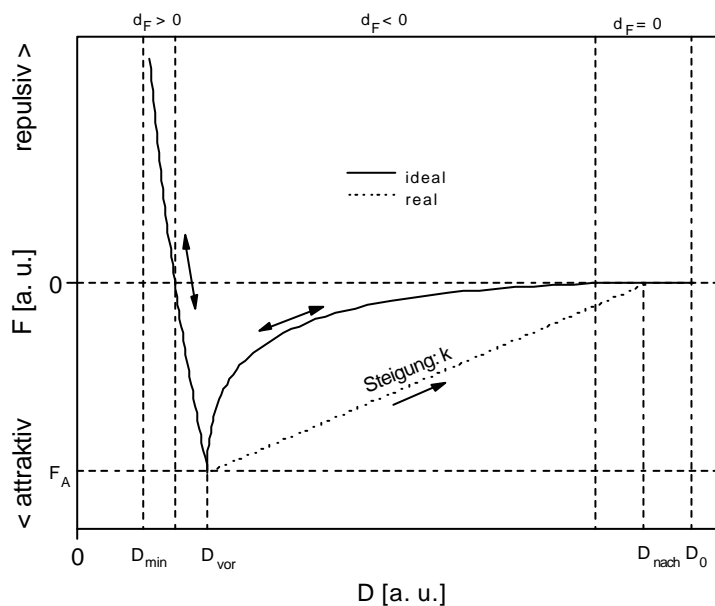


Abb. 19. Verlauf der Kraft bei Annäherung und Separation zweier identischer Oberflächen.

Typischerweise erfolgen solche Messungen bei verschwindend geringer Belastungs- bzw. Entlastungsgeschwindigkeit  $v$ , die gegeben ist als:

$$v = \frac{v_p \cdot k}{R}. \quad (\text{Gl. 42})$$

Dabei ist  $v_p$  die Separationsgeschwindigkeit, mit der sich der durch das Piezoelement geregelte Abstand  $D_p$  ändert. Der Radius  $R$  geht ein, um Einflüsse durch geringfügig unterschiedliche Krümmung der Proben auszugleichen. Durch Variation der Kraftkonstante  $k$  kann eine variable Belastungs- bzw. Entlastungsgeschwindigkeit  $v$  simuliert werden.

Die Abreißkraft  $F_A$  ist über die Johnson-Kendall-Roberts-Theorie (JKR-Theorie), mit der Oberflächenenergie  $\gamma$  (Kap. 4.1.3) verknüpft<sup>1,59</sup>:

$$\gamma = -\frac{F_A}{3\pi R}. \quad (\text{Gl. 43})$$

Die JKR-Theorie beschreibt jedoch nur eine elastische Adhäsion mit einem Separationsradius der kreisrunden Kontaktfläche  $r_s > 0$  (Abb. 20). Sie beschreibt jedoch nicht eine viskoelastische Adhäsion. In diesem Fall wird die Beziehung zwischen Abreißkraft  $F_A$  und Oberflächenenergie  $\gamma$  mit

$$\gamma = -\frac{F_A}{4\pi R} \quad (\text{Gl. 44})$$

angegeben<sup>59</sup>. Bei einer viskoelastischen Adhäsion ist der Separationsradius wegen der Mobilität der Schicht punktförmig mit  $r_s = 0$  (Abb. 20). Das heißt, daß die erforderliche Abreißkraft  $|F_A|$  höher als bei der JKR-Theorie sein muß. Dies ist eine triviale Erklärung dafür, daß der Divisor größer als bei der JKR-Theorie ist.

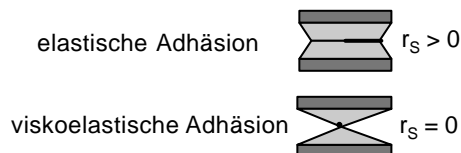


Abb. 20. Zum Separationsradius  $r_s$  bei elastischem und viskoelastischem Verhalten.

## 2.10 Tribologie

Es wurde ein Aufbau zur Bestimmung der makroskopischen tribologischen Eigenschaften in Platte/Platte-Geometrie entwickelt. Die vereinfachte Geometrie dieses Tribometers ist in Abb. 21 dargestellt. Im Verlauf eines Reibungsexperimentes wird nach einer Kontaktzeit  $t$  der eine

Reibpartner, z. B. eine massive Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Platte, mit einer Zuggeschwindigkeit  $v$  über ein Rad gezogen. Aufgrund der Belastung der Platte mit einem Gewicht der Normalkraft  $F_N$ , in das der andere Reibpartner, z. B. eine Elastomerplatte, eingelassen ist, wird senkrecht zur Normalkraft durch eine Kraftmeßdose die Reibungskraft  $F_R$  gemessen. Zur Ursache der Oberflächenkräfte siehe Kap. 4.1.3. Die Messungen erlauben die Bestimmung des Reibungskoeffizienten.

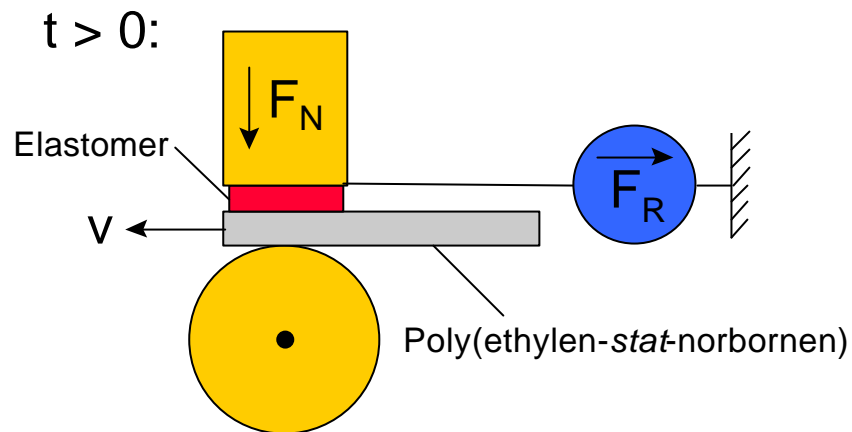


Abb. 21. Platte/Platte-Geometrie des verwendeten Meßaufbaues zur Bestimmung der tribologischen Eigenschaften zweier Reibpartner, z. B. Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und Elastomer.

### 3 Siliciumoxidoberfläche

#### 3.1 Oberflächenpolymerisation initiiert durch adsorbierten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator

##### 3.1.1 Einführung

Aufgrund der Einfachheit des Prozesses ist die Adsorption von *ex-situ* synthetisierten Blockcopolymeren aus der Lösung ein häufig verwendetes Verfahren, um die Oberfläche von anorganischen Festkörpern mit Polymeren zu modifizieren<sup>60-70</sup> (Abb. 22a). Derartige Systeme, typischerweise Diblockcopolymer, bestehen aus einem Ankerblock, der an die Substratoberfläche adsorbiert, und einem Bojenblock, der keine oder kaum Wechselwirkungen mit der Oberfläche zeigt und die gewünschten Oberflächeneigenschaften trägt<sup>14</sup>. Dieser Ansatz führt jedoch zwei Hauptprobleme mit sich.

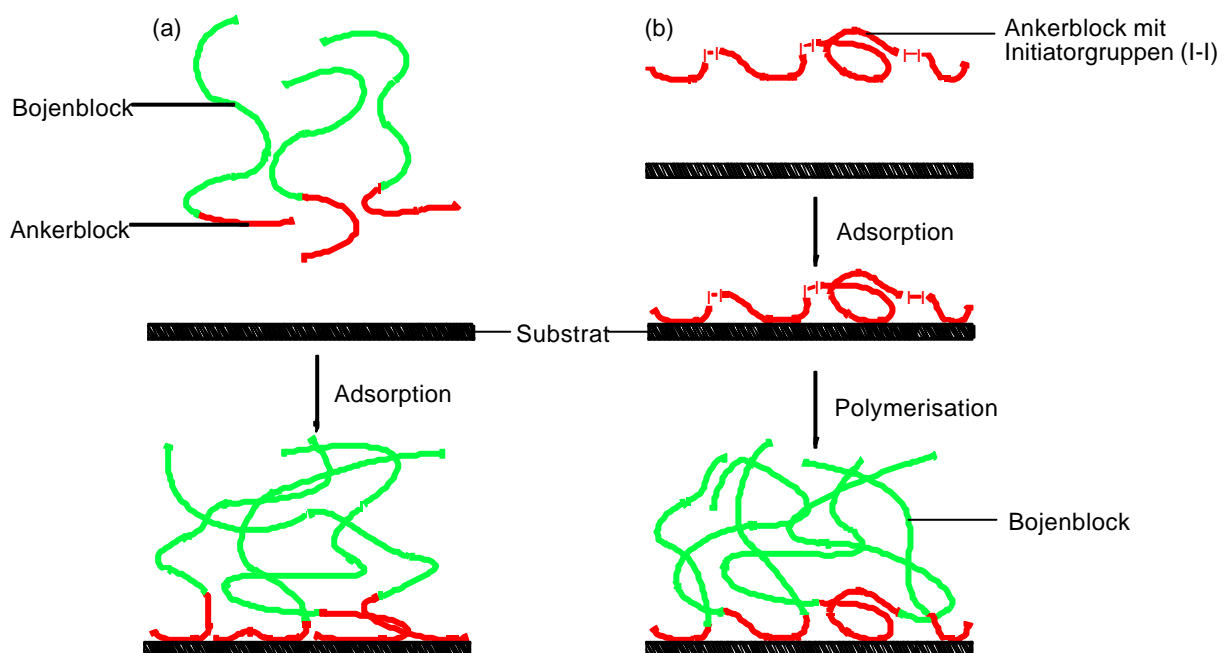


Abb. 22. (a) Adsorption von Blockcopolymeren aus der Lösung. (b) Makroinitiator-Konzept. Der Ankerblock mit Initiatorgruppen wird aus der Lösung adsorbiert. Der Bojenblock wird *in-situ* auf der Oberfläche polymerisiert.

Wie bereits erklärt, darf der eine Block keine oder kaum, der andere jedoch muß eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche besitzen. Daher müssen beide Blöcke chemisch sehr verschieden voneinander sein, was die Aufgabe eine gemeinsames Lösungsmittel zu finden, deutlich

erschwert. Typischerweise befindet sich der Ankerblock in einem schlechten Lösungsmittel bis Nichtlösungsmittel. Dabei liegt das Blockcopolymer mitunter in Micellen vor, bei denen der Ankerblock den Kern bildet. Damit kann auch die adsorbierte Schicht eine micellare Struktur aufweisen. Auch können sehr lange Zeiten zur Einstellung des Gleichgewichtes beobachtet werden. Mitunter wird das Gleichgewicht in den experimentell zugänglichen Zeiten nie erreicht, so daß nur metastabile Strukturen vorliegen<sup>14,71</sup>. In Extremfällen, bei denen ein Block stark hydrophob und der andere stark hydrophil ist, wird es unmöglich sein, ein gemeinsames Lösungsmittel zu finden. Aufgrund dieses Problems ist die Anzahl der untersuchten Systeme klein. Auch ist in den untersuchten Fällen der chemische Unterschied zwischen beiden Blöcken nur gering. Typische Beispiele sind das Poly(ethylenoxid)-*block*-poly(styrol)<sup>60-63</sup> oder das Poly(2-vinylpyridin)-*block*-poly(styrol)<sup>64-67</sup>.

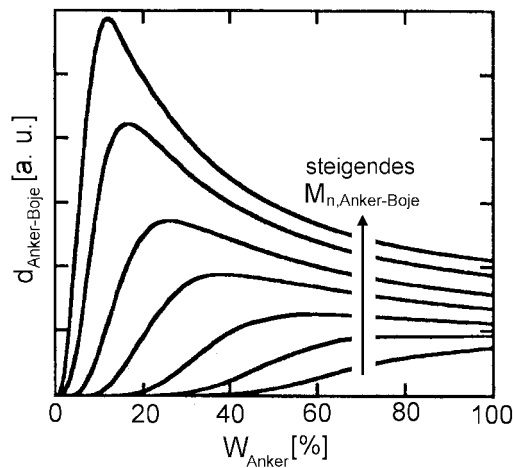


Abb. 23. Schematische Abhängigkeit der Schichtdicke vom zahlengemittelten Molekulargewicht des Diblocks und vom Massenbruch des Ankerblocks<sup>14</sup>.

Ein zweites Problem ist, daß die mit dieser Technik hergestellten Monolagen sehr dünn sind, wobei die typischen Schichtdicken  $d_{\text{Anker-Boje}}$  auch bei hohen zahlengemittelten Molekulargewichten des Diblocks kaum höher als 30 - 50 Å mit vergleichsweise geringen Pfordichten liegen. Der Grund dafür ist eine kinetische Hemmung der Anlagerung von weiteren Polymerketten, die auf eine Diffusionsbarriere aufgrund von bereits adsorbierten Ketten zurückzuführen ist<sup>72,73</sup>. Diese Diffusionsbarriere gründet in der Überlappung der oberflächenverankerten Ketten bei fortschreitender Bedeckung. Für eine Polymerkette in Lösung wird es daher zunehmend schwieriger eine Anbindungsstelle auf der Oberfläche zu erreichen. Auch wird bei konstantem zahlengemitteltem Molekulargewicht des Diblocks, das zum stöchiometrischen Rechnen erforderlich ist, nur dann eine

maximale Schichtdicke erreicht, wenn der Massenbruch des polaren Ankerblockes  $W_{\text{Anker}}$  etwa 10 bis 30 % beträgt<sup>14</sup> (Abb. 23).

In den vergangenen Jahren ist die radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation auf anorganischen Substraten entwickelt worden. Dabei wird das Polymere direkt auf der Oberfläche des Substrates erzeugt, so daß aufgrund der Natur dieses Prozesses die oben beschriebene Diffusionsbarriere nicht auftreten kann. Die nach diesem Verfahren dargestellten Strukturen weisen Schichtdicken bis zu mehreren 1000 Å mit sehr hohen Pfropfdichten auf und werden daher auch Polymerbürsten<sup>74,75</sup> (*polymer brush*) genannt. Es wurden bisher nur chemisch kovalent an die Oberfläche gebundene (chemisorbierte) Initiatoren, meist auf Basis des 4,4'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN), verwendet. Die kovalente Bindung erfolgt dabei entweder durch Immobilisierung von chloresilanderivatisierten<sup>8,9,10</sup> bzw. alkoxyisilanderivatisierten<sup>11</sup> Initiatoren auf Siliciumoxidoberflächen oder von disulfidderivatisierten Initiatoren<sup>12</sup> auf Goldoberflächen.

Im folgenden wird ein adsorbiertes (physisorbiertes) Initiatorsystem vorgestellt (Abb. 22b). Hierbei wird ein hydrophiler Ankerblock, der Initiatorgruppen trägt, der Makroinitiator, an die Oberfläche eines hydrophilen Substrates adsorbiert. Im Anschluß daran wird der hydrophobe Bojenblock *in-situ* auf der Oberfläche zu einer amphiphilen Blockcopolymerschicht polymerisiert. Als Beispiel für den Ankerblock wird dazu das hydrophile Poly( $\epsilon$ -caprolacton) gewählt (Abb. 24), da es bekanntermaßen auf hydrophile Oberflächen wie Siliciumoxid<sup>50,51</sup> oder Calciumcarbonat<sup>76</sup> adsorbiert. Die Adsorption auf die Siliciumoxidoberfläche erfolgt unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Estercarbonylgruppen des Makroinitiators und den Silanolgruppen des Siliciumoxid<sup>50,51</sup>. Um ein derartiges System zu realisieren, wird ein Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator mit AIBN-analogen Gruppen synthetisiert (Kap. 3.1.2) und aus einer Lösung in Toluol auf die Siliciumoxidoberfläche absorbiert (Kap. 3.1.3). Der adsorbierte Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator wird schließlich genutzt, um Alkylmethacrylate oder Alkylacrylate in Dekalin oder Toluol thermisch initiiert zu polymerisieren (Kap. 3.1.4). Hierbei entsteht auf Siliciumoxid adsorbiertes Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(alkylmethacrylat) oder -poly(alkylacrylat) in Form einer Polymerbürste. Im weiteren werden die dargestellten Schichtsysteme in ihren Eigenschaften untersucht (Kap. 3.1.5) und ihre Anwendbarkeit in der Photolithographie dargestellt (Kap. 3.1.6). Es sei angemerkt, daß die Verwendung von Makroinitiatoren zur Darstellung von Blockcopolymeren durch radikalische Polymerisation ein in Lösung vielfach angewendetes Verfahren ist<sup>77</sup>.

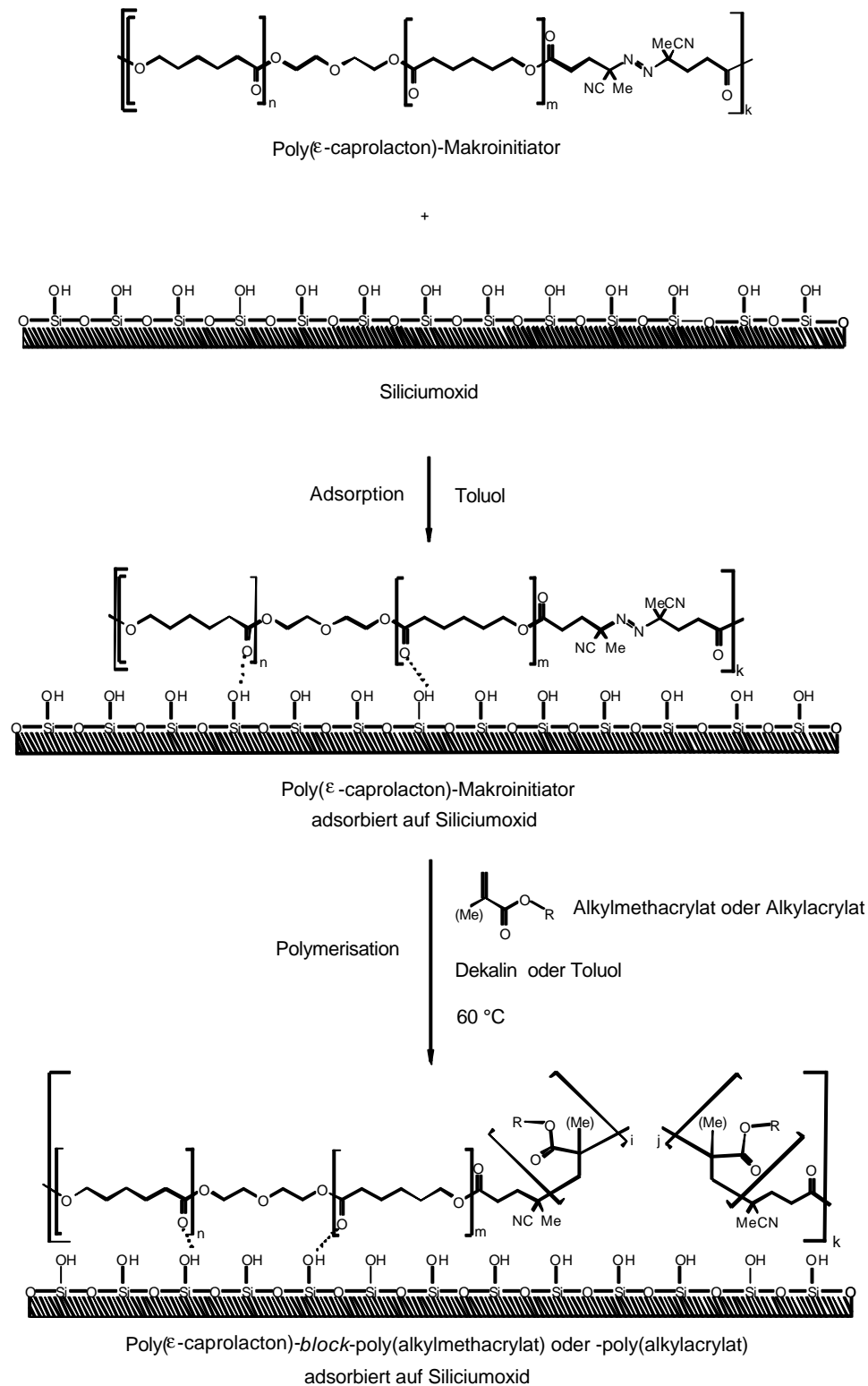


Abb. 24. Verwirklichung des Makroinitiatorkonzeptes anhand eines konkreten Systems. Ein Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator mit AIBN-analogen Strukturen wird auf die Siliciumoxidoberfläche adsorbiert. Es schließt sich die thermisch initiierte Oberflächenpolymerisation von Alkylmethacrylaten oder Alkylacrylaten zu amphiphilen Blockcopolymeren an.

### 3.1.2 Synthese des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators

Zur Synthese des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators wurde zunächst das 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) nach einer leicht abgewandelten Literatursynthese<sup>78</sup> aus 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäure) durch Umsatz mit Phosphorpentachlorid in Dichlormethan hergestellt (Abb. 25). Dann erfolgte die Polykondensation von 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) mit dem Makromonomeren Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol zum Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator in Gegenwart von Triethylamin als Säurefänger. Dazu und auch für die noch folgenden Schritte der Adsorption und Oberflächenpolymerisation wurde die Löslichkeit des Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Aus Lösungsmitteltests und der Literatur<sup>79</sup> ging hervor, daß Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, *n*-Heptan, Cyclohexan und Dekalin unlöslich ist. In Lösungsmitteln mittlerer Polarität wie Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Toluol, *tert*-Butylmethylether, Chloroform, THF, 1,1-Dichlorethen, 2-Butanon, Aceton, Dioxan, Ethylacetat und Acetonitril ist es löslich. In polaren Lösungsmitteln wie Cyclohexanol, *iso*-Propanol, Ethanol, Methanol und Wasser ist es wieder unlöslich. Somit erfolgte die Polykondensation im Lösungsmittel Toluol in Gegenwart von Triethylamin als Säurefänger nach einer Standardprozedur<sup>80</sup> (Abb. 25).

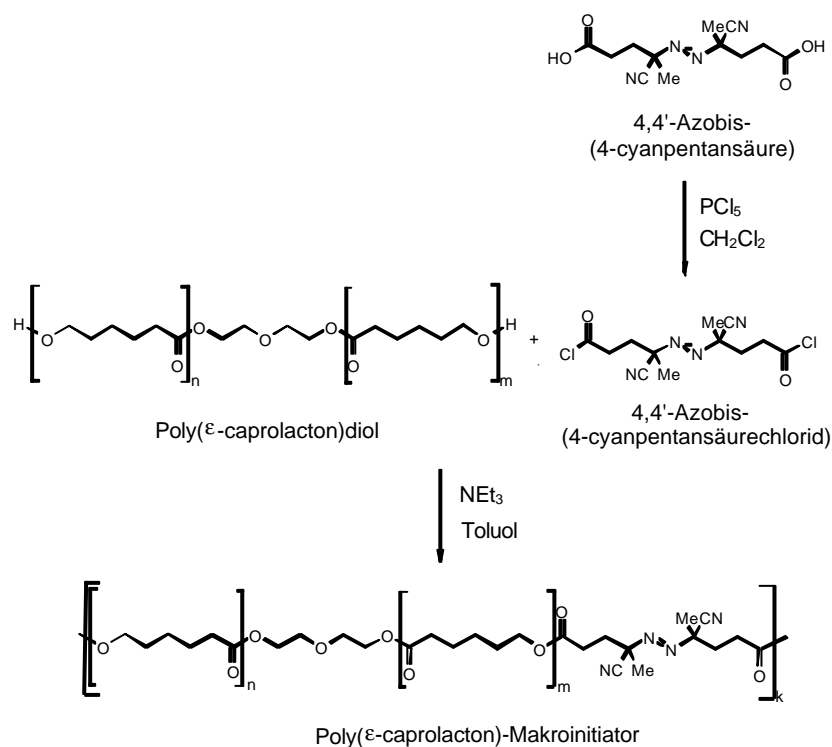


Abb. 25. Synthese des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators.

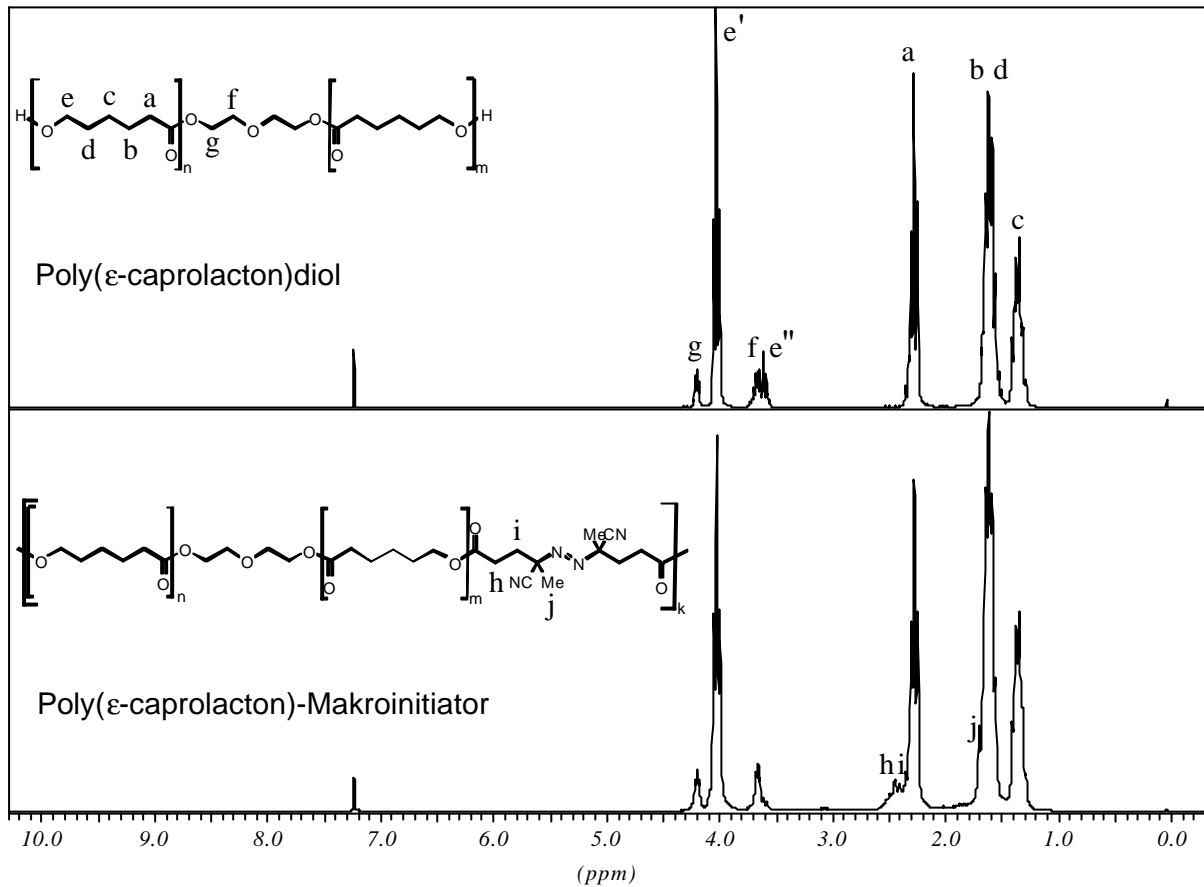


Abb. 26.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol und des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators.

Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wird typischerweise durch anionische Polymerisation<sup>81</sup> hergestellt. Im vorliegenden Fall war die Initiierung durch Diglykolat<sup>82</sup> erfolgt. Die präzise Bestimmung des zahlengemittelten Molekulargewichtes  $M_{n,\text{PCLD}}$  des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol erfolgte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse, wobei die Signalzuweisung anhand der Literatur erfolgte<sup>83,84</sup>. In Abb. 26 erkennt man, daß die Integrale a und  $(g + e' + f + e'')$  leicht bestimmt werden können. Der zahlengemittelte Polymerisationsgrad des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol  $P_{n,\text{PCLD}}$  ist gegeben als

$$P_{n,\text{PCLD}} = n + m = \frac{2a}{g}. \quad (\text{Gl. 45})$$

Zusätzlich gilt

$$g = f, \quad (\text{Gl. 46})$$

$$e' + e'' = e, \quad (\text{Gl. 47})$$

$$e = a. \quad (\text{Gl. 48})$$

Damit ergibt sich

$$P_{n,\text{PCLD}} = \frac{4a}{(g + e' + f + e'') - a} \quad (\text{Gl. 49})$$

Es wurde der Wert  $P_{n,\text{PCLD}} = 13.0$  bestimmt. Daraus ließ sich ebenso das zahlengemittelte Molekulargewicht  $M_{n,\text{PCLD}}$  berechnen:

$$M_{n,\text{PCLD}} = P_{n,\text{PCLD}} \cdot M_{\text{CL}} + M_{\text{DG}} \quad (\text{Gl. 50})$$

Mit der Molmasse  $M_{\text{CL}} = 114.14$  g/mol einer  $\epsilon$ -Caprolactonwiederholungseinheit und der Molmasse  $M_{\text{DG}} = 106.12$  g/mol eines Diglykolmoleküles ergab sich  $M_{n,\text{PCLD}} = 1590$  g/mol. Dieses Ergebnis wurde durch GPC gegen eine Poly(styrol)/THF-Eichkurve mit  $M_{n,\text{PCLD}} = 1600$  g/mol und  $D_{\text{PCLD}} = 2.2$  bestätigt (Abb. 27).

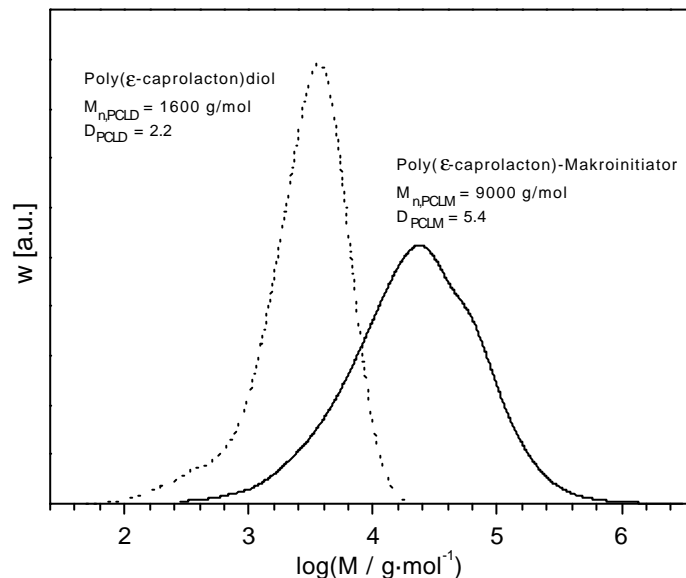


Abb. 27. GPC-Molekulargewichtsbestimmung gegen eine Poly(styrol)/THF-Eichkurve.

Da hochmolekularer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator nur marginal löslich oder sogar unlöslich in organischen Standardlösungsmitteln ist, wurde ein Initiator von niederem Molekulargewicht synthetisiert. Dies erfolgte durch Einstellen des molaren Ansatzverhältnisses

$$r_A = \frac{n_{\text{ABSC}}}{n_{\text{PCLD}}} \quad (\text{Gl. 51})$$

der Stoffmenge  $n_{\text{ABSC}}$  an 4,4'-Azobis(4-cyanpentensäurechlorid) und der Stoffmenge  $n_{\text{PCLD}}$  an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol auf 0.81. Mit einem Überschuss an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wurde zudem der Anteil an endständigem 4,4'-Azobis(4-cyanpentensäurechlorid) reduziert. Der Vergleich der

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol und Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators bestätigt zunächst qualitativ durch die Präsenz von Signalen, die auf das 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) zurückzuführen sind, daß Polykondensation stattfand (Abb. 26). Das tatsächliche molare Einbauverhältnis  $r_E$  der zwei Monomeren wurde durch Endgruppenanalyse bestimmt. In Abb. 26 erkennt man, daß die Integrale  $(h + i + a)$  und  $(g + e' + f + e'')$  leicht bestimmt werden können. Das molare Einbauverhältnis  $r_E$  ist gegeben als

$$r_E = \frac{h + i}{g + f}. \quad (\text{Gl. 52})$$

Zusätzlich gilt

$$e' + e'' = e, \quad (\text{Gl. 53})$$

$$e = a, \quad (\text{Gl. 54})$$

$$a = \frac{(g + e' + f + e'')}{1 + 4/P_{n,\text{PCLD}}}. \quad (\text{Gl. 55})$$

Damit ergibt sich

$$r_E = \frac{(h + i + a) - \frac{(g + e' + f + e'')}{1 + 4/P_{n,\text{PCLD}}}}{(g + e' + f + e'') \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + 4/P_{n,\text{PCLD}}}\right)}. \quad (\text{Gl. 56})$$

Es wurde das molare Einbauverhältnis  $r_E = 0.78$  ermittelt.

Das molare Einbauverhältnis  $r_E$  konnte auch über TGA bestimmt werden, denn die Stufe in der TGA-Heizkurve eines Azogruppen enthaltenden Stoffes ist auf den Massenverlust  $m_{\text{N}_2}$  durch die Freisetzung von Stickstoff zurückzuführen. Der Makroinitiator zeigte einen relativen Massenverlust von  $m_{\text{N}_2}/m_0 = 0.0134$  (Abb. 28), wobei  $m_0$  die anfängliche Masse darstellt. Über Stöchiometrie ergibt sich, daß

$$r_E = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \bigg/ \frac{m_0 - \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}}(M_{\text{ABSC}} - 2M_{\text{Cl}})}{M_{\text{PCLD}} - 2M_{\text{H}}}. \quad (\text{Gl. 57})$$

Hierbei sind  $M_{\text{N}_2} = 28.01$  g/mol,  $M_{\text{ABSC}} = 317.17$  g/mol und  $M_{\text{Cl}} = 35.45$  g/mol und  $M_{\text{H}} = 1.01$  g/mol die Molmassen eines Stickstoffmoleküles, eines 4,4'-Azobis(4-

cyanpentansäurechlorid)-Moleküles, eines Chloratoms bzw. eines Wasserstoffatoms. Erweitern mit  $1/m_0$  liefert

$$r_E = \frac{m_{N_2}}{m_0 \cdot M_{N_2}} \left/ \frac{1 - \frac{m_{N_2}}{m_0 \cdot M_{N_2}} (M_{ABSC} - 2M_{Cl})}{M_{PCLD} - 2M_H} \right. . \quad (Gl. 58)$$

Mit dem bestimmten relativen Massenverlust  $m_{N_2}/m_0 = 0.0134$  ergab sich das molare Einbauverhältnis  $r_E = 0.86$ .

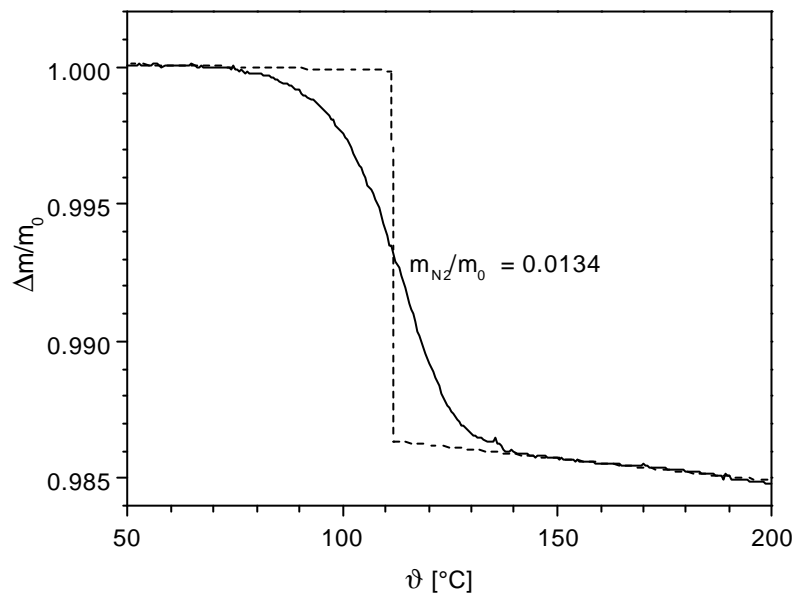


Abb. 28. TGA-Heizkurve des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Die beiden molaren Einbauverhältnisse, die nach  $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse bzw. TGA bestimmt worden waren, wurden zu  $r_E = 0.82$  gemittelt, was sehr nah an dem molaren Ansatzverhältnis  $r_A = 0.81$  lag. Aus diesem Wert ließ sich ableiten, daß in jedem Makroinitiatormolekül  $r_E/P_{n,PCLD} = 5.1/81$  Azoeinheiten pro  $\epsilon$ -Caprolactonwiederholungseinheiten vorliegen. Mit Hilfe von  $r_A$  ließ sich der zahlengemittelte Polymerisationsgrad  $P_{n,PCLM}$  bestimmen<sup>85</sup>:

$$P_{n,PCLM} = 2k = \frac{1 + r_E}{1 - r_E} . \quad (Gl. 59)$$

Es ergab sich  $P_{n,PCLM} = 10.1$ . Damit konnte auch der zahlengemittelte Polymerisationsgrad  $M_{n,PCLM}$  ermittelt werden:

$$M_{n,PCLM} = \frac{P_{n,PCLM}}{2} (M_{n,PCLD} - 2M_H + M_{ABSC} - 2M_{Cl}). \quad (Gl. 60)$$

Es wurde  $M_{n,PCLM} = 9250$  g/mol bestimmt. Dieses Ergebnis wurde durch GPC gegen eine Poly(styrol)/THF-Eichkurve mit  $M_{n,PCLM} = 9000$  g/mol bestätigt (Abb. 27). Die dabei bestimmte vergleichsweise hohe Polydispersität  $D_{PCLM} = 5.4$  muß auf Effekte der bereits beschriebenen geringen Löslichkeit von hochmolekularem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator in Toluol erklärt werden.

### 3.1.3 Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators

Zur Untersuchung der Adsorption wurden drei verschiedene Sorten an Siliciumoxidsubstraten verwendet. Diese waren aufgedampftes Siliciumoxid, beidseitig polierte Siliciumwafer mit einer natürlichen Siliciumoxidschicht von etwa 30 Å oder Kieselgel. Die Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators auf Siliciumoxid erfolgte aus Toluol über einen Zeitraum von 16 h. Es schloß sich jeweils eine kontinuierliche Extraktion mit Toluol für 16 h an.

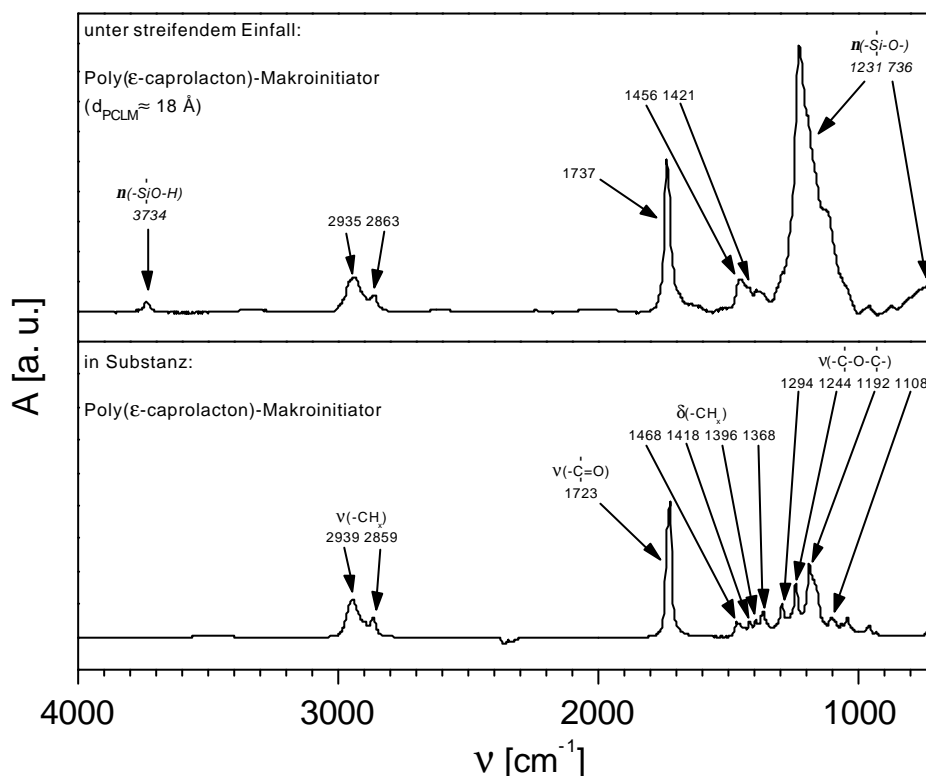


Abb. 29. IR-Spektrum des auf Siliciumoxid adsorbierten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators im Vergleich zum Spektrum in Substanz.

Zur IR-Spektroskopie unter streifendem Einfall (Abb. 29) wurde auf Gold aufgedampftes Siliciumoxid als Substrat verwendet. Es zeigte sich, daß das IR-Spektrum einer Monolage des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators der abgeschätzten Dicke  $d_{\text{PCLM}} \approx 18 \text{ \AA}$  (Abb. 32) in guter Übereinstimmung zum Substanzspektrum des Makroinitiators ist. Die Verschiebung der Carbonylkohlenstoff-Sauerstoff-Valenzschwingung von 1723  $\text{cm}^{-1}$  für den Makroinitiator in Substanz hin zu 1737  $\text{cm}^{-1}$  für eine Monolage (*monolayer*) ist auf den Verlust der Kristallinität und dem damit verbundenen Verlust der intermolekularen Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Man vergleiche auch mit den DSC-Messungen in Abb. 34 weiter unten. Die Präsenz der Silanolsauerstoff-Wasserstoff-

Valenzschwingung und der das Spektrum dominierenden Silicium-Sauerstoff-Valenzschwingungen gründet in einem Dickenunterschied der aufgedampften Siliciumoxidschicht von Probe und Referenz. Die Bandenzuweisung erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

Um Ergebnisse aus SPS- oder Ellipsometriemessungen bestimmen zu können, mußte der Brechungsindex des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators bei Raumtemperatur bekannt sein. Da der Makroinitiator nur wenige Azoeinheiten besitzt, kann dessen Brechungsindex mit dem des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol angenähert werden. Die adsorbierten Monolagen sind jedoch in einem amorphen Zustand. Das Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol selbst ist aber bei Raumtemperatur kristallin und schmilzt bei  $\vartheta_{M,PCLD} = 35$  °C. Somit wurde der Brechungsindex von amorphem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol bei Raumtemperatur durch Extrapolation der durch Refraktometrie gewonnenen Brechungsindizes der Schmelze zu  $n = 1.472$  bestimmt (Abb. 30).

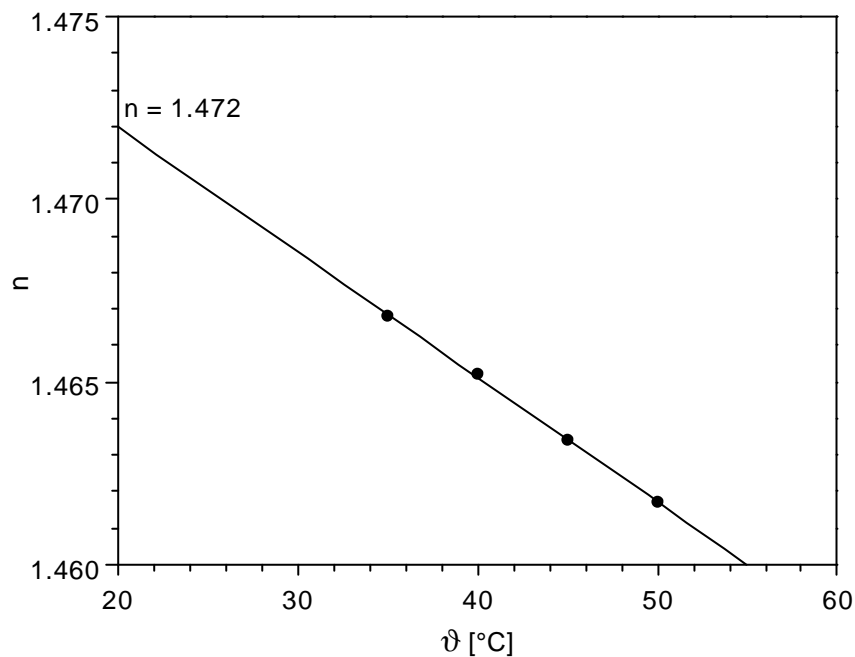


Abb. 30. Bestimmung des Brechungsindex (Natrium-D-Linie, 589.3 nm) von amorphem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol bei Raumtemperatur durch Extrapolation der Brechungsindizes der Schmelze.

Zur SPS wurde auf Silber aufgedampftes Siliciumoxid als Substrat verwendet. Die Lösungskonzentration  $c_{\varnothing WE}$  der durchschnittlichen Wiederholungseinheit definiert sich über das Molekulargewicht  $M_{\varnothing WE}$  der durchschnittlichen Wiederholungseinheit. Die Definition von  $M_{\varnothing WE}$  ist sinnvoll, da sowohl Carbonylgruppen aus dem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol als auch aus dem 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) Wasserstoffbrücken bilden können:

$$M_{\emptyset_{WE}} \equiv \frac{P_{n,PCLD} \cdot M_{CL} + (M_{DG} - 2M_H) + (M_{ABSC} - 2M_{Cl})}{P_{n,PCLD} + 2}. \quad (Gl. 61)$$

Es ergibt sich  $M_{\emptyset_{WE}} = 122.28$  g/mol. In Abb. 31 sind typische SPS-Reflektivitätskurven desselben Substrates vor und nach der Adsorption einer Monolage des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators aus einer Lösung der Konzentration  $c_{\emptyset_{WU}} = 0.085$  mol/l zu sehen. Die im Beispiel beobachtete Winkelverschiebung entspricht einer Schichtdicke von  $d_{PCLM} = 20$  Å.

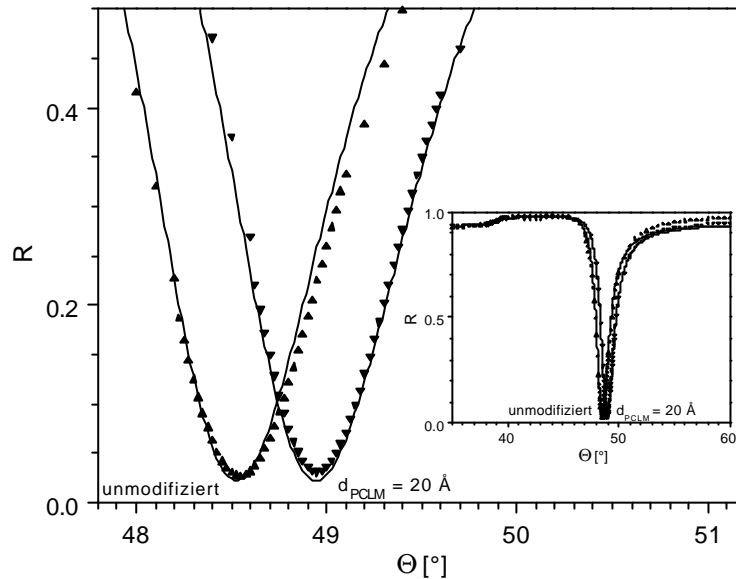


Abb. 31. SPS-Reflektivitätskurven für dasselbe Siliciumoxidsubstrat vor und nach Adsorption einer Monolage des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators bei einer Lösungskonzentration von  $c_{\emptyset_{WH}} = 0.085$  mol/l.

In Abb. 32 ist der Verlauf der auf aufgedampftes Siliciumoxid adsorbierten Schichtdicke  $d_{PCLM}$  nach Extraktion gegen die logarithmische Konzentration  $c_{\emptyset_{WU}}$  zu sehen. Man erkennt, daß sich hin zu niedrigen Konzentrationen  $c_{\emptyset_{WU}}$  eine konstante minimale Schichtdicke einstellt. Dies ist auf eine extrem flache, pfannkuchenartige (*pan-cake like*) Konformation mit einer hohen Anzahl an Wasserstoffbrücken pro Kette zurückzuführen. Auch hin zu hohen Lösungskonzentrationen  $c_{\emptyset_{WU}}$  nähert sich die adsorbierte Schichtdicke  $d_{PCLM}$  einem Grenzwert. Es stellt sich eine maximale, gesättigte Schichtdicke ein, bei der eine maximale Menge an Silanolgruppen Wasserstoffbrücken gebildet haben. Es sei angemerkt, daß ein vergleichbares Verhalten der Schichtdicke gegen die Lösungskonzentration bereits bei anderen Systemen, beispielsweise bei der Immobilisierung von Poly(ethyloxazolin-*stat*-ethylenimin) auf mit *N*-Hydroxysuccinimid funktionalisierte Oberflächen<sup>86</sup>,

gefunden wurde. Für planare Substrate wurde im folgenden eine feste Lösungskonzentration von  $c_{\emptyset WU} = 0.085 \text{ mol/l}$  verwendet.

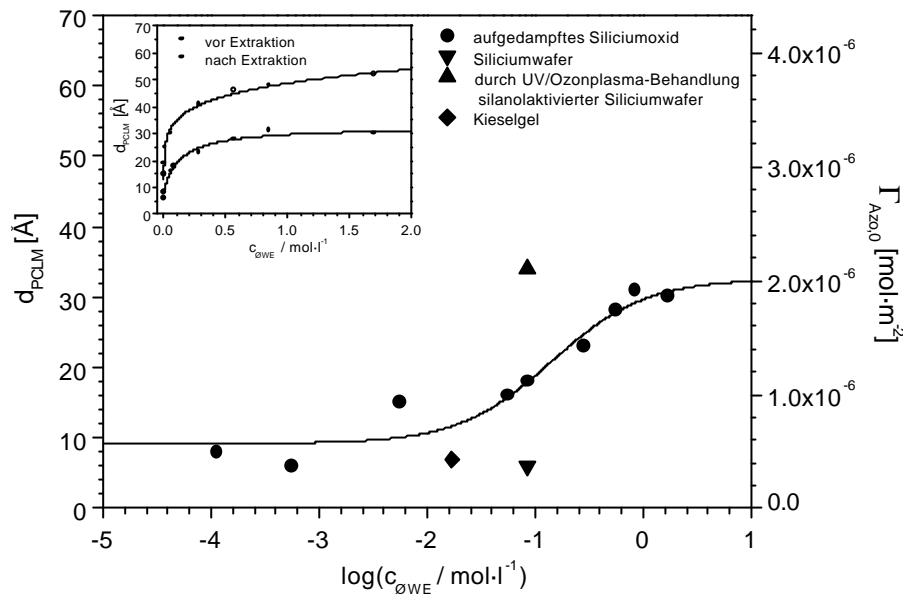


Abb. 32. Schichtdicke an adsorbiertem Makroinitiator und anfängliche Oberflächendichte an Azogruppen auf verschiedenen Siliciumoxidoberflächen.

Es zeigte sich, dass auch die Art des Substrates die erzielbare Schichtdicke  $d_{PCLM}$  an Makroinitiator beeinflusst. Auf aufgedampften Siliciumoxid wurde eine Schichtdicke von  $d_{PCLM} = 18 \pm 6 \text{ \AA}$  (Mittelwert und Standardabweichung von 24 Substraten) erzielt. Auf polierten Siliciumwafern wurde durch Ellipsometrie eine Schichtdicke von  $d_{PCLM} = 6 \pm 2 \text{ \AA}$  (Mittelwert und Standardabweichung von 10 Substraten) bestimmt. Wurden die Siliciumwafer kurz vor der Adsorption durch UV/Ozonplasma-Behandlung silanolaktiviert, erzielte man eine Schichtdicke von  $d_{PCLM} = 34 \pm 10 \text{ \AA}$  (Mittelwert und Standardabweichung von 15 Substraten). Während bei der Adsorption auf planare Substrate die Lösungskonzentration  $c_{\emptyset WU}$  aufgrund des Substanzüberschusses in Lösung annähernd konstant bleibt, verändert sich bei der Adsorption auf Kieselgel die Lösungskonzentration  $c_{\emptyset WU}$ . Die eigentliche Gleichgewichtskonzentration  $c_{\emptyset WU}$  ergibt sich nach

$$c_{\emptyset WE} = \frac{m_{PCLM,0} - m_{PCLM,a}}{M_{\emptyset WE} \cdot V} \quad (Gl. 62)$$

Dabei ist  $m_{PCLM,0}$  die anfängliche,  $m_{PCLM,a}$  die adsorbierte Masse an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator und  $V$  das Volumen. Die Schichtdicke  $d_{PCLM}$  auf Kieselgel wurde durch

$$d_{\text{PCLM}} = \frac{m_{\text{PCLM,a}} / \rho_{\text{PCLM}}}{m_{\text{SiO}_x} \cdot A_{\text{spez,SiO}_x}} \quad (\text{Gl. 63})$$

bestimmt. Die Dichte  $\rho_{\text{PCLM}}$  des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators wurde dabei identisch mit der des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol angenommen. Selbige wurde durch Pyknometrie zu  $1.122 \text{ g/cm}^3$  bestimmt.  $m_{\text{SiO}_x}$  ist die Masse an Kieselgel und  $A_{\text{spez,SiO}_x}$  dessen spezifische Oberfläche. Es ergab sich bei der Verwendung von Kieselgel als Substrat bei der Gleichgewichtskonzentration  $c_{\text{ØWU}} = 0.016 \text{ mol/l}$  eine Schichtdicke von  $d_{\text{PCLM}} = 7 \pm 1 \text{ \AA}$  (Mittelwerte und Standardabweichung aus drei Messungen, Tab. 1 bzw. Abb. 34).

In Abb. 32 sind die auf verschiedenen Substraten bestimmten Schichtdicken noch einmal zusammengefaßt. Diese Unterschiede sind zum einen auf unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten zurückzuführen, denn je rauher eine Oberfläche ist, umso größer ist die wahre Fläche, die Anzahl an Silanolgruppen und die adsorbierte Schichtdicke  $d_{\text{PCLM}}$ . So ist beispielsweise die Schichtdicke auf aufgedampftem Siliciumoxid höher als auf Siliciumwafern, da die Rauigkeit von aufgedampftem Siliciumoxid höher ist als die von Siliciumwafern. Andererseits sind die Unterschiede auf die Oberflächendichte an Silanolgruppen zurückzuführen, denn je mehr Silanolgruppen vorhanden sind, umso höher ist die adsorbierte Schichtdicke  $d_{\text{PCLM}}$ . So ist beispielsweise die Schichtdicke auf durch UV/Ozonplasma-Behandlung aktivierten Siliciumwafern höher als auf nichtaktivierten Siliciumwafern.

Die anfängliche Oberflächendichte  $\Gamma_{\text{Azo},0}$  der Azogruppen innerhalb der Initiatormonolage ist ein wichtiger Parameter für die spätere *in-situ* Oberflächenpolymerisation:

$$\Gamma_{\text{Azo},0} = \frac{d_{\text{PCLM}} \cdot \rho_{\text{PCLM}} \cdot P_{\text{n,PCLM}} / 2}{M_{\text{n,PCLM}}} \quad (\text{Gl. 64})$$

Diese Skala ist in Abb. 32 zusätzlich angegeben. Im besonderen entsprachen die weiter oben beschriebenen Schichtdicken  $d_{\text{PCLM}}$  den Oberflächendichten  $\Gamma_{\text{Azo},0} = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  auf aufgedampftem Siliciumoxid,  $0.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  auf Siliciumwafern,  $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  auf durch UV/Ozon-Behandlung silanolaktivierten Siliciumwafern und  $0.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  auf Kieselgel.

Schließlich beschreibt der Einsatz in Abb. 32 erneut die Schichtdicken  $d_{\text{PCLM}}$  auf aufgedampftem Siliciumoxid, hier jedoch gegen die lineare Lösungskonzentration  $c_{\text{ØWE}}$ . Zusätzlich zu den gewohnten Werten nach der Extraktion sind auch die Schichtdicken vor der Extraktion, d. h. nur nach einfachem Spülen, angegeben. Es zeigte sich, daß ein Teil der zunächst gebildeten Schicht nur schwach verankert ist und durch 16stündige kontinuierliche Extraktion mit Toluol entfernt werden

kann. Die eigentliche Monolage bleibt aufgrund starker Wasserstoffbrücken zum Siliciumoxid auch nach der Extraktion adsorbiert. Eine zweite Extraktion unter identischen Bedingungen ergab keine weitere Schichtdickenabnahme.

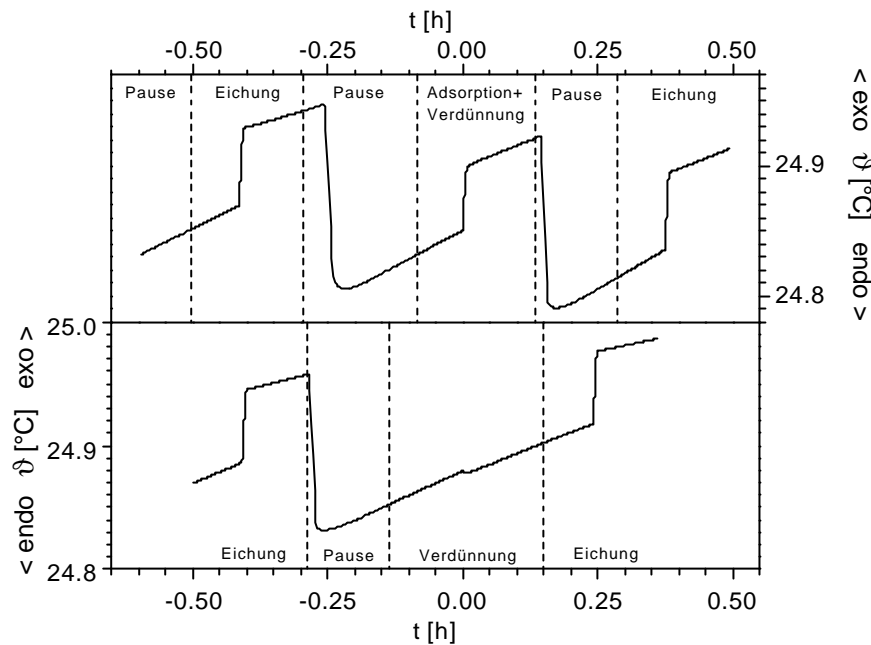


Abb. 33. Temperatursprung aufgrund von Adsorption und Verdünnung beim Vermischen einer Emulsion von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator in Toluol mit einer Suspension von Kieselgel in Toluol (Ansatz 1). Als Referenz ist der Temperatursprung, der nur auf die Verdünnung zurückzuführen ist, aufgeführt. Beide Signale sind von Eichungen der Energie  $Q_E = 10 \text{ J}$  umgeben.

Eine wichtige Voraussetzung für den erfolgreichen Adsorptionsprozeß der Makroinitiatorketten aus der Lösung in Toluol ist eine ausreichend hohe molare Lösungsadsorptionsenthalpie  $|\Delta H_{LA,mol}|$ . Die Lösungsadsorptionsenthalpie impliziert die Bindungsstärke der Makroinitiatorketten an die Oberfläche in Gegenwart des Lösungsmittels Toluol. Daher wurde die Lösungsadsorptionsenthalpie  $\Delta H_{LA}$  durch semiadiabatische Adsorptionskalorimetrie bestimmt. Hier wurden jedoch aufgrund der geringen Oberfläche keine planaren Siliciumwafer sondern Kieselgel von hoher spezifischer Oberfläche  $A_{spez,SiO_x} = 285 \text{ m}^2/\text{g}$  verwendet. Für eine Messung wurde die Masse  $m_{PCLM,0} \approx 0.5 \text{ g}$  an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator in Form einer 50gew%igen Lösung in Toluol, genauer gesagt in Form einer Emulsion, da sich der Makroinitiator bei dieser Konzentration nicht vollständig löst, mit einer Suspension von  $m_{SiO_x} \approx 1 \text{ g}$  Kieselgel in 100 ml Toluol bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  vermischt. Abb. 33 zeigt einen dafür typischen

Verlauf der Temperatur  $\vartheta$  gegen die Adsorptionszeit  $t$ . Die spontane Adsorption nebst Verdünnung des Makroinitiators ist durch einen deutlichen Temperatursprung zu erkennen. Die diesem Temperatursprung entsprechende Lösungsadsorptionsenthalpie  $\Delta H_{LA}$  ergibt sich aus der eigentlichen Wärmetönung  $\Delta H$  korrigiert um die Verdünnungswärme:

$$\Delta H_{LA} = \Delta H - m_{PCLM,0} \cdot \Delta H_{V,spez} \quad (Gl. 65)$$

Hierbei ist  $\Delta H_{V,spez}$  die spezifische Verdünnungsenthalpie, die zuvor unter Durchführung des Experimentes ohne die Anwesenheit von Kieselgel ermittelt worden war. Es zeigte sich, daß der Verdünnungsprozeß endotherm mit einer Verdünnungsenthalpie von  $\Delta H_{V,spez} = 1.3 \text{ J/g}$  verläuft (Abb. 33). Über die adsorbierte Masse  $m_{PCLM,a}$  wurde die molare Lösungsadsorptionsenthalpie  $\Delta H_{LA,mol}$  bestimmt:

$$\Delta H_{LA,mol} = \frac{\Delta H_{LA} \cdot M_{\text{O}WE}}{m_{PCLM,a}} \quad (Gl. 66)$$

Ansatz #	$m_{SiOx}$ [g]	$m_{PCLM,0}$ [g]	$\Delta H$ [J]	$\Delta H_{LA}$ [J]	$m_{PCLM,a}$ [g]	$\Delta H_{LA,mol}$ [kJ/mol]	$c_{\text{O}WE}$ [mol/l]	$d_{PCL}$ [Å]
1	1.001	0.489	-8.39	-9.04	0.269	-4.1	0.018	8
2	0.999	0.310	-7.03	-7.45	0.211	-4.3	0.008	7

Tab. 1. Einwaagen, Wärmetönung, Lösungsadsorptionsenthalpie, adsorbierte Masse, molare Lösungsadsorptionsenthalpie, Lösungskonzentration und Schichtdicke für zwei unabhängige Messungen durch semiadiabatische Adsorptionskalorimetrie bei 25 °C.

Die Ergebnisse aus zwei unabhängigen Messungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Es ergab sich im Mittel eine molare Lösungsadsorptionsenthalpie von  $\Delta H_{LA,mol} = -4.2 \text{ kJ/mol}$ .  $|\Delta H_{LA,mol}|$  ist deutlich kleiner, als der Betrag der molaren Lösungsadsorptionsenthalpie, die für die Adsorption von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Homopolymer ähnlichen zahlengemittelten Molekulargewichts (10 700 g/mol) aus einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff auf Kieselgel mit  $-12.7 \text{ kJ/mol}$  bestimmt wurde<sup>50,51</sup>. Dieser Unterschied kann zum einen auf eine bessere Lösungsmittelqualität von Toluol im Vergleich zu Tetrachlorkohlenstoff zurückzuführen sein. Zum anderen ist er auf die weniger regelmäßige Struktur einer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiatorkette im Vergleich zu einem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Homopolymerkette zurückzuführen, was zur Ausbildung von weniger Wasserstoffbrücken pro adsorbierter Wiederholungseinheit führen kann. Als Hinweis, die Bindungsenergie einer typischen Wasserstoffbrückenbindung wird mit etwa 10 kJ/mol angegeben<sup>21</sup>. Die erforderliche Energie, um

eine adsorbierte Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator-Kette in das Lösungsmittel Toluol zu desorbieren, beträgt das  $-M_{n,PCLM} / M_{\emptyset WE} = -76$ -fache von  $\Delta H_{LA,mol}$ , was mit 320 kJ/mol in der Größenordnung von kovalenten Bindungsenergien liegt. Damit ist gezeigt, daß die Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator-Ketten fest an das Substrat gebunden sind. Zusätzlich wird in Abb. 33 deutlich, daß die zur vollständigen Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators notwendige Zeit bei weniger als  $t = 0.05$  h liegt, was deutlich kürzer ist als der kalorimeterbedingte Maximalwert<sup>53</sup> von  $\tau_s/10 \approx 0.25$  h, wobei  $\tau_s = 2.22$  h<sup>53</sup> die semiadibatische Zeitkonstante des Kalorimeters darstellt. Dieses Ergebnis stimmt in etwa mit der Zeitangabe von 0.33 h<sup>50</sup> zu vollständigen Adsorption von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Homopolymer aus Tetrachlorkohlenstoff überein.

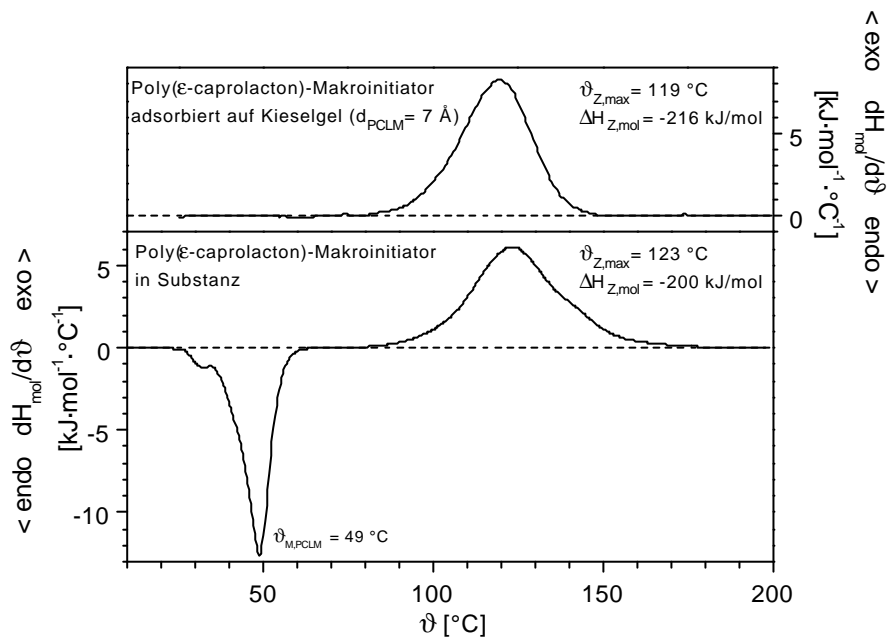


Abb. 34. DSC-Heizkurven von auf Kieselgel adsorbiertem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator (Adsorptionsparameter:  $m_{SiO_x} = 1.007$ ,  $m_{PCLM,0} = 0.501$  g,  $m_{PCLM,a} = 0.227$  g,  $c_{\emptyset WE} = 0.022$  g/mol) und von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator in Substanz bei einer Heizrate von 10 °C/min.

Da eine Oberflächenverankerung das Verhalten des thermischen Zerfalls von Azogruppen verändern kann<sup>87,88</sup>, wurden der Zerfall des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators in Substanz und einer  $d_{PCLM} = 7$  Å dicken auf Kieselgel adsorbierten Initiatorschicht durch DSC miteinander verglichen. Die DSC-Heizkurven selbst zeigten bezüglich des Azozersfalls kaum Unterschiede (Abb. 34). Die maximalen Zerfallstemperaturen  $\vartheta_{Z,max}$  waren mit 123 °C bzw. 119 °C nahezu identisch. Ebenso blieb auch die bezüglich Azogruppen molare Zerfallsenthalpie  $\Delta H_{Z,mol}$  mit

-200 kJ/mol bzw. -216 kJ/mol nahezu unverändert. Als Zusatzinformation geht aus Abb. 34 hervor, daß das Schmelzsignal, das für den Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator in Substanz bei  $\vartheta_{M,PCLM} = 49 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt, nach der Adsorption nicht mehr zu erkennen ist. Damit liegt die adsorbierte Schicht in einem amorphen Zustand vor.

Es ist bekannt, daß für den Zerfall einer thermisch labilen Verbindung die komplette Arrhenius-Auftragung sowie Aktivierungsenergie  $E_A$  und Zerfallskonstante  $k_Z$  aus einer einzigen DSC-Heizkurve abgeleitet werden können<sup>89,90,91</sup>. Nimmt man den Azozerfall als eine Reaktion erster Ordnung an, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $-dn(t)/dt$  gegeben als

$$-\frac{dn(t)}{dt} = k_Z(t) n(t), \quad (\text{Gl. 67})$$

wobei  $k_Z(t)$  die Zerfallskonstante und  $n(t)$  die Anzahl der nicht zerfallenen Azogruppen zum Zeitpunkt  $t$  ist. Zusätzlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $dn(t)/dt$  proportional zum Wärmefluß  $dH_{mol}(t)/dt$ :

$$-\frac{dn(t)}{dt} = \frac{n_0}{\Delta H_{Z,mol}} \cdot \frac{dH_{mol}(t)}{dt}. \quad (\text{Gl. 68})$$

Hierbei ist  $H_{mol}$  die bezüglich Azogruppen molare Enthalpie des Systems,  $n_0$  die anfängliche Anzahl an Azogruppen und  $\Delta H_{Z,mol}$  ist die molare Zerfallsenthalpie. Aus beiden Gleichungen ergibt sich:

$$k_Z(t) = \left( \Delta H_{Z,mol} \frac{n(t)}{n_0} \right)^{-1} \frac{dH_{mol}(t)}{dt}. \quad (\text{Gl. 69})$$

Aufgrund der konstanten Heizrate bei der DSC ist jedem Zeitpunkt  $t$  eine Temperatur  $\vartheta$  (in Grad Celsius) zugeordnet. Der Faktor  $dH_{mol}(t)/dt$  zum Zeitpunkt  $t$  entspricht somit der Ordinate der DSC-Kurve bei der zugehörigen Temperatur  $\vartheta$ . Der Term  $\Delta H_{Z,mol} \cdot n(t)/n_0$  zum Zeitpunkt  $t$  entspricht dem Integral über die DSC-Kurve von der zugehörigen Temperatur  $\vartheta$  bis zum Ende des Zerfalls. Abb. 35 zeigt schließlich die zu Abb. 20 gehörigen Arrhenius-Auftragungen basierend auf

$$k_Z(T) = Z \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,mol}}{RT}\right). \quad (\text{Gl. 70})$$

Dabei gibt  $E_{A,mol}$  die bezüglich Azogruppen molare Aktivierungsenergie des Zerfalls an.  $R$  ist die Gaskonstante,  $Z$  ist der präexponentielle Faktor und  $T$  ist die Temperatur in Kelvin. In Abb. 35 sind nur die linearen Abschnitte der Werte zwischen 84 und 119  $^\circ\text{C}$  angegeben. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Signale zu schwach zur zuverlässigen Analyse. Abweichungen zu höheren

Temperaturen sind vor allem auf die Ansammlung von Zerfallsprodukten wie beispielsweise Keteneninen, die weitere thermische Reaktionen eingehen können, zurückzuführen. Aus den Steigungen wurden die molaren Aktivierungsenergien  $E_{A,mol}$  bestimmt. Mit 137 kJ/mol für den Initiator in Substanz bzw. mit 150 kJ/mol für den adsorbierten Initiator ergaben sich nahezu identische Werte, die beide in enger Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten von 120 - 142 kJ/mol für AIBN<sup>92</sup> sind. Lediglich die präexponentiellen Faktoren  $Z$  wichen voneinander ab. Es ergaben sich  $1.6 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  für den Initiator in Substanz und  $1.7 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$  für den adsorbierten Initiator. Mit Hilfe von  $E_{A,mol}$  und  $Z$  konnten auch die Geschwindigkeitskonstanten  $k_z$  bei 60 °C, was die Temperatur der weiter unten beschriebenen Oberflächenpolymerisationen ist, bestimmt werden. Auch hier zeigten sich nahezu identische Werte von  $4.6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  für den Initiator in Substanz bzw. von  $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  für den adsorbierten Initiator, die ebenfalls nah bei den literaturbekannten Werten von  $4.0 - 9.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  für AIBN<sup>92</sup> liegen. Aus den DSC-Messungen geht damit zusammenfassend hervor, daß weder der Einbau in den Makroinitiator noch die Adsorption auf Kieselgel einen signifikanten Einfluß auf das thermische Verhalten der AIBN-analogen Azogruppen hat. Für spätere Untersuchungen sei angemerkt, daß die Halbwertszeit des adsorbierten Makroinitiators

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_z} \quad (\text{Gl. 71})$$

bei  $t_{1/2} = 42.7 \text{ h}$  liegt.

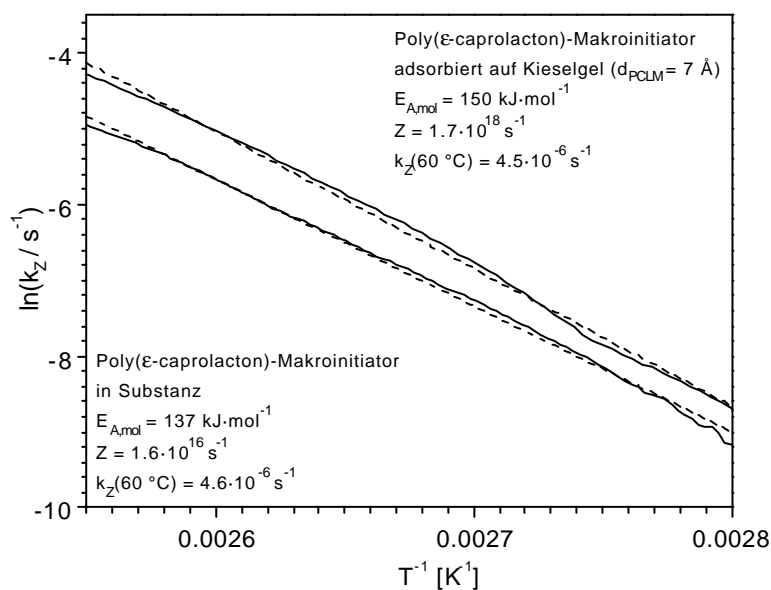


Abb. 35. Arrhenius-Auftragungen abgeleitet aus den DSC-Heizkurven in Abb. 34.

### 3.1.4 Radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation

Als Monomere wurden *n*-Butylmethacrylat, *n*-Hexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat bzw. Methylmethacrylat verwendet (Abb. 36). Dabei wurde Dekalin als Lösungsmittel für die Oberflächenpolymerisationen gewählt, da aus Löslichkeitstests und der Literatur<sup>79,93</sup> bekannt war, daß es ein Lösungsmittel für das zugehörige Poly(*n*-butylmethacrylat), Poly(*n*-hexylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat) und Poly(stearylmethacrylat) und ein Nichtlösungsmittel für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (Kap. 3.1.2) darstellt. Eine Ausnahme war die Polymerisation von Methylmethacrylat, bei der Toluol, das ein Lösungsmittel für Poly(methylmethacrylat)-Anker<sup>79,93</sup> und Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Boje (Kap. 3.1.2) ist, gewählt wurde. Denn es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, das gleichzeitig Lösungsmittel für Poly(methylmethacrylat) und Nichtlösungsmittel für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) ist.

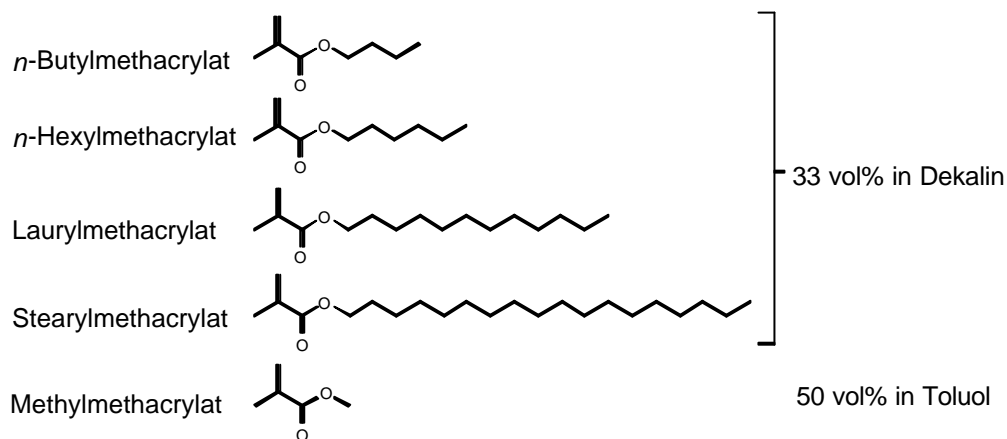


Abb. 36. Die verwendeten Monomere.

Da die Desorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators im Verlauf des Polymerisationsprozesses ein potielles Problem darstellen kann und einige Monomere Lösungsmittel für das Poly( $\epsilon$ -caprolacton) sind, wurde die Löslichkeit des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol in den jeweiligen Monomer/Lösungsmittel-Gemischen bei der Polymerisationstemperatur 60 °C getestet. Dabei wurden die maximalen Volumenbrüche an Monomer, bei denen sich das Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol gerade noch in einem Mischnichtlösungsmittel befindet, durch visuelle Trübungsmessungen bestimmt. Bei den *n*-Alkylmethacrylat/Dekalin-Gemischen wurden die maximalen Volumenbrüche  $\phi_{\text{BMA,max}} = 37$  vol% für *n*-Butylmethacrylat und  $\phi_{\text{HMA,max}} = 44$  vol% für *n*-Hexylmethacrylat bestimmt. Die reinen Monomere Laurylmethacrylat bzw. Stearylmethacrylat stellen Nichtlösungsmittel ( $\phi_{\text{LMA,max}} = 100$  vol% bzw.  $\phi_{\text{SMA,max}} = 100$  vol%) dar. Daher wurden alle

$n$ -Alkylmethacrylat/Dekalin-Polymerisationen bei einem Volumenbruch  $\phi_{\text{BMA}} = \phi_{\text{HMA}} = \phi_{\text{LMA}} = \phi_{\text{SMA}} = 33$  vol% an Monomer ausgeführt. Das Methylmethacrylat/Toluol-Gemisch ist ein Mischlösungsmittel über den gesamten Konzentrationsbereich. Da kein maximaler Volumenbruch  $\phi_{\text{MMA,max}}$  festgelegt werden konnte, wurden die Methylmethacrylat/Toluol-Polymerisationen bei  $\phi_{\text{MMA}} = 50$  vol% durchgeführt (Abb. 36).

Zur Untersuchung der radikalischen *in-situ* Oberflächenpolymerisation wurden zwei verschiedene Sorten an Siliciumoxidsubstraten verwendet. Diese waren aufgedampftes Siliciumoxid und beidseitig polierte Siliciumwafer. Der nach Kap. 3.1.3 adsorbierte Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator wurde nun genutzt, um die radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation der Monomere zu starten.

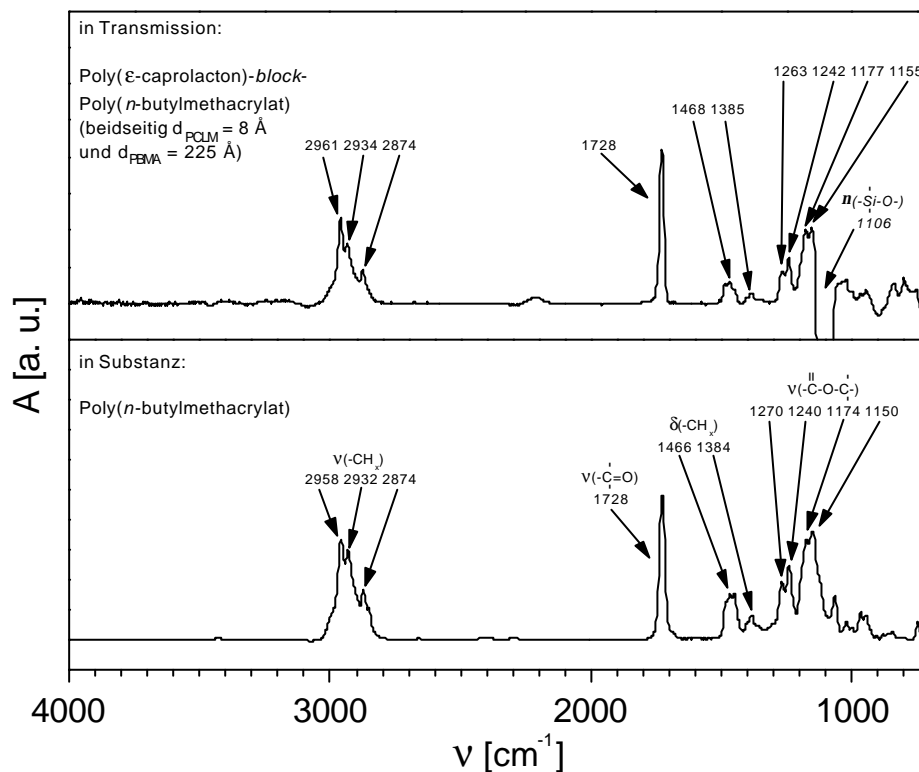


Abb. 37. IR-Spektrum in Transmission von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat) auf einem Siliciumwafer im Vergleich zum Substanzspektrum von Poly( $n$ -butylmethacrylat).

Der qualitative Nachweis der Oberflächenpolymerisation erfolgte durch IR-Spektroskopie. Abb. 37 zeigt beispielsweise das IR-Spektrum in Transmission von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat) auf einem Siliciumwafer, wobei die Schichtdicken  $d_{\text{PCLM}} = 8 \text{ \AA}$  des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Ankerblocks und  $d_{\text{PBMA}} = 225 \text{ \AA}$  des Poly( $n$ -butylmethacrylat)-Bojenblocks durch

Ellipsometrie bestimmt wurden. Das Spektrum steht in guter Übereinstimmung mit dem Substanzspektrum von Poly(*n*-butylmethacrylat). Ebenso ist in Abb. 38 das IR-Spektrum unter streifendem Einfall auf Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(laurylmethacrylat) gegeben, wobei aufgedampftes Siliciumoxid als Substrat verwendet wurde. Die Schichtdicken  $d_{\text{PCLM}} \approx 18 \text{ \AA}$  des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Ankerblocks und  $d_{\text{PLMA}} \approx 163 \text{ \AA}$  des Poly(laurylmethacrylat)-Bojenblocks wurden auf der Grundlage von Abb. 32 bzw. Abb. 46 abgeschätzt. Auch dieses Spektrum steht in guter Übereinstimmung mit dem Substanzspektrum von Poly(laurylmethacrylat). Die Signale des Poly( $\epsilon$ -caprolacton) sind in beiden Fällen zu schwach, um separiert werden zu können. Auch ist in beiden Fällen die Präsenz der negativen Silicium-Sauerstoff-Valenzschwingungen auf Dickeunterschiede der aufgedampften Siliciumoxidschichten von Probe und Referenz zurückzuführen. Die Bandenzuweisung selbst erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

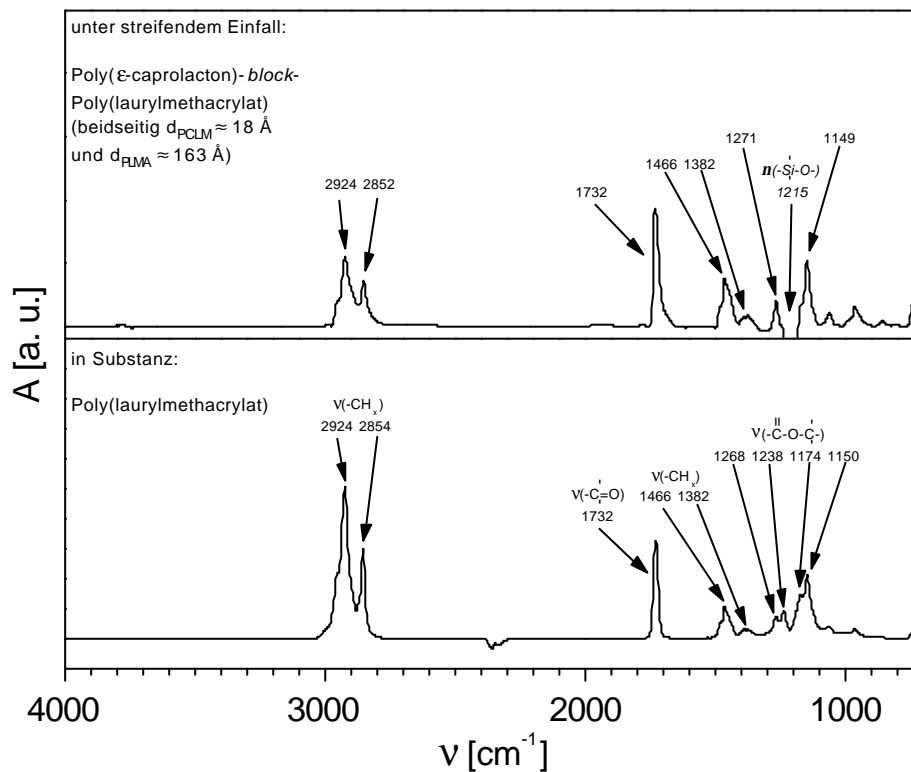


Abb. 38. IR-Spektrum unter streifendem Einfall von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(laurylmethacrylat) auf aufgedampftem Siliciumoxid im Vergleich zum Substanzspektrum von Poly(laurylmethacrylat).

Es erfolgte eine umfangreiche quantitative Charakterisierung der Oberflächenpolymerisation für aufgedampftes Siliciumoxid als Substrat durch SPS. Zunächst wurde die Zeitabhängigkeit der Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(*n*-butylmethacrylat)  $d_{\text{PBMA}}$  untersucht. In Abb. 39 sind

einige ausgewählte Reflektivitätskurven gezeigt. Man erkennt, daß die Schichtdicke  $d_{\text{PBMA}}$  durch Steigerung der Polymerisationszeit  $t_p$  auf 48 h leicht bis auf mehr als 1000 Å eingestellt werden kann, so daß mit s-polarisiertem Licht sogar Wellenleitermoden angeregt werden können. Auch wurden die Reflektivitätskurven nach der Polymerisation von  $n$ -Alkylmethacrylaten unterschiedlicher Seitenkettenlänge  $N$  bei konstanter Polymerisationszeit  $t_p = 48$  h bestimmt (Abb. 40). Man erkennt, daß mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen (Seitenkettenlänge  $N$ ) die Schichtdicke  $d_{\text{PBMA}}$  an aufpolymerisiertem Poly( $n$ -alkylmethacrylat) deutlich abnimmt. Zusätzlich wurde auch die Zeitabhängigkeit der Schichtdicke für die Polymerisation von Methylmethacrylat untersucht. Abb. 41 zeigt ausgewählte Reflektivitätskurven für verschiedene Polymerisationszeiten  $t_p$ . Wiederum konnten die Schichtdicken  $d_{\text{PBMA}}$  leicht bis auf mehr als 1000 Å eingestellt werden. Es sei bereits hier angemerkt, daß aufgrund der geschilderten Besonderheiten der Methylmethacrylatpolymerisation (Lösungsmittel ist Lösungsmittel für Anker und Boje; unterschiedlicher Volumenbruch an Monomer) diese Ergebnisse nur bedingt mit denen der  $n$ -Alkylmethacrylatpolymerisation verglichen werden können.

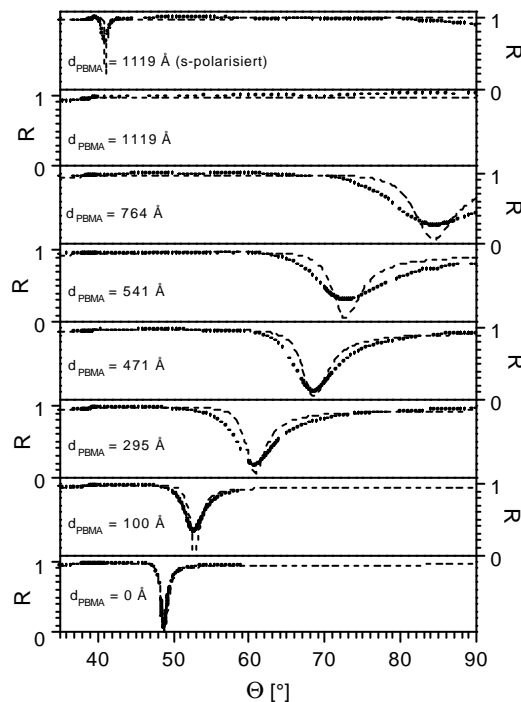


Abb. 39. SPS-Reflektivitätskurven von ausgesuchten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat)-Monolagen auf aufgedampftem Siliciumoxid angeordnet nach steigender  $t_p = 0, 3.5, 10.2, 13, 30, 40, 48$  h. Die gestrichelten Kurven entstammen Fresnel-Simulationsrechnungen.

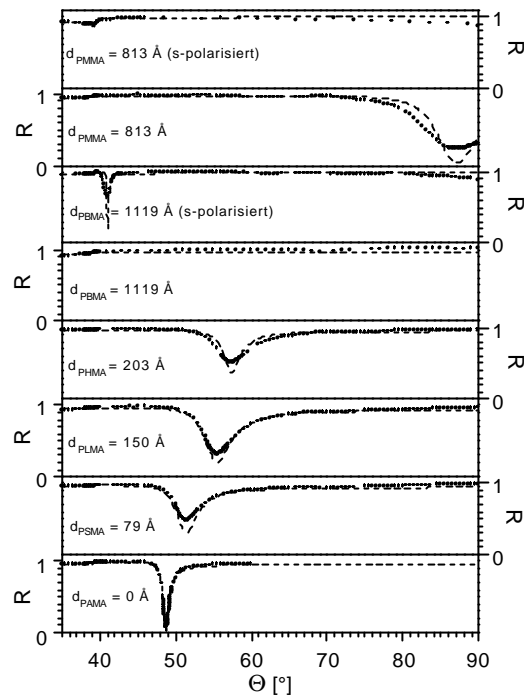


Abb. 40. SPS-Reflektivitätskurven von ausgesuchten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly(*n*-alkylmethacrylat)-Monolagen auf aufgedampftem Siliciumoxid nach  $t = 48$  h. Die gestrichelten Kurven entstammen Fresnel-Simulationsrechnungen.

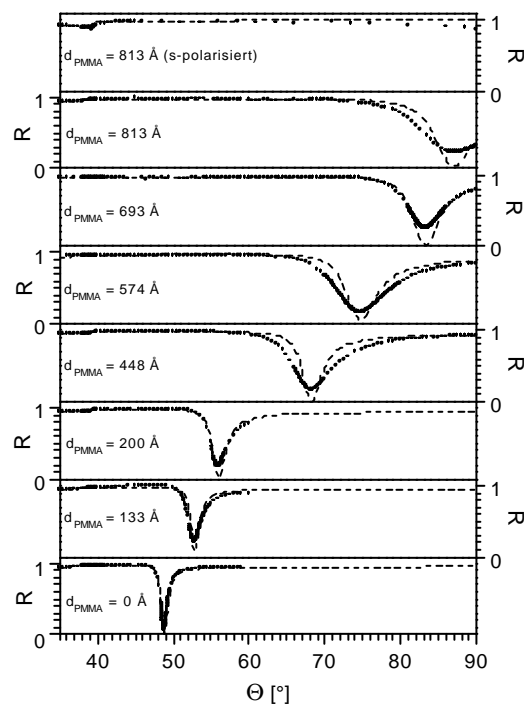


Abb. 41. SPS-Reflektivitätskurven von ausgesuchten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly(methylmethacrylat)-Monolagen auf aufgedampftem Siliciumoxid angeordnet nach steigender  $t_p = 0, 6, 8, 8, 20, 23, 36, 48$  h. Die gestrichelten Kurven entstammen Fresnel-Simulationsrechnungen.

Die Messungen Bojenblockschichtdicken durch SPS wurden durch Molekulargewichtsbestimmungen der Bojenblöcke ergänzt. Dabei mußten jedoch nicht die Molekulargewichte der oberflächenverankerten Bojenblöcke selbst, sondern es konnten die Molekulargewichte des freien, unverankerten Homopolymeren aus der Lösung ermittelt werden. Dieses unverankerte Homopolymer resultiert aus Kettentransferreaktionen von oberflächenverankerten wachsenden Ketten auf Monomer- oder Lösungsmittelmoleküle und aus thermischer Polymerisation in Lösung. Es ist gezeigt worden, daß beispielsweise bei der *in-situ* Oberflächenpolymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von chemisorbierten Initiatoren das Molekulargewicht von oberflächenverankertem und freiem Polymer identisch ist<sup>94</sup>. Abb. 42 zeigt eine typische GPC-Messung von freiem Poly(*n*-butylmethacrylat) gegen eine Poly(methylmethacrylat)/THF-Eichkurve. Wie von anderen Oberflächenpolymerisationen<sup>94</sup> bekannt, ist das Molekulargewicht aufgrund einer praktisch konstanten Monomerkonzentration während des Polymerisationsprozesses nicht von der Polymerisationszeit  $t_P$  abhängig. So zeigt Abb. 43, daß sowohl die zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PBMA}$  und  $M_{n,PMMA}$  als auch die massengemittelten Molekulargewichte  $M_{w,PBMA}$  und  $M_{w,PMMA}$  des Poly(*n*-butylmethacrylat) bzw. des Poly(methylmethacrylat) konstant sind.

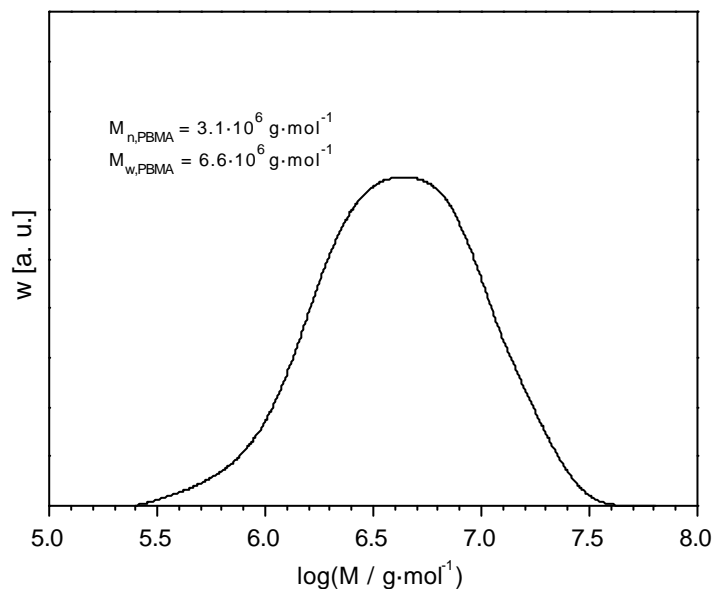


Abb. 42. GPC-Molekulargewichtsverteilung von freiem Poly(*n*-butylmethacrylat)-Homopolymer gegen eine Poly(methylmethacrylat)/THF-Eichkurve nach  $t_P = 10.2 \text{ h}$ .

Trotz der Variation der Seitenkettenlänge  $N$  des *n*-Alkylmethacrylatmonomeren (Abb. 47) ergaben sich ähnliche, sehr hohe zahlengemittelte Molekulargewichte  $M_{n,PAMA}$  der Poly(*n*-

alkylmethacrylat)-Proben im Bereich  $2.2 - 3.2 \cdot 10^6$  g/mol und massengemittelte Molekulargewichte  $M_{w,PAMA}$  im Bereich  $5.3 - 7.0 \cdot 10^6$  g/mol. Dies geht einher mit Literaturergebnissen, bei denen ebenfalls ähnliche Molekulargewichte gefunden wurden, falls beispielsweise *n*-Butyl- und Laurylmethacrylat unter identischen Bedingungen polymerisiert werden<sup>95</sup>. Trotzdem erkennt man einen leichten Abfall von  $M_{n,PAMA}$  bzw.  $M_{w,PAMA}$  hin zu hohen Seitenkettenlängen *N*. Dies kann durch eine langsam fallende Monomerkonzentration aufgrund eines konstanten Volumenbruchs  $\phi_{BMA} = \phi_{HMA} = \phi_{LMA} = \phi_{SMA}$  erklärt werden, denn die *n*-Alkylmethacrylatdichten<sup>96</sup> und -molmassen steigen hin zu größeren Seitenkettenlängen *N*. Die Polydispersitäten  $D_{PAMA}$  liegen im Bereich von 2.1 bis 2.4 und stimmen mit den Ergebnissen aus anderen Oberflächenpolymerisationen<sup>94</sup> überein, bei denen ebenfalls Polydispersitäten von etwa 2 gefunden wurden. Da die Polydispersität für einen Rekombinationsabbruch bei 1.5 und für einen Disproportionierungsabbruch bei 2 liegt<sup>85</sup>, ist dies ein Hinweis darauf, daß auch die mit dem Makroinitiator erzeugten Bojenblöcke nur zu einem Ende terminal verankert sind und keine Schlaufen darstellen.

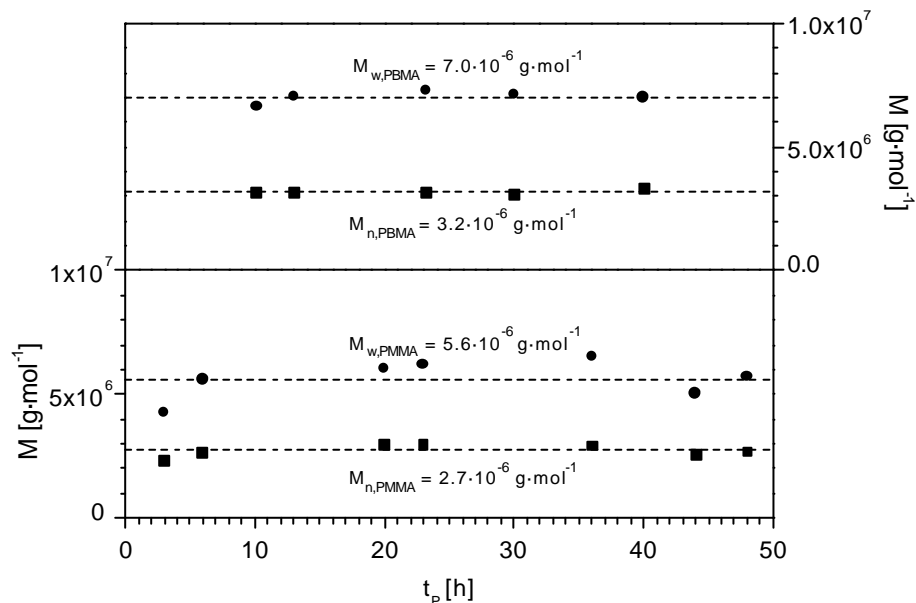


Abb. 43. Unabhängigkeit des Molekulargewichtes des freien Poly(*n*-butylmethacrylat)- bzw. Poly(methylmethacrylat)-Homopolymeren von der Polymerisationszeit.

Zusätzlich wurden einige Poly(*n*-alkylmethacrylat)-Proben durch LS charakterisiert. Die dabei bestimmten zahlengemittelte Molekulargewichte  $M_{w,PAMA}$  (Abb. 44) und *z*-gemittelten Gyrationradien  $R_{G,z,PAMA}$  um  $1400 \text{ \AA}$  bestätigen erstens die sehr hohen Molekulargewichte aus der GPC und zweitens das leichte Fallen der Molekulargewichte hin zu hohen Seitenkettenlängen *N*. Die Werte  $M_{w,PAMA}$  aus der GPC sind jedoch systematisch etwa 30 % kleiner als aus der LS. Dies kann

mit einer unzureichenden GPC-Kalibrierung erklärt werden, denn ein nicht vernachlässigbarer Anteil der Probe, wie beispielsweise in Abb. 42 zu erkennen, hat ein höheres Molekulargewicht als der höchste zur Kalibrierung verwendete Standard ( $1.35 \cdot 10^7$  g/mol). Kalibrierungsfehler bei hohen Molekulargewichten<sup>97</sup> beeinflussen jedoch vor allem das massengemittelte Molekulargewicht, weniger das zahlengemittelte, so daß das zum stöchiometrischen Rechnen benötigte  $M_{h,PAMA}$  mit ausreichender Präzision bestimmt wurde.

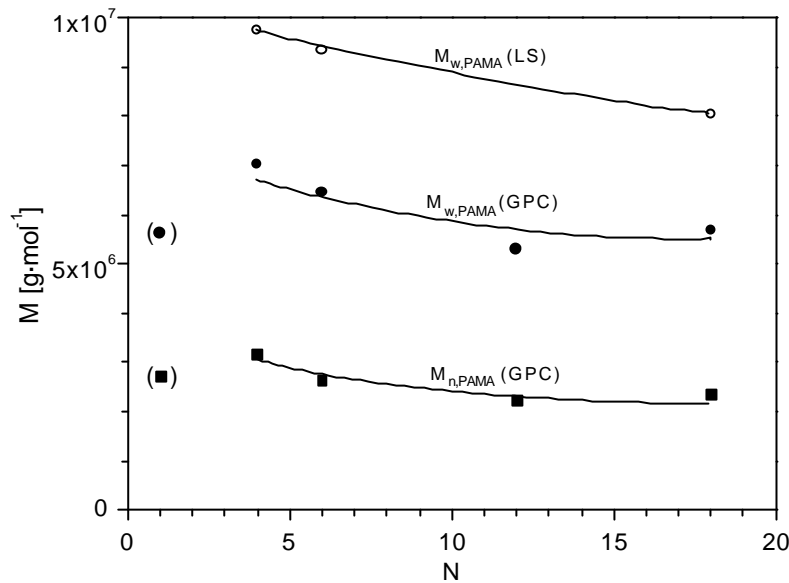


Abb. 44. Zahlengemitteltes und massengemitteltes Molekulargewicht aus GPC-Messungen sowie massengemitteltes Molekulargewicht aus LS-Messungen gegen die Seitenkettenlänge.

Die durch GPC bestimmten zahlengemittelten Molekulargewichte waren  $M_{n,PBMA} = 3.2 \cdot 10^6$  g/mol,  $M_{n,PHMA} = 2.6 \cdot 10^6$  g/mol,  $M_{n,PLMA} = 2.2 \cdot 10^6$  g/mol,  $M_{n,PSMA} = 2.3 \cdot 10^6$  g/mol bzw.  $M_{h,PMMA} = 2.7 \cdot 10^6$  g/mol. Weiter unten wird gezeigt werden, daß höchstens ein initiiender Azoverfall pro adsorbierter Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator-kette ( $M_{n,PCLM} = 9250$  g/mol) wahrscheinlich ist. Damit ergibt sich ein Massenbruch  $W_{PCL}$  an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Ankerblock im gesamten Diblockcopolymer von lediglich 0.2 %. Dieser Wert ist erheblich geringer als die typischen zur Adsorption von Diblockcopolymeren nötigen Massenbrüche  $W_{Anker}$  im Bereich 10 - 30 % (Kap. 3.1.1).

Die zu den SPS-Reflektivitätskurven in Abb. 39, Abb. 40 bzw. Abb. 41 gehörigen Auftragungen der Schichtdicken  $d_{PBMA}$  gegen  $t_p$ ,  $d_{PAMA}$  gegen  $N$  bzw.  $d_{PMMA}$  gegen  $t_p$  findet man in Abb. 45, Abb. 46 bzw. Abb. 47. Mit dem Wissen der zahlengemittelten Molekulargewichte

$M_{n,PAMA}$  der Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Bojenblöcke wurde die Schichtdicke  $d_{PAMA}$  in diesen Abbildungen auch als Oberflächenpfropfdichte  $\Gamma_{PAMA}$  der Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Blöcke dargestellt:

$$\Gamma_{PAMA} = \frac{d_{PAMA} \cdot \rho_{PAMA}}{M_{n,PAMA}}. \quad (Gl. 72)$$

Dabei ist  $\rho_{PAMA}$  die Dichte des entsprechenden Poly( $n$ -alkylmethacrylat), wobei die Werte  $1.17 \text{ g/cm}^3$  für Poly(methylmethacrylat),  $1.055 \text{ g/cm}^3$  für Poly( $n$ -butylmethacrylat),  $1.01 \text{ g/cm}^3$  für Poly( $n$ -hexylmethacrylat) und  $0.929 \text{ g/cm}^3$  für Poly(laurylmethacrylat) verwendet wurden<sup>98</sup>. Für die Dichte des Poly(stearylmethacrylat) wurde der Wert identisch mit  $0.929 \text{ g/cm}^3$  für Poly(laurylmethacrylat) angenommen.

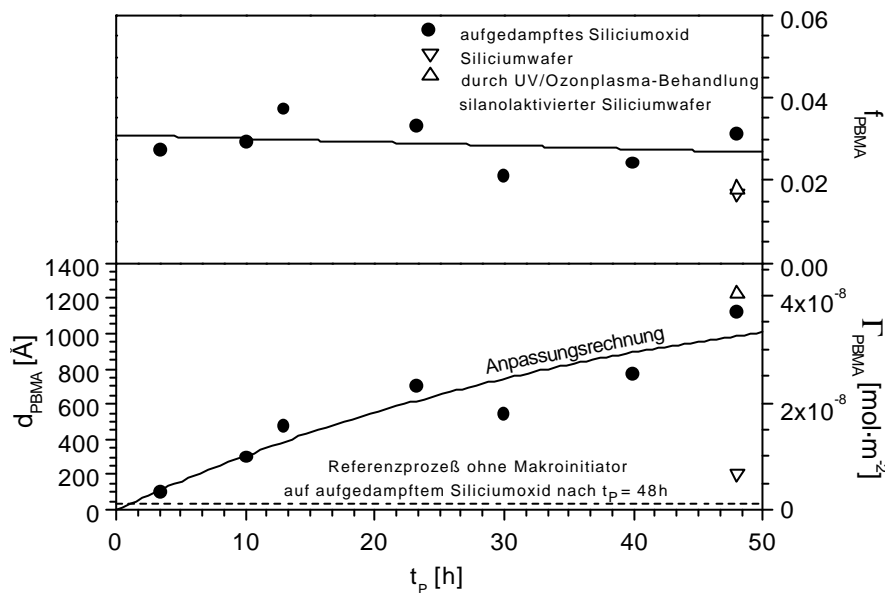


Abb. 45. Polymerisationszeitabhängigkeit der Poly( $n$ -butylmethacrylat)-Schichtdicke bzw. der zugehörigen Pfropfdichte für aufgedampftes Siliciumoxid als Substrat. Die Zeitabhängigkeit des Radikalausbeutefaktors wurde mit  $f_{PBMA} = 0.031 - 8.5 \cdot 10^{-5} \cdot t_P$  bestimmt. Zusätzlich sind die Werte auf Siliciumwafern und auf durch UV/Ozonplasma-Behandlung silanolaktivierten Siliciumwafern für  $t_P = 48 \text{ h}$  angegeben.

Die Abhängigkeit der Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Schichtdicke  $d_{PAMA}$  (Abb. 45, Abb. 47) von der Polymerisationszeit  $t_P$  kann mit einem Standardmodell zur radikalischen Kettenwachstumspolymerisation<sup>85</sup> (*chain growth polymerization*) erklärt werden. Sieht man den Azoverfall als eine Reaktion erster Ordnung an, dann ist die Oberflächendichte  $\Gamma_{Azo,z}(t_P)$  an zerfallenen Azogruppen gegeben als

$$\Gamma_{\text{AzO,z}}(t_p) = \Gamma_{\text{AzO,0}} \cdot (1 - \exp(-k_z t_p)) \quad (\text{Gl. 73})$$

Dabei ist  $\Gamma_{\text{AzO,0}}$  die anfängliche Oberflächendichte an Azogruppen,  $k_z$  ist die Zerfallskonstante und  $t_p$  die Polymerisationszeit. Der Radikalausbeutefaktor (*radical efficiency factor*)  $f_{\text{PAMA}}$  bei der Oberflächenpolymerisation wird analog zur Lösungspolymerisation<sup>85</sup> definiert als der Anteil der entstandenen Radikale, die eine Polymerkette initiieren. Da beim Zerfall jeder Azogruppe zwei Radikale entstehen und nahezu jede Azogruppe zentral in die Makroinitiator-kette eingebaut ist, welche zu beiden Seiten der Azogruppe feste an das Substrat adsorbiert ist, ist der Radikalausbeutefaktor definiert als

$$f_{\text{PAMA}}(t_p) = \frac{\Gamma_{\text{PAMA}}(t_p)}{2 \cdot \Gamma_{\text{AzO,z}}(t_p)} \quad (\text{Gl. 74})$$

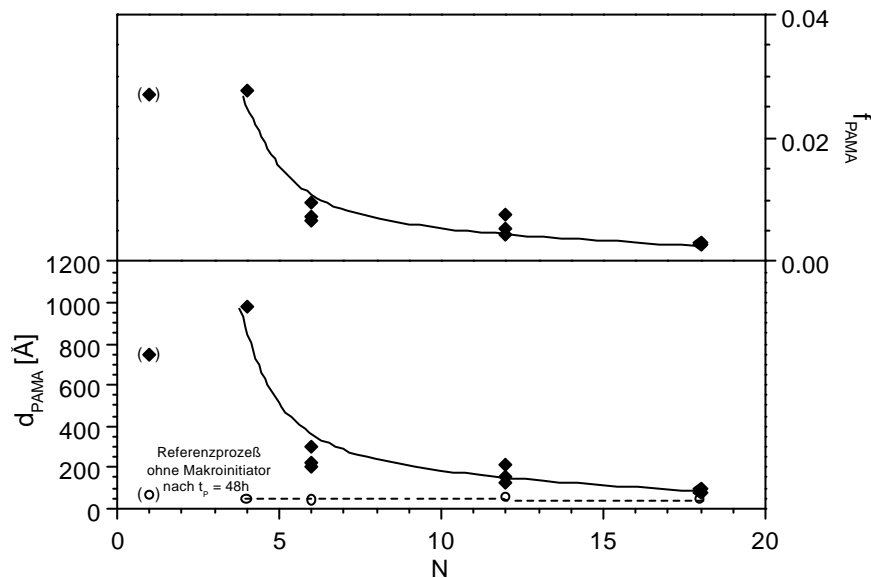


Abb. 46. Abhängigkeit der Poly(*n*-alkylmethacrylat)-Schichtdicke bzw. des Radikalausbeutefaktors von der Seitenkettenlänge nach  $t_p = 48$  h für aufgedampftes Siliciumoxid als Substrat.

Sowohl für Lösungs-<sup>85</sup> als auch für Oberflächenpolymerisationen<sup>10</sup> ist bekannt, daß der Radikalausbeutefaktor mit steigender Polymerisationszeit  $t_p$  abnimmt. Die beiden Verläufe  $f_{\text{PBMA}}(t_p)$  und  $f_{\text{PMMA}}(t_p)$  in Abb. 45 und Abb. 47 wurden linear angenähert. Man erkennt, daß beide Radikalausbeutefaktoren im Verlauf der Polymerisationszeit leicht abfallen. Generell wird das Abfallen des Radikalausbeutefaktors mit einem Anwachsen der Lösungsviskosität<sup>85</sup> bzw. der Viskosität der Pfropfpolymerlage<sup>10</sup> erklärt, wodurch die Diffusion von Monomer an die Initiierungsstelle erschwert wird. Nach der Bestimmung der genauen Zeitabhängigkeit des

Radikalausbeutefaktors  $f_{\text{PAMA}}(t_p)$  kann der experimentelle Verlauf der Schichtdicke  $d_{\text{PAMA}}(t_p)$  durch folgende Funktion beschrieben werden:

$$d_{\text{PAMA}}(t_p) = \frac{2 \cdot \Gamma_{\text{Azo},0} \cdot M_{\text{n,PAMA}}}{\rho_{\text{PAMA}}} \cdot f_{\text{PAMA}}(t_p) \cdot (1 - \exp(-k_z t_p)) \quad (\text{Gl. 75})$$

Die aus dieser Anpassungsrechnung entstammenden Funktionen  $d_{\text{PBMA}}(t_p)$  und  $d_{\text{PMMA}}(t_p)$  sind in den Abb. 45 und Abb. 47 dargestellt. Die guten Übereinstimmungen zwischen experimentellen Werten und angepaßten Kurven belegen, daß das dargelegte kinetische Modell erfolgreich auf das Makroinitiatorsystem angewendet werden kann. Die Dicke  $d_{\text{PAMA}}$  einer Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Bojenschicht kann damit sehr einfach über die Polymerisationszeit  $t_p$  kontrolliert werden.

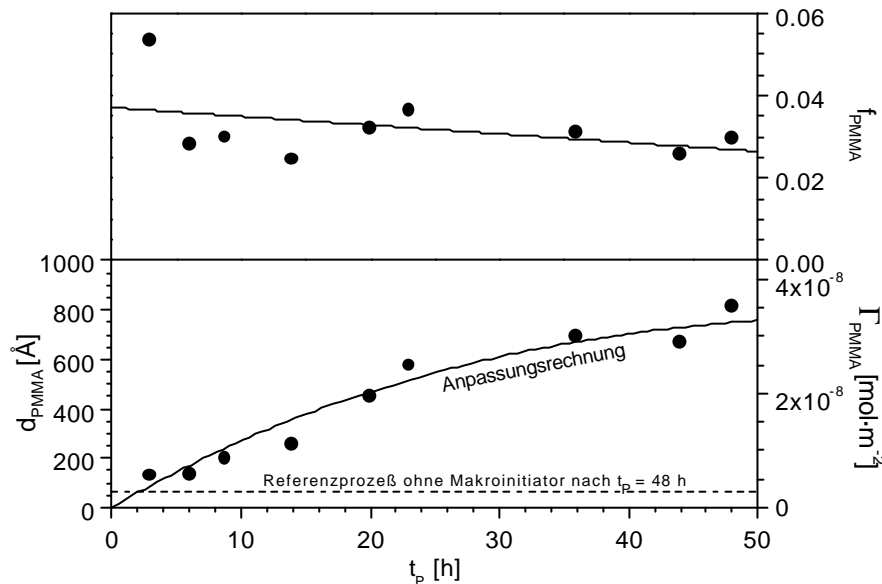


Abb. 47. Polymerisationszeitabhängigkeit der Poly(methylmethacrylat)-Schichtdicke bzw. der zugehörigen Pflropfdichte für aufgedampftes Siliciumoxid als Substrat. Die Zeitabhängigkeit des Radikalausbeutefaktors wurde mit  $f_{\text{PMMA}} = 0.037 - 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot t_p$  bestimmt.

In Abb. 45 sind zusätzlich die nach  $t_p = 48$  h auf Siliciumwafern bzw. auf durch UV/Ozonplasma-Behandlung silanolaktivierten Siliciumwafern ermittelten Schichtdicken  $d_{\text{PBMA}} = 205 \pm 79 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{\text{PBMA}} = 1224 \pm 65 \text{ \AA}$  angegeben. Nach Umwandlung in die entsprechenden Pflropfdichten  $\Gamma_{\text{PBMA}}$  und unter Verwendung der entsprechenden Oberflächendichten  $\Gamma_{\text{Azo},z}(48 \text{ h})$  an zerfallenen Azogruppen zeigte sich jedoch, daß die Radikalausbeutefaktoren  $f_{\text{PBMA}}(48 \text{ h})$  für alle Siliciumoxidsubstrate nahezu identisch sind.

Ebenso drastisch wie die Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Schichtdicke  $d_{\text{PAMA}}$  hin zu hohen Seitenkettenlängen  $N$  abnimmt, sinkt auch der zugehörige Radikalausbeutefaktor  $f_{\text{PAMA}}$  hin zu hohen Seitenkettenlängen  $N$  (Abb. 46). Dies läßt sich mit dem bekannten Verhalten in Lösung vergleichen, bei dem der Radikalausbeutefaktor der Polymerisation unterschiedlicher Monomere durchaus variiert. Dieser Sachverhalt wird mit unterschiedlichen relativen Geschwindigkeiten erklärt, mit denen die generierten Initiatorradikale an unterschiedliche Monomere addieren<sup>85</sup>.

Es ist anzumerken, daß die ermittelten Radikalausbeutefaktoren mit Werten unter 0.04 (Abb. 45, Abb. 46 und Abb. 47) generell deutlich unter den bekannten Werten 0.3 - 0.8 für Lösungspolymerisationen<sup>85</sup> bzw. 0.3 die für vergleichbare Oberflächenpolymerisationen durch chemisorbierte Azoinitiatoren<sup>10</sup> liegen. Ein Grund für diesen Unterschied kann in der Tatsache liegen, daß nahezu jede Azogruppe zentral in die Makroinitiator-kette eingebaut ist, welche wiederum zu beiden Seiten der Azogruppe fest an das Substrat fixiert ist. Es ist plausibel, daß es für die beiden nach dem Azoverfall entstehenden Radikale erheblich schwieriger ist, voneinander wegzudiffundieren und erfolgreich Polymerisationen zu initiieren, wie es bei freiem Azoinitiator in Lösung oder bei nur mit einem Ende an die Oberfläche chemisorbiertem Azoinitiator<sup>10</sup> sehr leicht der Fall ist, als zu rekombinieren.

Referenzexperimente ohne Makroinitiator nach  $t_{\text{p}} = 48$  h (Abb. 45, Abb. 46, Abb. 47) zeigten lediglich ein Schichtdickenzunahme von etwa 50 Å. Schichtdickenzunahmen in dieser Größenordnung (Kap. 3.1.1) sind auf Adsorption von freiem Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Homopolymer, das durch thermische Polymerisation in Lösung entstanden ist, auf die Siliciumoxidoberfläche zurückzuführen. Die Adsorption von Poly( $n$ -alkylmethacrylat) auf Siliciumoxid ist bekannt<sup>50,51,99,100</sup>. Mit den Ergebnissen dieser Referenzexperimente wird der Mechanismus der radikalischen *in-situ* Oberflächenpolymerisation durch den adsorbierten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator zusätzlich bestätigt.

Es schließt sich folgende Überlegung an. In jedem adsorbierten Initiator-molekül sind  $P_{\text{n,PCLM}}/2 \approx 5$  Azogruppen enthalten. Nach  $t_{1/2} \approx 48$  h ist etwa die Hälfte der Azogruppen zerfallen. Der Radikalausbeutefaktor am Beispiel der  $n$ -Butylmethacrylatpolymerisation liegt nach  $t_{\text{p}} = 48$  h bei  $f_{\text{PBMA}} \approx 0.025$ , also hat nur jedes 40. Radikal eine Kette bzw. jede 80. Azogruppe zwei Ketten gestartet. Damit liegen im Schnitt 15 reine Initiator-moleküle vor, bei denen die Azogruppen entweder noch nicht zerfallen sind oder bei denen die beiden generierten Radikale miteinander rekombiniert

haben. In jedem 16. Initiator-molekül jedoch haben genau zwei erfolgreiche Ketteninitiiierungen stattgefunden. Bei der Initiierung durch eine zentrale Azogruppe entstehen somit zwei Diblockcopolymeren. Eine Initiierung durch eine synthesebedingt nur in geringem Umfang vorhandene terminale Azogruppe würde zu einem Diblockcopolymer und einem freien Homopolymer führen.

Eine wichtige Größe bei Oberflächenpolymerisationen ist der mittlere Abstand der gepfropften Ketten auf der Grundlage einer quadratischen Oberflächenmatrix. Er soll hier nur für die maximale erreichte Oberflächendichte an Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Bojenblöcken, gewissermaßen als Kenngröße des Makroinitiatorsystems, gegeben werden. Diese maximale Oberflächendichte  $\Gamma_{\text{PBMA}} = 4.0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$  wurde bei der Oberflächenpolymerisation von  $n$ -Butylmethacrylat auf durch UV/Ozonplasma-Behandlung silanolaktivierten Siliciumwafern nach  $t_p = 48 \text{ h}$  erhalten (Abb. 45). Der mittlere Abstand der gepfropften Ketten ergibt sich als

$$l_{\text{PBMA}} = \frac{1}{\sqrt{\Gamma_{\text{PBMA}} \cdot N_A}} \quad (\text{Gl. 76})$$

$N_A$  ist die Avogadro-Konstante. Es läßt sich  $l_{\text{PBMA}} = 65 \text{ \AA}$  als minimaler mittlerer Abstand der Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Bojenblöcke bestimmen. Auch sei hervorgehoben, daß die zugehörige maximale Schichtdicke  $d_{\text{PBMA}} = 1224 \text{ \AA}$  (Abb. 45) mehr als eine Größenordnung über den bei der Diblockcopolymeradsorption typischen Schichtdicken von  $d_{\text{Anker-Boje}}$  von 30 - 50  $\text{\AA}$  (Kap. 3.1.1) liegt.

Bei den Oberflächenpolymerisationen ist die Entfernung von unverankertem Homopolymer eine wichtige Aufgabe. Aus Löslichkeitstests und der Literatur<sup>79,93</sup> ging hervor, daß Cyclohexan ein Lösungsmittel für Poly( $n$ -butylmethacrylat), Poly( $n$ -hexylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat) und Poly(stearylmethacrylat) bzw. ein Nichtlösungsmittel für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (Kap. 3.1.2) darstellt. Daher wurden die Substrate grundsätzlich nach erfolgter Oberflächenpolymerisation für 16 h mit Cyclohexan extrahiert. Bei längerer Extraktionszeit  $t_E$  über den Zeitraum von 16 h hinaus zeigte sich, wie zu erwarten, eine konstante Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Bojenschichtdicke (Abb. 48). Die Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Schichten sind somit gegen Lösungsmittel, die nur den Bojenblock lösen, stabil.

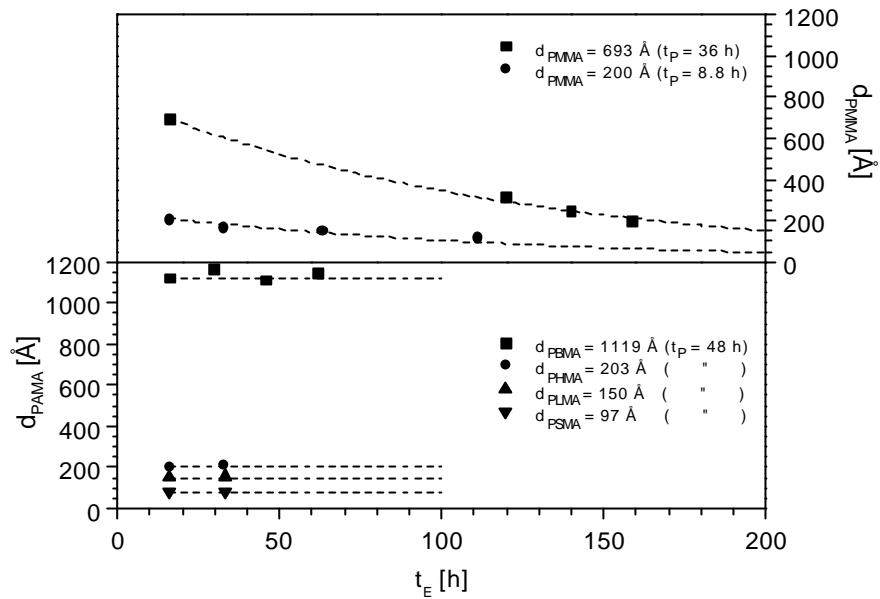


Abb. 48. Dicken von Poly(*n*-alkylmethacrylat)-Bojenblockschichten höherer Seitenkettenlänge bzw. von Poly(methylmethacrylat)-Bojenblockschichten bei langanhaltender Extraktion mit Cyclohexan bzw. Toluol über den standardmäßigen Zeitraum von 16 h hinaus.

Eine Ausnahme jedoch bildeten die mit Poly(methylmethacrylat) bedeckten Substrate. Wie bereits weiter oben erwähnt, konnte kein Lösungsmittel, das ein Lösungsmittel für Poly(methylmethacrylat) und ein Nichtlösungsmittel für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) darstellt, gefunden werden. Daher wurden die Extraktionen mit Toluol, das ein Lösungsmittel für Anker- und Bojenblock ist, für einen Zeitraum von 16 h durchgeführt. Diese Extraktionszeit ist ausreichend, um unverankertes Poly(methylmethacrylat)-Homopolymer zu extrahieren<sup>94</sup>. Bei längerer Extraktionszeit  $t_{\text{E}}$  über den Zeitraum von 16 h hinaus zeigte sich jedoch, wie zu erwarten, eine signifikante Abnahme der Poly(methylmethacrylat)-Schichtdicke (Abb. 48). Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, mußte die Extraktionszeit von 16 h daher exakt eingehalten werden. Im Gegensatz zur exothermen, exergonischen Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators aus einer Lösung in Toluol (Abb. 33) ist bei dem beschriebenen Vorgang der Zustand geringster freier Enthalpie offenbar durch desorbiertes Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(methylmethacrylat) gegeben. Dabei muß bedacht werden, daß in den vorliegenden Systemen die terminal verankerten Bojenblöcke sehr eng gepropft sind, so daß der mittlere Abstand der gepropften Bojenblöcke, beispielsweise  $l_{\text{BMA}} = 65 \text{ \AA}$  für Poly(*n*-butylmethacrylat), sehr viel kleiner als ihr Gyrationradius ist, im Beispiel der durch LS bestimmte Wert  $R_{\text{G,z,PAMA}} \approx 1400 \text{ \AA}$  für Poly(*n*-butylmethacrylat), Poly(*n*-hexylmethacrylat) bzw.

Poly(stearylmethacrylat). Die Bojenblöcke liegen daher sowohl im trockenen als auch im durch Lösungsmittel gequollenen Zustand nicht in der Konformation eines Knäuels sondern einer gestreckten Kette eingebettet in eine Polymerbürste vor<sup>74,75</sup>. Aufgrund dieser Konformationseinschränkung weisen derartige Systeme eine geringe Entropie und damit eine hohe freie Enthalpie auf. Das System strebt daher nach der Abnahme der freien Enthalpie durch Desorption. Diese verläuft zwar endotherm, jedoch liegen die Ketten in Lösung nun wieder ohne jede Konformationseinschränkung, also bei maximaler Entropie, vor. Dabei dominiert der entropische über den enthalpischen Term, zumal in jedem Diblockcopolymermolekül ein Massenbruch von lediglich  $W_{PCL} \approx 0.2 \%$  vorliegt. Damit sind Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*n*-alkylmethacrylat)-Schichten gegen Lösungsmittel, die Bojenblock und Ankerblock lösen, instabil. Auch ist anzunehmen, daß im Sonderfall der Methylmethacrylatpolymerisation eventuell bereits während der standardmäßigen Toluolextraktion über einen Zeitraum von 16 h bzw. sogar im Verlauf der Polymerisation selbst eine gewisse Menge an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(methylmethacrylat) herunterextrahiert wurde. Da diese Prozesse jedoch auch nach exponentiellen Zeitgesetzen verlaufen, ließ sich der Radikalausbeutefaktor  $f_{PMMA}$ , der mit dem jetzigen Wissen die Ausbeute über Polymerisation und Extraktionsprozesse darstellt, exponentiell annähern (Abb. 47).

Damit ist das bei der Diblockcopolymeradsorption bekannte Problem, daß ein gemeinsames Lösungsmittel für Anker- und Bojenblock gefunden werden muß bzw. daß in Extremfällen micellare Diblockcopolymerschichten entstehen (Kap. 3.1.1), beim Makroinitiatorkonzept grundsätzlich nicht gegeben. Vielmehr sollten Anker- und Bojenblock sogar ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten zeigen, um eine Desorption bei der Oberflächenpolymerisation bzw. der anschließenden Extraktion zu vermeiden. Somit ist die Makroinitiatorstrategie ein vielversprechendes Verfahren zur *in-situ* Darstellung von Diblockcopolymeren stark unterschiedlicher Polarität an Oberflächen.

### 3.1.5 Oberflächeneigenschaften

AFM-Untersuchungen (Abb. 49) zeigten, daß die Substratrauhigkeit  $\Delta d_{\text{rms}}$  von  $0.9 \text{ \AA}$  für einen Siliciumwafer als Referenzsubstrat hin zu  $2.3 \text{ \AA}$  für den adsorbierten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator bzw.  $3.6 \text{ \AA}$  für aufpolymerisiertes Poly( $n$ -butylmethacrylat) leicht steigt. Trotzdem stellen die beiden Werte der modifizierten Substrate sehr geringe Rauigkeiten dar und implizieren, daß glatte, homogene Schichten vorliegen.

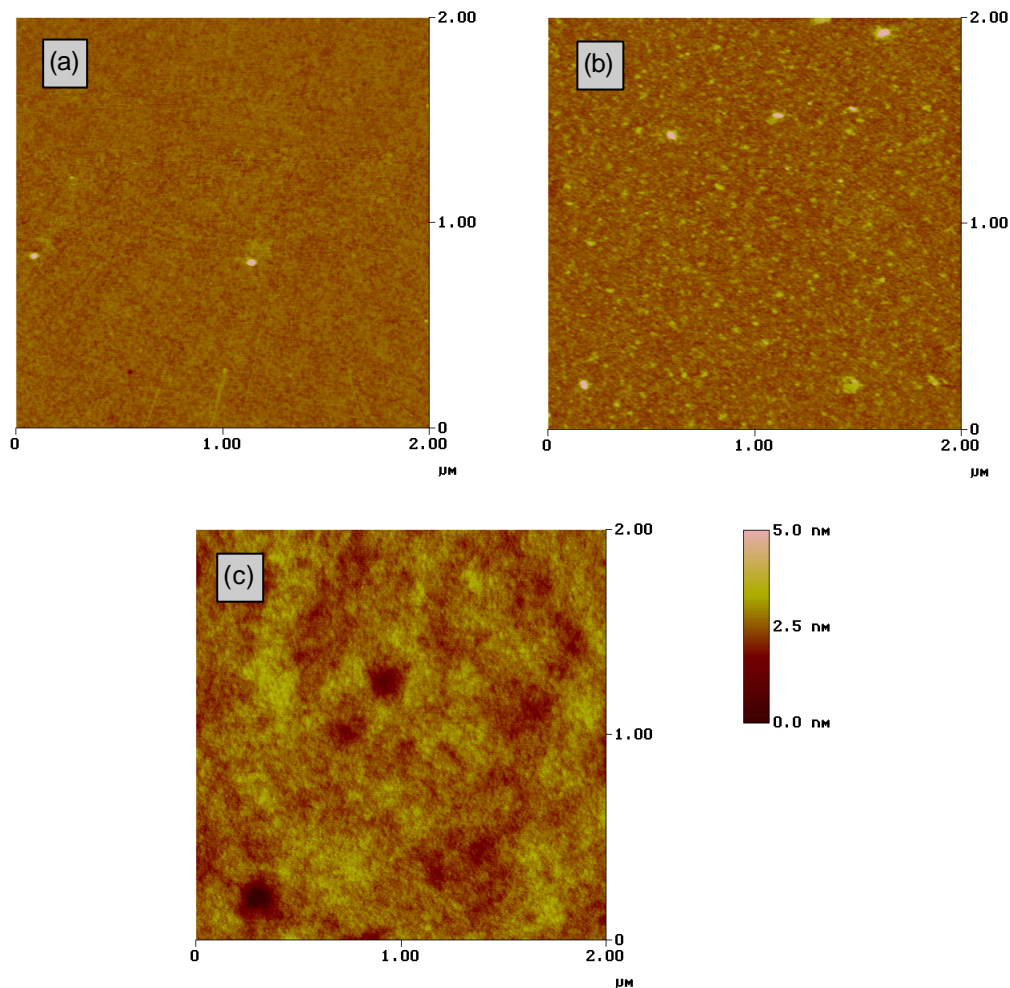


Abb. 49. AFM-Aufnahmen von  $(2 \mu\text{m})^2$ -Oberflächen im Klopfmodus bei einer gemeinsamen minimalen Rauigkeitskala der Größe  $50 \text{ \AA}$ . (a) Siliciumwafer als Referenzsubstrat ( $\Delta d_{\text{rms}} = 0.9 \text{ \AA}$ ). (b) Adsorbierter Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator ( $\Delta d_{\text{rms}} = 2.3 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{PCLM}} = 6 \text{ \AA}$ ). (c) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat) ( $\Delta d_{\text{rms}} = 3.6 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{PCLM}} = 7 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{PBMA}} = 350 \text{ \AA}$ ).

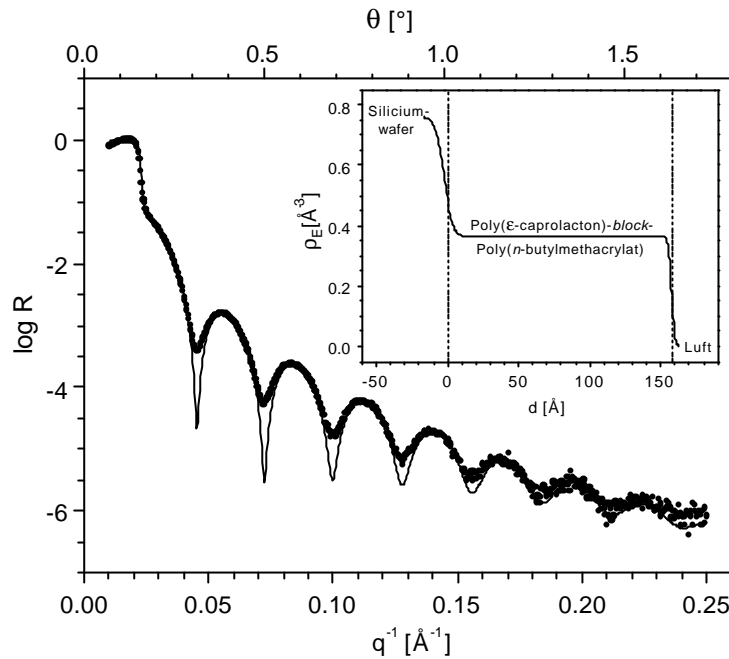


Abb. 50. Röntgenreflektivitätskurve einer  $d_{\text{PCL-PBMA}} = 157 \text{ \AA}$  dicken Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat)-Monolage auf einem Siliciumwafer. Der Einsatz beschreibt das Elektronendichteprofil. Siliciumwafer:  $r_E = 0.736 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\Delta d_{\text{rms}} = 6.5 \text{ \AA}$ . Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat):  $r_E = 0.366 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\Delta d_{\text{rms}} = 1.9 \text{ \AA}$ .

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit besteht in der Charakterisierung durch XR<sup>1</sup>. Dies erfolgte ebenfalls am Beispiel von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat). Da die natürliche Siliciumoxidschicht auf einem Siliciumwafer vom Silicium selbst aufgrund verschmierender Elektronendichten nicht unterschieden werden kann bzw. die geringe Schichtdicke des Makroinitiators gegenüber der des Poly( $n$ -butylmethacrylat) vernachlässigbar gering war, wurde das System auf ein einfaches Dreiphasensystem aus Siliciumwafer, Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat) und Luft vereinfacht. Abb. 50 zeigt die Röntgenreflektivitätskurve einer  $d_{\text{PCL-PBMA}} = 157 \text{ \AA}$  dicken Schicht an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat). Es ergab sich eine geringe Oberflächenrauigkeit von  $\Delta d_{\text{rms}} = 1.9 \text{ \AA}$ , was in zufriedenstellender Übereinstimmung zum durch AFM ermittelten Wert von  $3.6 \text{ \AA}$  steht. Damit wurde erneut gezeigt, daß die mit dem Makroinitiator erzeugten Diblockcopolymerschichtsysteme relativ homogene, glatte Lagen darstellen. Die Elektronendichte  $\rho_E = 0.366 \text{ \AA}^{-3}$  des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat) entspricht einer Dichte

<sup>1</sup> Die XR-Messungen wurden von W. Shen und Dr. R. Kügler durchgeführt.

$\rho = 1.10 \text{ g/cm}^3$  bezüglich Poly(*n*-butylmethacrylat), was, wie zu erwarten, nahe an der Bulkdichte<sup>98</sup>  $1.055 \text{ g/cm}^3$  des Poly(*n*-butylmethacrylat) liegt. Es sei angemerkt, daß die Rauigkeit des Siliciumwafers aufgrund der verschmierenden Elektronendichten von Silicium und Siliciumoxid mit  $\Delta d_{\text{rms}} = 6.5 \text{ \AA}$  einem typischen Wert annimmt.

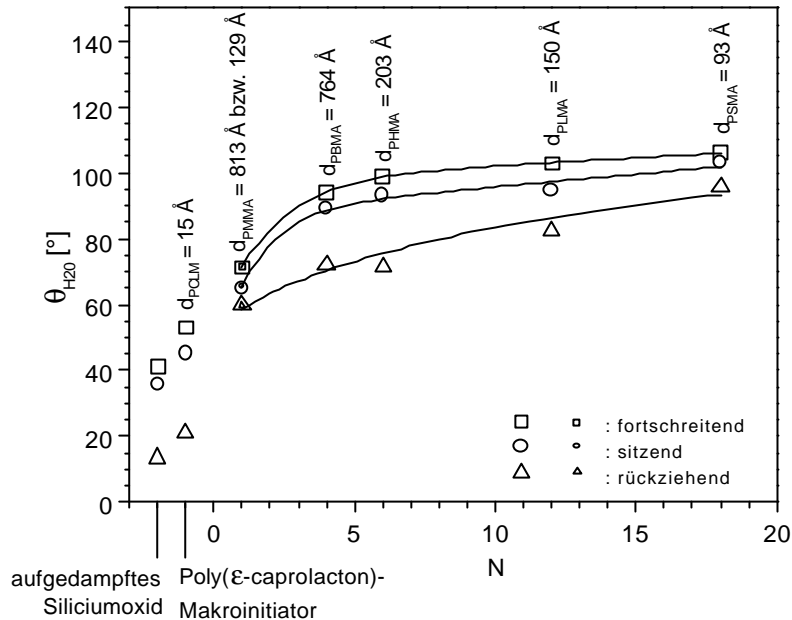


Abb. 51. Kontaktwinkel auf aufgedampftem Siliciumoxid, auf adsorbiertem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator und auf Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly(*n*-alkylmethacrylat) verschiedener Seitenkettenlänge.

Bei dem verwendeten Makroinitiatorsystem kann die Oberflächenpolarität des aufpolymerisierten Bojenblockes maßgeschneidert werden, indem einfach das Monomer gewünschter Polarität gewählt wird. Messungen des Wasserkontaktwinkels  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  zeigen eine deutlich Abnahme der Oberflächenpolarität bzw. -energie bei steigenden Seitenkettenlängen  $N$  des verwendeten Monomers. Trotz einer leichten Hysterese werden für den sitzenden, ebenso wie für den fortschreitenden und den rückziehenden Kontaktwinkel die gleichen Tendenzen festgestellt. Betrachtet man konkret den sitzenden Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ , so liegen die hydrophilen Referenzwerte bei  $36^\circ$  für aufgedampftes Siliciumoxid bzw. bei  $45^\circ$  nach Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators. Nach Polymerisation verschiedener *n*-Alkylmethacrylate steigender Länge  $N$  der aliphatischen Seitenkette kann der sitzende Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  von mäßig hydrophoben  $65^\circ$  für Poly(methylmethacrylat) bis zu stark hydrophoben  $103^\circ$  für Poly(stearylmethacrylat) variiert werden. Zusätzlich wurde im Fall der Poly(methylmethacrylat)-Bojenblöcke gezeigt, daß die Kontaktwinkel sowohl für dünne ( $d_{\text{PMMA}} = 129 \text{ \AA}$ ) als auch für dicke

Schichten ( $d_{\text{PMMA}} = 813 \text{ \AA}$ ) identisch sind. Das bedeutet, daß bei für das Makroinitiatorsystem vergleichsweise dünnen Bojenschichtdicken von etwa  $100 \text{ \AA}$  bereits geschlossene Bojenschichtlagen vorhanden sind. Es sei angemerkt, daß die gefundenen sitzenden Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O},s}$  in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für aufgeschleuderte Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Schichten sind (Tab. 2).

N	$\theta_{\text{H}_2\text{O},s} [^\circ]$ aufpolymeriert	$\theta_{\text{H}_2\text{O},s} [^\circ]$ aufgeschleudert
4	89	91
6	93	96
12	95	95
18	103	99

Tab. 2. Vergleich der sitzenden Kontaktwinkel von aufpolymerisierten und aufgeschleuderten<sup>101</sup> Poly( $n$ -alkylmethacrylat)-Schichten verschiedener Seitenkettenlänge.

Poly(laurylmethacrylat) besitzt eine Glasstemperatur von  $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>102</sup>. Da sich die Glasstemperaturen in dünnen Schichten unterhalb des Bulkwertes<sup>103</sup> befinden, liegen auch die Poly(laurylmethacrylat)-Monolagen in einer Art viskoelastischem Zustand vor. Aufgrund dieser Besonderheiten wurde das Adhäsionsverhalten von Poly(laurylmethacrylat)-Lagen mit dem SFA untersucht<sup>ii</sup>. Hierzu wurden SFA-typische Substrate, bestehend aus einer mit einer Silberschicht bedampften Quarzfolie, die mit ihrer Silberseite auf einen Glaszylinder des Radius  $R$  geklebt worden war, verwendet. Die Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators und die anschließende Polymerisation von Laurylmethacrylat erfolgten analog zur Verwendung von aufgedampftem Siliciumoxid als Substrat. Im SFA ergab sich bei der Annäherung zweier vollständig modifizierter Substrate im Mittel aus mehreren Messungen ein minimaler Abstand  $D_{\text{min}} \approx 750 \text{ \AA}$ , der gleich der Summe der Schichtdicken auf beiden Oberflächen ist. Damit lag die Blockcopolymerschichtdicke bei  $d_{\text{PCL-PLMA}} \approx 375 \text{ \AA}$ . Die Abweichung von dem auf aufgedampftem Siliciumoxid ermittelten Wert  $d_{\text{PCLM}} + d_{\text{PLMA}} \approx 18 \text{ \AA} + 137 \text{ \AA} = 155 \text{ \AA}$  (Abb. 32 bzw. Abb. 46) ist wiederum auf eine unterschiedliche Oberflächenrauigkeit und Silanolgruppendichte der Quarzfolie im Vergleich zu aufgedampftem Siliciumoxid zurückzuführen (Kap. 3.1.3). In Separationsexperimenten wurden nun

die Adhäsion in Form der viskoelastischen Abreißkraft  $F_A/4\pi R$  kurz vor dem Sprung bestimmt. Abb. 52 zeigt einen dafür typischen Verlauf der Kraft  $F/4\pi R$  gegen den Abstand  $D$ .

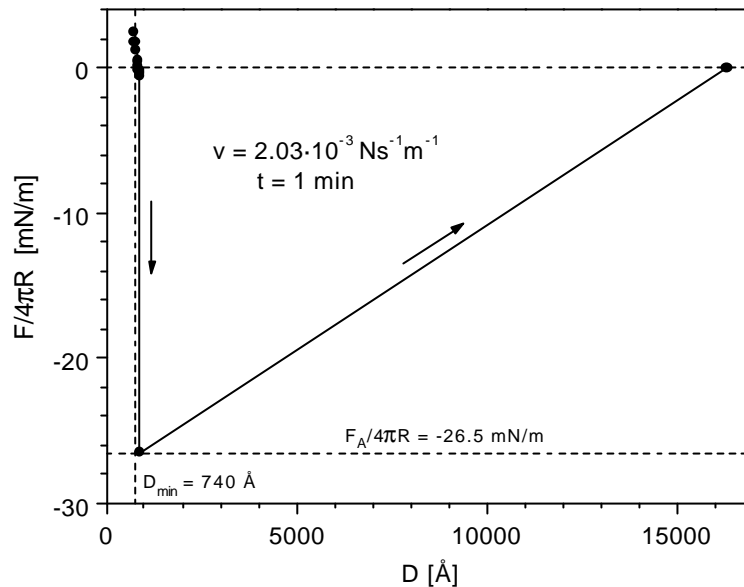


Abb. 52. Typischer Kraftverlauf bei der Separation zweier Poly(laurylmethacrylat)-Monolagen (Geschwindigkeit des Piezoelementes  $v_P = 100 \text{ \AA/s}$ , Kraftkonstante  $k = 3 \cdot 10^6 \text{ mN/m}$ , Zylinderradius  $R = 1.47 \text{ cm}$ ).

Dabei wurden die Abhängigkeiten von der Entlastungsgeschwindigkeit  $v$  und der Kontaktzeit  $t$  untersucht. In Abb. 53 erkennt man, daß der Wert  $-F_A/4\pi R$  sich hin zu verschwindend geringer Entlastungsgeschwindigkeit  $v$  und Kontaktzeit  $t$  einem Grenzwert, der Oberflächenenergie  $\gamma_{\text{PLMA}} = 26.7 \text{ mJ/m}^2$  annähert, was sich im wesentlichen mit dem Literaturwert<sup>104</sup> von  $30.5 \text{ mJ/m}^2$  für aufgeschleudertes Poly(laurylmethacrylat) deckt. Bei hoher Entlastungsgeschwindigkeit  $v$  und Kontaktzeit  $t$  nimmt der Wert  $-F_A/4\pi R$  deutlich zu. Dieses Verhalten wird mit verschiedenen Oberflächenkräften (Kap. 4.1.3) erklärt. Bei geringer Entlastungsgeschwindigkeit  $v$  und Kontaktzeit  $t$  wirken nur van-der-Waals-Kräfte. Sterische Kräfte aufgrund von oberflächlicher Verschlaufung der Polymerketten durch Interdiffusion, ein Prozess mit charakteristischen Relaxationszeiten, wirken unter diesen Bedingungen noch nicht. Hier ist einerseits die Entlastungsgeschwindigkeit  $v$  langsam genug, so daß die Entschlaufung, die ebenso charakteristische Relaxationszeiten besitzt, der Bewegung folgen kann. Andererseits haben sich bei kurzer Kontaktzeit  $t$  noch keine oder kaum Verschlaufungen gebildet. Wird die Entlastungsgeschwindigkeit  $v$  erhöht, so kann die oberflächliche

<sup>ii</sup> Die SFA-Messungen wurden von Dr. M. Ruths durchgeführt.

Entschlafung nicht mehr schnell genug stattfinden. Wird die Kontaktzeit  $t$  gesteigert, so erhöht sich die Anzahl der gebildeten Verschlaufungen. Vergleichbare Abhängigkeiten der Adhäsion von Geschwindigkeit und Kontaktzeit wurde bereits für andere Systeme, beispielsweise für auf Glimmer adsorbiertes Poly(2-vinylpyridin)-*block*-Poly(butadien), in dem das Poly(butadien) den viskoelastischen Bojenblock darstellt, gefunden<sup>59</sup>.

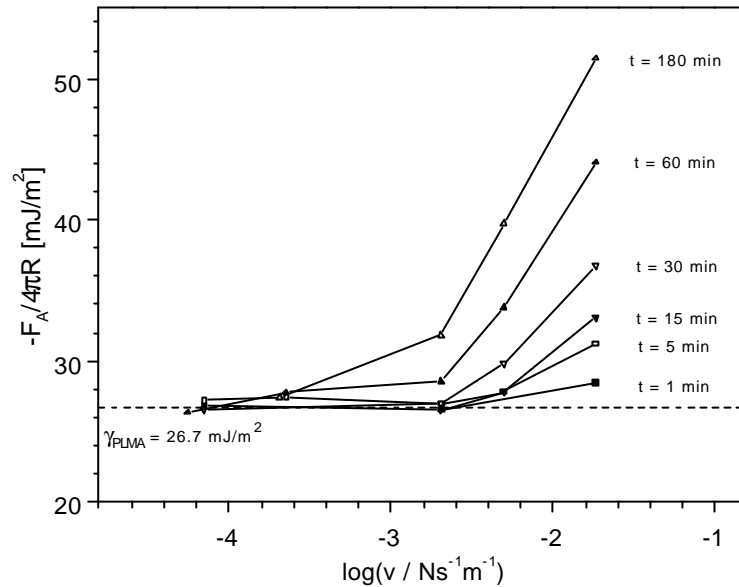


Abb. 53. Abhängigkeit der Adhäsion von der Entlastungsgeschwindigkeit und der Kontaktzeit. Für eine verschwindend kleine Entlastungsgeschwindigkeit und Kontaktzeit ergibt sich die Oberflächenenergie  $\gamma_{\text{PLMA}}$ .

### 3.1.6 Photolithographie

Das Maßschneiden von spezifisch ausgewählten Bereichen auf einer Oberfläche zu einem wohldefinierten Muster ist die Voraussetzung für Anwendungen in vielerlei Bereichen wie der Biosensorik, der Integrierten Optik und der Mikroelektronik. Im letzteren Fall werden im allgemeinen dünne durch Aufschleudern oder Tauchen hergestellte photosensitive Polymerfilme, die sogenannten Photoresists, mit der Hilfe von photolithographischen Prozessen unter UV-Strahlung zu den gewünschten Mustern strukturiert. Das dabei in komplexen photochemischen Reaktionen erzeugte latente Bild wird dann durch Lösungsmittelbehandlung entwickelt. Die heutzutage angewendeten Verfahren<sup>105,106,107</sup> ermöglichen Strukturierungen bis in den *sub*-Mikrometerbereich.

Das beschriebene Makroinitiatorkonzept zur Erzeugung von terminal adsorbierten Diblockcopolymeren soll nun mit photolithographischen Prozessen kombiniert werden. Bei geeigneter Lösungsmittelwahl eröffnet sich dann die Möglichkeit, die strukturierte Bojenschicht zu quellen, ohne sie abzulösen. Damit sind naßchemische Umsätze, beispielsweise eine Vernetzung innerhalb einer gequollenen Bojenschicht, denkbar. Dies könnte den Einsatz dieses Konzeptes in der Biosensorik als fluide Netzwerke ermöglichen.

#### 3.1.6.1 Topologische Strukturierung

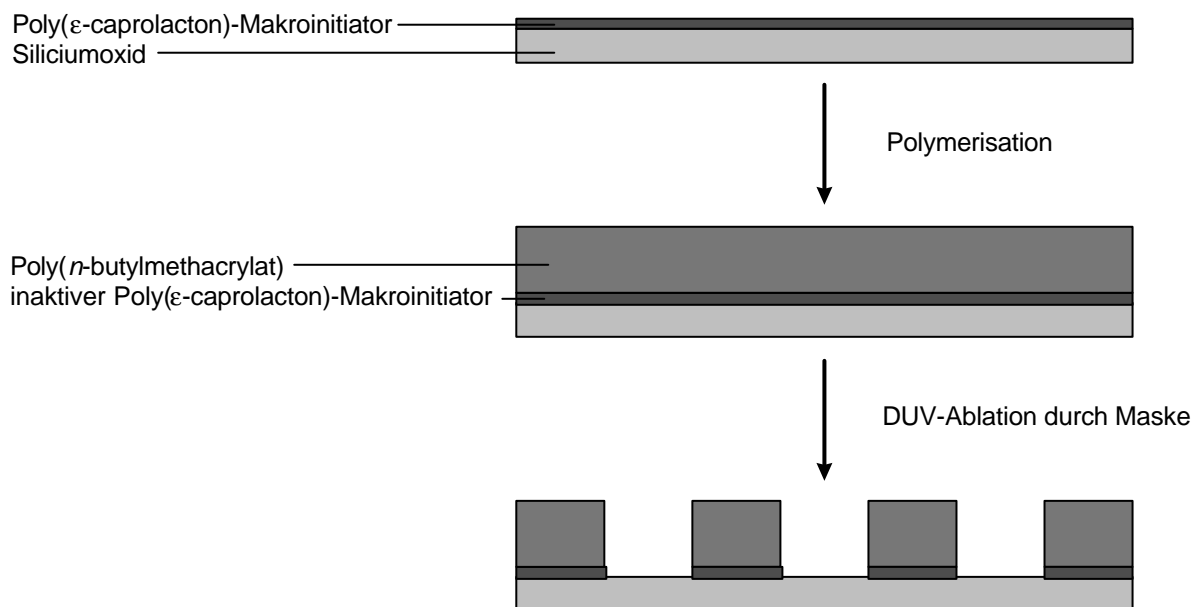


Abb. 54. Schematische Beschreibung der Mustererzeugung durch Ablation der fertigen Blockcopolymerschicht.

Im ersten Ansatz wurde die einfache Ablation durch tiefe Ultraviolettstrahlung (*deep ultraviolet*, DUV) der fertigen terminal adsorbierten Schichten am Beispiel von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*n*-butylmethacrylat) untersucht. Hierzu wurde in bekannter Weise der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator auf die Siliciumoxidoberfläche adsorbiert und der Poly(*n*-butylmethacrylat)-Block aufpolymerisiert, wobei durch UV/Ozonplasma-Behandlung silanolaktivierte Siliciumwafer verwendet wurden. Die fertige Blockcopolymerschicht wurde dann dem DUV-Ablationsprozeß durch eine Maske ausgesetzt (Abb. 54). Derartige strukturierende Ablationen von oberflächenverankerten Polymerlagen sind bereits am Beispiel von chemisch kovalent gebundenen Poly(styrol)-Schichten<sup>108,109</sup> angewendet worden.

Bei der Ablation mit tiefer UV-Strahlung wird in den belichteten Bereichen das Polymere zu immer kleineren Fragmenten zersetzt, die dann schließlich verdampfen. Poly(methylmethacrylat) ist ein klassisches Photoresistmaterial, das durch UV-, Röntgen- oder Elektronenstrahlung strukturiert werden kann<sup>106,107</sup>. Dabei erfolgt primär eine strahlungsinduzierte homolytische  $\sigma$ -Bindungsspaltung zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Hauptkettenkohlenstoff bzw. dem Sauerstoff (Abb. 55). Es entstehen als Nebenprodukte Kohlendioxid und ein Methylradikal bzw. Kohlenmonoxid und ein Methoxyradikal. Das verbleibende tertiäre Hauptkettenradikal stabilisiert sich dann durch Hauptkettenspaltung zu einem olefinischen Kettenende und einem  $\alpha$ -carbonylstabilisierten tertiären Radikalkettenende. Weitere Prozesse dieser Art verbunden mit diversen Radikalrekombinationen führen schließlich zu immer kleineren verdampfbaren Produkten.

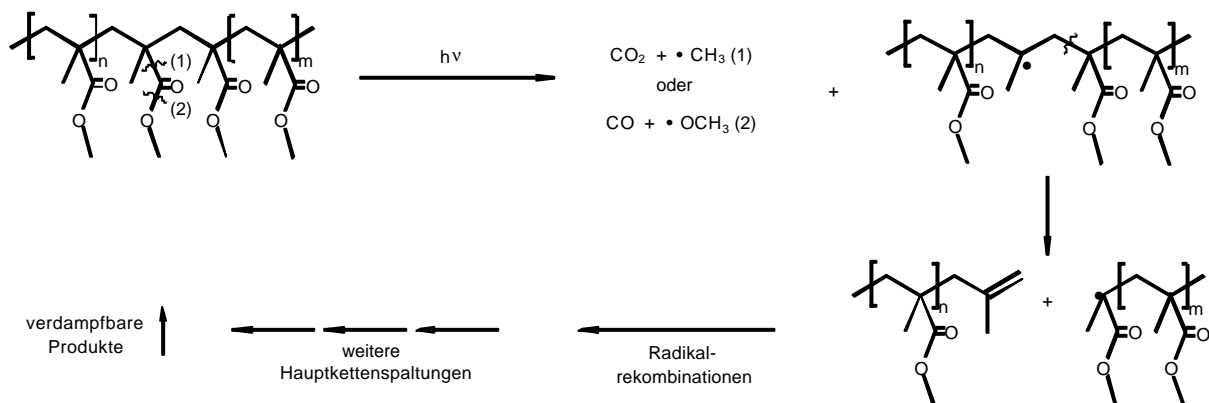


Abb. 55. Mechanismus der Hauptkettenspaltung bei der Bestrahlung von Poly(methylmethacrylat).

Vor den eigentlichen Experimenten zur Strukturierung wurde zuerst das Zeitverhalten des Ablationsprozesses untersucht. Abb. 56 zeigt die Auftragung der ellipsometrisch bestimmten

Diblockcopolymerschichtdicke  $d_{\text{PCL-PBMA}}$  gegen die Ablationszeit  $t$ . Die Schichtdicke fiel dabei von ihrem anfänglichen Wert 1332 Å innerhalb eines Zeitraumes von 72 h auf Null ab. Dabei näherte sich die Ablationsrate beginnend mit einem Anfangswert von  $dd_{\text{PCL-PBMA}}/dt = -156 \text{ Å/h}$  (Regression über die ersten drei Meßpunkte) stetig gegen Null. Dies ist ein charakteristisches Verhalten, das bereits bei der Ablation von chemisch kovalent gebundenen Poly(styrol)-Schichten<sup>109</sup> gefunden wurde. Es entspricht im wesentlichen der Beobachtung, die beispielsweise bei der Ablation von Cadmiumarachidat-LBK-Multilagen<sup>110</sup> gefunden wurde, daß die Ablationsrate zeitabhängig ist. Unter der Annahme, daß neben den verdampfbaren Produkten auch eine geringe Vernetzung als Nebenreaktion auftritt, kann das Fallen der Ablationsrate erklärt werden. Im Verlauf des Prozesses akkumulieren sich immer mehr vernetzte Strukturen, die umso länger durch DUV-Strahlung zersetzt werden müssen, bis sie verdampfen. Ein weiterer Hinweis, der für eine Vernetzung als Nebenreaktion spricht, ist der bekannte Sachverhalt, daß die Dichte des ablatierten Materials, beispielsweise der Cadmiumarachidat-LBK-Multilagen<sup>110</sup>, während der Ablation leicht steigt.

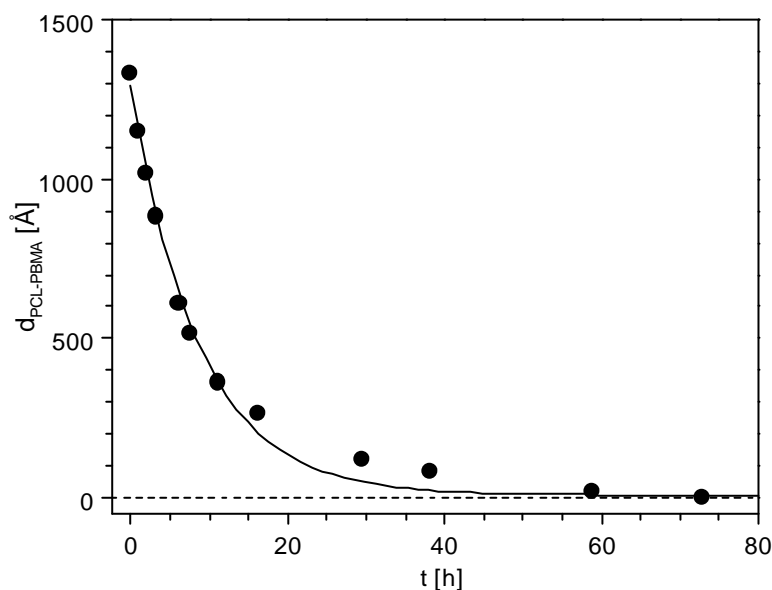


Abb. 56. Schichtdickenveränderung bei der DUV-Ablation einer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat)-Schicht von anfänglichen  $d_{\text{PCL-PBMA}} = 1332 \text{ Å}$ , wobei  $d_{\text{PCLM}} = 27 \text{ Å}$  und  $d_{\text{PBMA}} = 1305 \text{ Å}$ .

Dasselbe Experiment mit einer Ablationszeit von 72 h wurde schließlich in Anwesenheit von Masken durchgeführt. Abb. 57 zeigt Aufnahmen, die durch optische Mikroskopie erhalten wurden. In den während der Ablation abgedeckten Bereichen blieb die ursprüngliche Schichtdicke  $d_{\text{PCL-PBMA}} = 1215 \text{ Å}$  erhalten. In den freien Bereichen wurde die organische Schicht aus Poly( $\epsilon$ -

caprolacton)-*block*-poly(*n*-butylmethacrylat) vollständig entfernt. Abb. 57 zeigt die erhaltenen Oberflächentopologien anhand eines  $(500 \mu\text{m})^2$ -Schachbrettmusters (Abb. 57a) und eines  $(25 \mu\text{m})^2$ -Schachbrettmuster (Abb. 57b), das in Abb. 57c noch einmal zehnfach vergrößert dargestellt ist. Man erkennt grundsätzlich eine gute laterale Homogenität, jedoch auch, daß die erhaltenen Strukturen, wie insbesondere in Abb. 57c zu erkennen ist, an den Kanten veränderte Interferenzfarben aufweisen. Dieses veränderte Brechungsverhalten ist vermutlich auf ein leichtes Schrumpfen der Schicht hin zu den ablatierten Bereichen zurückzuführen.

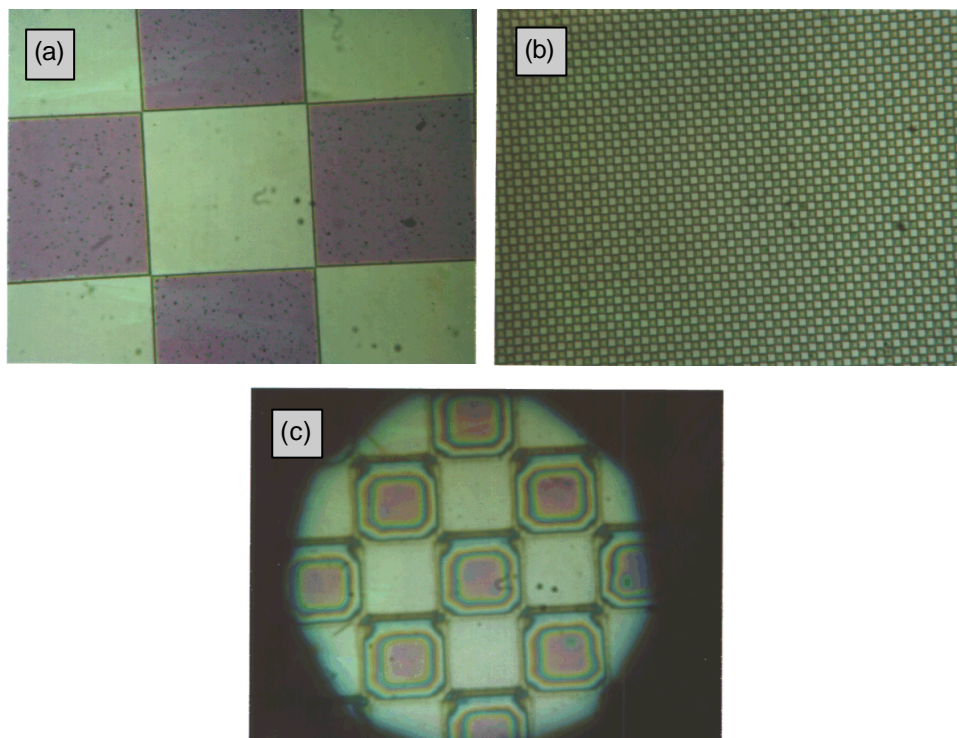


Abb. 57. (a)  $(500 \text{ nm})^2$ -Schachbrettmuster erzeugt unter partieller Ablation des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*n*-butylmethacrylat). Dunkle Bereiche entsprechen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*n*-butylmethacrylat) mit  $d_{\text{PCL-PBMA}} = 1215 \text{ \AA}$ , wobei  $d_{\text{PCLM}} = 23 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{PBMA}} = 1192 \text{ \AA}$ . Helle Bereiche entsprechen Siliciumoxid. (b)  $(25 \text{ nm})^2$ -Schachbrettmuster. (c)  $(25 \text{ nm})^2$ -Schachbrettmuster um den Faktor 10 vergrößert.

Die erkennbaren zeitlichen Größenordnungen, wie z. B. der Zeitraum von 72 h bis zur vollständigen DUV-Ablation, zeigen jedoch, daß die Strukturierung der fertigen Blockcopolymerschichten kein besonders praktikables Verfahren ist. Hier könnte auch auf die energiereichere Röntgen- oder Elektronenstrahlung<sup>105,106,107</sup> zurückgegriffen werden. Ein denkbarer Weg ist jedoch durch die Methodik zur Erzeugung der Blockcopolymerschichten mit Hilfe des

Makroinitiatorsystems gegeben. Denn es ist ebenso denkbar, zunächst nur den Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator durch DUV-Ablation zu einem latenten Bild zu strukturieren. Dann erst wird die Entwicklung durch Oberflächenpolymerisation in den verbliebenen aktiven Initiatorbereichen zu strukturierten Blockcopolymerschichten durchgeführt (Abb. 58). Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich auf die Strukturierung von chemisch kovalent gebundenen niedermolekularen Azoinitiatoren angewendet, aus denen im Anschluß daran strukturierte Poly(styrol)-Monolagen<sup>109</sup> erzeugt wurden. Es sei angemerkt, daß auch die *in-situ* Strukturierung durch Photopolymerisation bekannt ist<sup>108,109,111</sup>.

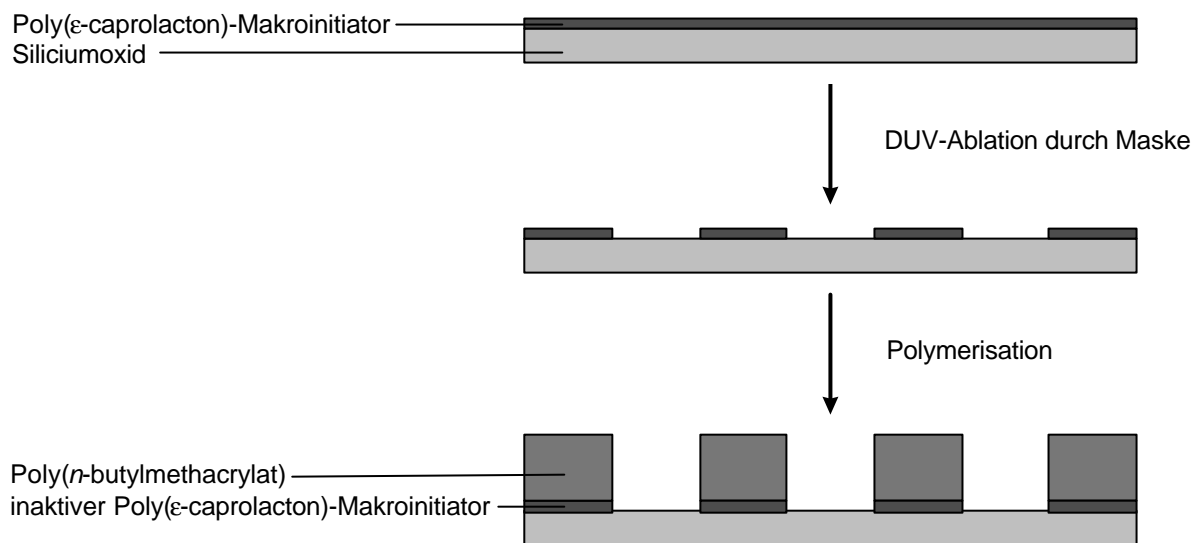


Abb. 58. Schematische Beschreibung der Mustererzeugung durch Ablation der Makroinitiatorschicht und anschließende Polymerisation.

In einem vorgelagerten Referenzexperiment wurde zunächst gezeigt, daß eine durch DUV-Ablation bei einer Ablationszeit von  $t = 1$  h der Makroinitiator, im Beispiel eine Schichtdicke von  $d_{\text{PCLM}} = 27 \text{ \AA}$ , vollständig bis auf  $d_{\text{PCLM}} = 0 \text{ \AA}$  entfernt wird. Eine anschließende Exposition in einem *n*-Butylmethacrylat/Dekalin-Gemisch unter denselben Bedingungen wie bei den eigentlichen Oberflächenpolymerisationen ergab eine adsorbierte Poly(*n*-butylmethacrylat)-Schichtdicke von lediglich  $19 \text{ \AA}$ . Dies ist auf Adsorption von freiem Poly(*n*-butylmethacrylat)-Homopolymer zurückzuführen (Kap. 3.1.4).

Abb. 59 zeigt Aufnahmen durch optische Mikroskopie, die nach einstündiger DUV-Ablation der Makroinitiatorschicht durch Masken verschiedener Größe und anschließender Oberflächenpolymerisation generiert wurden. Es zeigte sich, daß das in Abb. 58 dargestellte Verfahren erfolgreich durchgeführt werden kann. In den während der Initiatorablation abgedeckten

Bereichen wurde eine Blockcopolymerschichtdicke von  $d_{\text{PCL-PBMA}} = 1214 \text{ \AA}$  erhalten. In den ungedeckten Bereichen war eine Schicht aus adsorbiertem Poly( $n$ -butylmethacrylat)-Homopolymer einer abgeschätzten Dicke von etwa  $19 \text{ \AA}$  vorhanden. Man erkennt jedoch im Vergleich zu Abb. 57, bei der die fertige Blockcopolymerschicht strukturiert wurde, einen geringeren Kontrast der Strukturen. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß der gesamte Polymerisationsprozeß nach der Strukturierung stattfand. Offenbar hat während der Polymerisation in den Bereichen, die bei der Initiatorablation frei lagen, neben der Adsorption von Poly( $n$ -butylmethacrylat)-Homopolymer auch eine unspezifische Adsorption, u. a. von Schmutzpartikeln, stattgefunden.

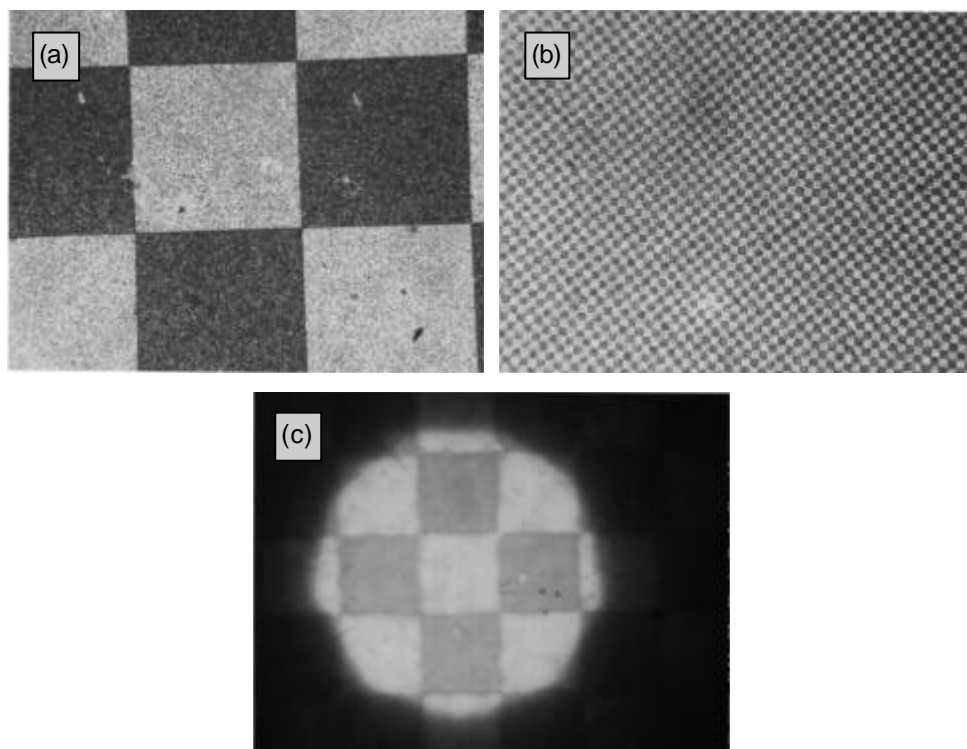


Abb. 59. (a)  $(500 \text{ nm})^2$ -Schachbrettmuster erzeugt unter partieller Ablation des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators. Dunkle Bereiche entsprechen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly( $n$ -butylmethacrylat) mit  $d_{\text{PCL-PBMA}} = 1214 \text{ \AA}$ , wobei  $d_{\text{PCLM}} = 36 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{PBMA}} = 1178 \text{ \AA}$ . Helle Bereiche entsprechen etwa  $19 \text{ \AA}$  adsorbiertem Poly( $n$ -butylmethacrylat). (b)  $(25 \text{ nm})^2$ -Schachbrettmuster. (c)  $(25 \text{ nm})^2$ -Schachbrettmuster um den Faktor 10 vergrößert.

### 3.1.6.2 Chemische Strukturierung

Das dritte angewendete Verfahren zur Oberflächenstrukturierung besteht in einer chemischen Strukturierung. Hierbei wird auf eine mit Hilfe des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators erzeugte Poly(*tert*-butylacrylat)-Schicht ein Photoresist, das aus der Photosäure Bis(4-*tert*-butylphenyl)iodoniumtriflat in einer Poly(styrol)-Matrix besteht, zu einer dicken Schicht aus Propylenglykolmonomethylethermonoacetat aufgeschleudert. Nach kurzer Belichtung mit DUV-Licht durch eine Maske wird in den belichteten Bereichen Trifluormethansulfonsäure ( $\text{HO}_3\text{SCF}_3$ ) erzeugt. Nach kurzem Tempern zur Säurediffusion und Spaltung der Estergruppen in den *tert*-Butylacrylatwiederholungseinheiten, sowie Herunterwaschen des Photoresist mit Propylenglykolmonomethylethermonoacetat verbleibt in den belichteten Bereichen Poly(acrylsäure), in den unbelichteten Bereichen Poly(*tert*-butylacrylat) (Abb. 60). Als Substrate wurden durch UV/Ozonplasma-Behandlung silanolaktivierte Siliciumwafer verwendet.

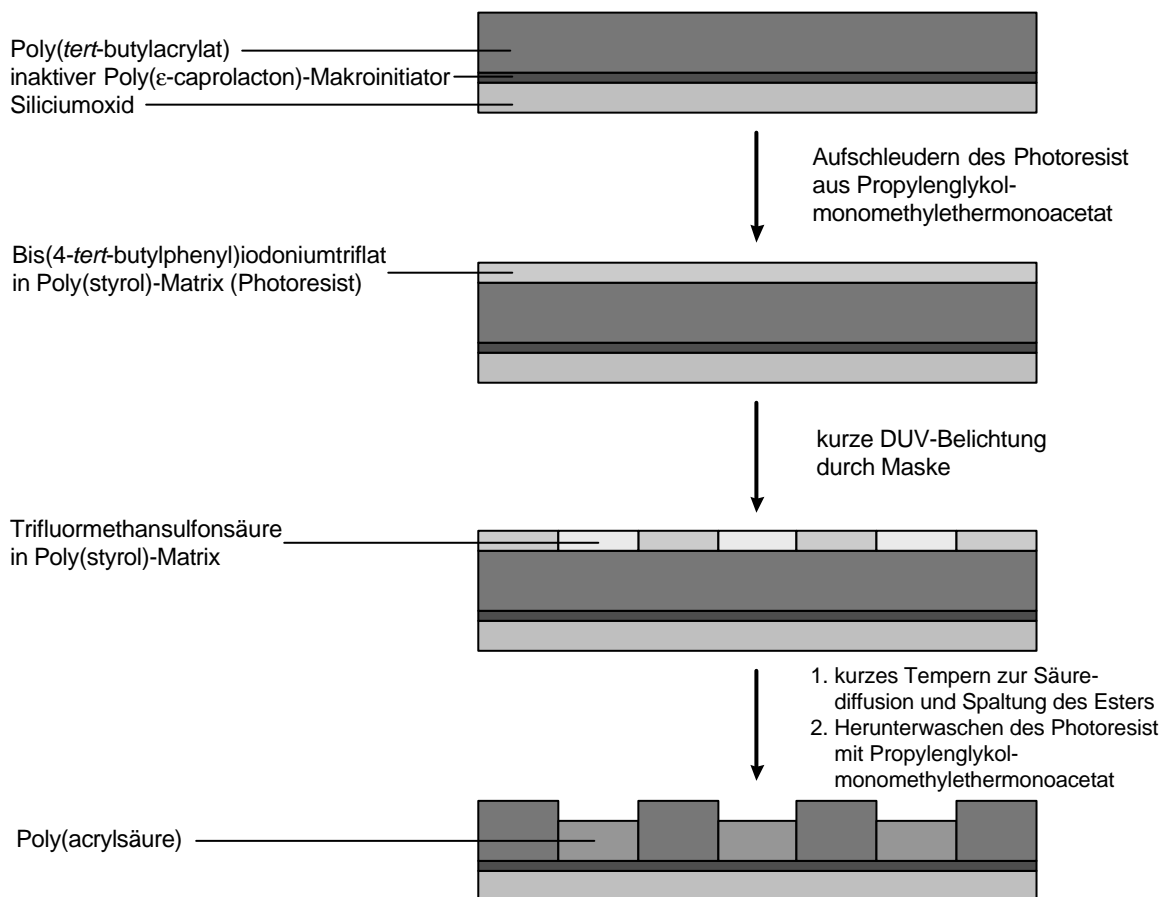


Abb. 60. Schematische Beschreibung der chemischen Strukturierung durch photolithographische Prozesse an einer oberflächenverankerten Poly(*tert*-butylacrylat)-Schicht.

Das Konzept der chemischen Strukturierung von kovalent verankertem Poly(*tert*-butylacrylat) durch Photolithographie wurde bereits beschrieben<sup>112</sup>. Dabei entspringt die Idee dieses Konzeptes erst seit wenigen Jahren kommerziell angewendeten photolithographischen Verfahren, bei denen *tert*-Butylestergruppen tragende aufgeschleuderte Polymerfilme unter ähnlichen Schritten mit Hilfe einer Photosäure, jedoch nach Herunterwaschen des polaren Produktes mit einem polaren Lösungsmittel, in topologisch strukturierte Filme umgewandelt werden<sup>105</sup>. Bei dem in Abb. 60 beschriebenen Konzept verbleiben jedoch aufgrund ihrer Verankerung Poly(*tert*-butylacrylat) und Poly(acrylsäure) auf der Oberfläche. Es sei angemerkt, daß man derartige Photoresists, deren Funktionsweise auf einer chemischen Reaktion beruht, als chemisch verstärkte Photoresists (*chemically amplified photoresist*) bezeichnet. Dies gründet in der Abgrenzung zu den lange verwendeten Diazonaphthochinon-Novolac-Photoresists, deren Funktionsweise in physikalischen Wechselwirkungen gründet<sup>105</sup>.

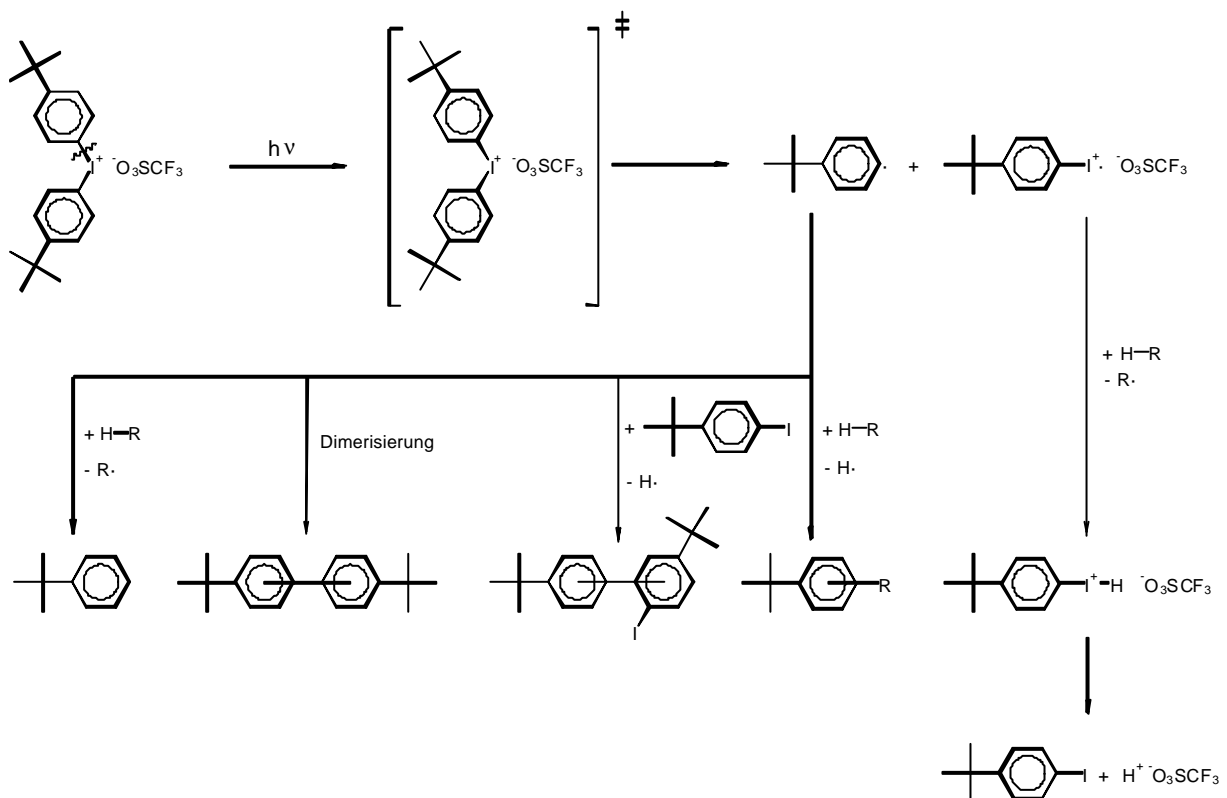


Abb. 61. Chemie der Photosäure Bis(4-*tert*-butylphenyl)iodoniumtriflat unter UV-Bestrahlung.

Schon lange ist bekannt, daß Bisphenyliodoniumsalze photosensitiv sind<sup>113</sup>. In den hier beschriebenen Experimenten wurde die Photosäure Bis(4-*tert*-butylphenyl)iodoniumtriflat

verwendet, deren Photochemie<sup>114</sup> unter UV-Bestrahlung mit der homolytischen  $\sigma$ -Bindungsspaltung zwischen einem Phenylkohlenstoff und Iod aus angeregten Zustand beginnt (Abb. 61). Dabei entstehen ein *tert*-Butylphenylradikal, ein *tert*-Butylphenyliodoniumradikal und ein Triflatanion. Als Nebenprodukte entstehen dabei aus dem *tert*-Butylphenylradikal entweder *tert*-Butylbenzol durch Abstraktion von Wasserstoff H aus der Matrix H-R, die in diesem Fall das Poly(styrol) darstellt, oder verschieden substituierte Di-*tert*-butylbiphenyle durch Dimerisierung. In Spuren entstehen auch verschieden substituierte *tert*-Butylphenyl-4-*tert*-butyliodbenzole durch Reaktion mit dem ebenso im Reaktionsgemisch vorhandenen 4-*tert*-Butyliodbenzol oder verschieden substituierte *tert*-Butyl-, „restyl“benzole durch Abstraktion des Restes R $\cdot$  aus der Matrix H-R. Das *tert*-Butylphenyliodoniumradikal wandelt sich durch Abstraktion von Wasserstoff H $\cdot$  in ein *tert*-Butylphenylhydrogeniodoniumion um, das wiederum schnell ein Proton abgibt, so daß sich das Hauptprodukt 4-*tert*-Butyliodbenzol bildet. Das Proton nun bildet zusammen mit dem Triflatanion die eigentliche Säure, die Trifluormethansulfonsäure.

Die der Umwandlung des Poly(*tert*-butylacrylat) zur Poly(acrylsäure) zugrundeliegende Reaktion beruht auf einer säurekatalysierten Spaltung der Estergruppen. Ester tertiärer Alkohole, wie die im Poly(*tert*-butylacrylat) enthaltenen *tert*-Butylester, können in einer sauer katalysierten Reaktion sehr leicht gespalten werden<sup>115</sup>. Grund dafür ist das aus dem protonierten Ester neben der Carbonsäure entstehende energiearme *tert*-Butylkation, das nach Deprotonierung als Isobuten den Reaktionsraum verläßt (Abb. 62).

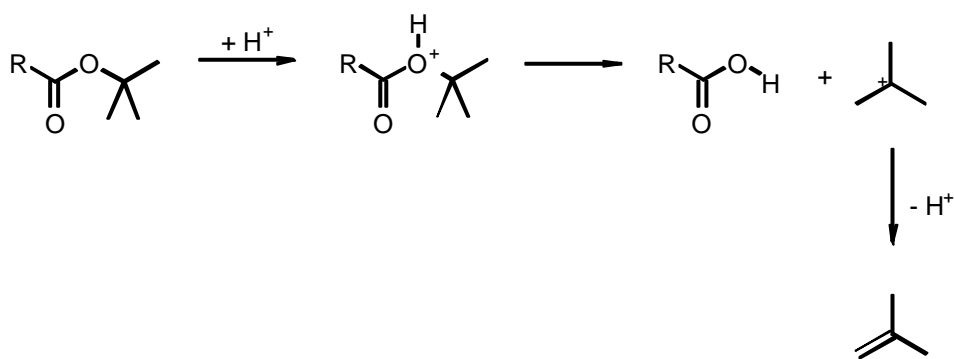


Abb. 62. Mechanismus der sauren Hydrolyse eines *tert*-Butylesters.

Das Makroinitiatorsystem wurde auf die Oberflächenpolymerisation von *tert*-Butylacrylat angewendet. Dabei wurde wiederum Dekalin als Lösungsmittel verwendet, da aus Löslichkeitstests und der Literatur<sup>79,93</sup> bekannt war, daß es ein Lösungsmittel für Poly(*tert*-butylacrylat) und ein Nichtlösungsmittel für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (Kap. 3.1.2) darstellt. Der maximale Volumenbruch

$\phi_{\text{BA,max}} = 30$  vol% an *tert*-Butylacrylat in *tert*-Butylacrylat/Dekalin-Gemischen, bei dem sich das Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol bei der Polymerisationstemperatur von 60 °C gerade noch in einem Mischnichtlösungsmittel befindet, wurde wiederum durch visuelle Trübungsmessungen bestimmt. Die *tert*-Butylacrylat/Dekalin-Polymerisationen selbst erfolgten bei  $\phi_{\text{BA}} = 25$  vol% (Abb. 63). Ebenso ging aus Löslichkeitstests und der Literatur<sup>79,93</sup> hervor, daß Cyclohexan ein Lösungsmittel für Poly(*tert*-butylacrylat) ist. Zur Entfernung von unverankertem Homopolymer (Kap. 3.1.4) wurden die Substrate nach erfolgreicher Oberflächenpolymerisation für 16 h mit Cyclohexan extrahiert. Eine zweite Extraktion unter identischen Bedingungen brachte keine weitere Schichtdickenabnahme, so daß Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*n*-butylmethacrylat) gegen ein Lösungsmittel, daß nur die Bojenschicht löst, stabil ist.

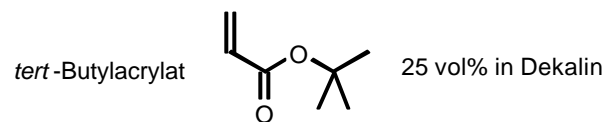


Abb. 63. Der verwendete Monomere *tert*-Butylacrylat.

Das einzig bekannte Lösungsmittel für den späteren Photoresist aus Poly(styrol) und dem photoaktiven Salz ist das Propylenglykolmonomethylethermonoacetat<sup>112</sup>, das jedoch ein Lösungsmittel für den Ankerblock Poly( $\epsilon$ -caprolacton) und den Bojenblock Poly(*tert*-butylacrylat) darstellt. Ziel war es daher, eine spätere Ablösung der Blockcopolymerschicht bei den photolithographischen Schritten zu vermeiden. Bekanntermaßen sind die auf den Ankerblock wirkenden Desorptionskräfte deutlich erhöht, falls hohe Bojenblockmolekulargewichte vorliegen. Daher wurde nicht destilliertes *tert*-Butylacrylat eingesetzt, um kleine Mengen an Verunreinigungen, die als molekulargewichtsverringende Kettentransferagentien<sup>85</sup> wirken können, zu erhalten. Nach einer Polymerisationszeit von  $t_{\text{p}} = 48$  h ergab sich somit ein zahlengemittelt Molekulargewicht der Poly(*tert*-butylacrylat)-Bojenblöcke von  $M_{\text{n,PBA}} = 7.0 \cdot 10^4$  g/mol (GPC gegen eine Poly(methylmethacrylat)/THF-Eichkurve) bei einer Schichtdicke von  $d_{\text{PBA}} = 103 \pm 28$  Å (Mittelwert und Standardabweichung aus 7 Proben durch Ellipsometrie). Der Massenbruch an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Ankerblock lag mit  $W_{\text{PCL}} = 6$  % deutlich höher als der bisherige Wert von 0.2 % (Kap. 3.1.4).

Die Problematik, daß Propylenglykolmonomethylethermonoacetat ein Lösungsmittel für den Ankerblock Poly( $\epsilon$ -caprolacton) und den Bojenblock Poly(*tert*-butylacrylat) darstellt, machte ein Referenzexperiment an einem mit Poly(*tert*-butylacrylat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) bedeckten

Substrat erforderlich. Dieses Substrat wurde allen Schritten (Abb. 60) außer der UV-Belichtung, d. h. dem Aufschleudern des Photoresists aus Propylenglykolmonomethylethermonoacetat, dem Tempern und dem Herunterwaschen des Photoresists mit Propylenglykolmonomethylethermonoacetat ausgesetzt. Es zeigte sich jedoch keine Abnahme der Poly(*tert*-butylacrylat)-Schichtdicke von  $d_{\text{PBA}} = 60 \text{ \AA}$  zu Beginn zu  $d_{\text{PBA}} = 64 \text{ \AA}$  am Ende der Prozedur. Dabei wurde angenommen, daß die Schichtdicke des Makroinitiators  $d_{\text{PCLM}} = 19 \text{ \AA}$  unverändert geblieben war. Somit konnte gezeigt werden, daß der Massenbruch  $W_{\text{PCL}} = 6 \%$  an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Ankerblock unter den zur Photolithographie erforderlichen Schritten ausreichend zur stabilen Verankerung des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*tert*-butylacrylat) ist.

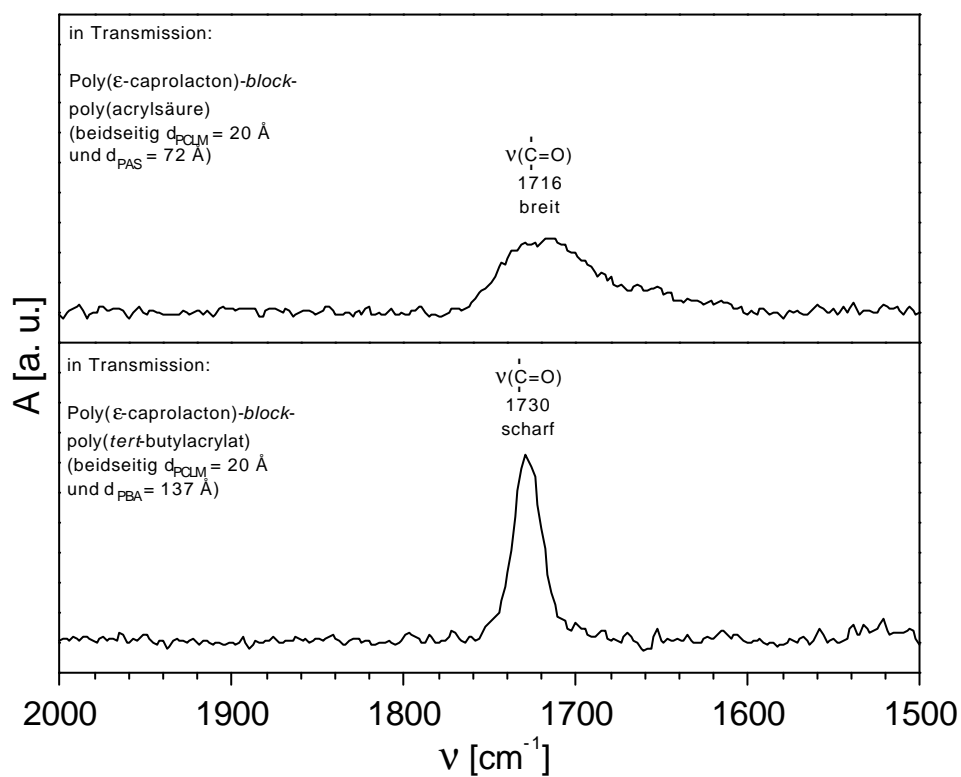


Abb. 64. IR-Spektren in Transmission von terminal verankertem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*tert*-butylacrylat) und der daraus hervorgegangenen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(acrylsäure). Identische, aber beliebige Extinktionsachsen.

Zur qualitativen Analyse der Esterspaltung wurden IR-Spektren in Transmission desselben beidseitig beschichteten Siliciumwafers vor und nach Anwendung der photochemischen Schritte (Abb. 60) jedoch ohne Maskenverwendung durchgeführt. Abb. 64 zeigt eine Verschiebung der scharfen Carbonylresonanz von  $1730 \text{ cm}^{-1}$  für Poly(*tert*-butylacrylat) (Literatur<sup>84</sup>:  $1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$  für aliphatische Carbonsäureester) zu einem breiten Signal bei  $1716 \text{ cm}^{-1}$  für Poly(acrylsäure)

(Literatur<sup>84</sup>: 1725 - 1700 für dimer assoziierte aliphatische Carbonsäuren). Dies geht zusätzlich konform mit der in der Literatur<sup>112</sup> im Falle vollständigen photolithographischen Umsatzes beobachteten Änderung der Gestalt und Verschiebung einer scharfen Resonanz bei 1725 cm<sup>-1</sup> zu einem breiten Signal um 1690 cm<sup>-1</sup>, deutet aber auf einen nicht vollständigen Umsatz hin. Die in Abb. 64 zwar nicht aufgelöste, aber als Hintergrund zu vermutende Carbonylresonanz der mit  $d_{\text{PCLM}} = 20 \text{ \AA}$  signifikant dicken Makroinitiatorschicht ist dabei aufgrund ihrer Lage bei 1737 cm<sup>-1</sup> (Abb. 29) unerheblich.

Der sitzende Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O},s}$  auf selbigem Substrat fiel aufgrund des Photoprozesses von 86 ° für Poly(*tert*-butylacrylat) auf 29 ° für Poly(acrylsäure) und verhält sich damit ähnlich wie der Wasserkontaktwinkel eines vergleichbaren in der Literatur<sup>112</sup> beschriebenen Systems. Hier fiel der fortschreitende Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O},f}$  von 92 ° auf 15 °. Der merkliche Unterschied in den Kontaktwinkeln für Poly(acrylsäure) deutet jedoch erneut auf einen unvollständigen Umsatz im gegebenen System im Vergleich zum Literatursystem hin hin.

Wie bereits angedeutet nahm nach der Umwandlung des Poly(*tert*-butylacrylat) zu Poly(acrylsäure) die Schichtdicke signifikant ab. Eine genauere quantitative Analyse zeigt, daß sich aus einer Poly(*tert*-butylacrylat)-Schichtdicke von  $d_{\text{PBA}} = 103 \pm 28 \text{ \AA}$  eine Poly(acrylsäure)-Schichtdicke von  $d_{\text{PAS}} = 74 \pm 4 \text{ \AA}$  (Mittelwert und Standardabweichung aus 3 Proben) ergibt. Dies resultiert in einem experimentellen Schrumpffaktor

$$S \equiv \frac{d_{\text{PAS}}}{d_{\text{PBA}}} \quad (\text{Gl. 77})$$

von 0.72. Andererseits läßt sich der Schrumpffaktor für einen vollständigen Umsatz leicht abschätzen durch:

$$S \approx \frac{M_{\text{AS}}}{M_{\text{BA}}}, \quad (\text{Gl. 78})$$

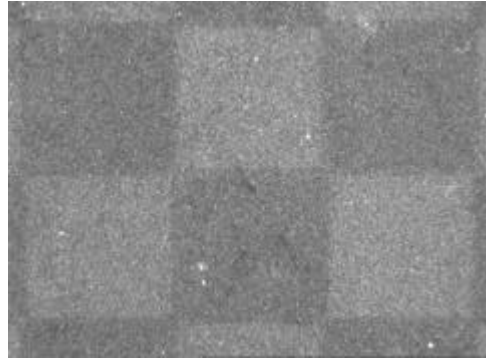
wobei  $M_{\text{AS}} = 72.06 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_{\text{BA}} = 128.17 \text{ g/mol}$  die Molmassen einer Acrylsäure- bzw. *tert*-Butylacrylatwiederholungseinheit angeben. Damit ergibt sich damit ein theoretischer Schrumpffaktor von  $S \approx 0.56$ . Der Vergleich mit dem experimentellen Wert  $S = 0.72$  belegt erneut den bereits im Zusammenhang mit den IR- und Kontaktwinkelstudien angedeuteten nicht vollständigen Umsatz von Poly(*tert*-butylacrylat) zu Poly(acrylsäure). Auch in der bereits erwähnten Studie<sup>112</sup> zur chemischen Strukturierung von kovalent verankertem Poly(*tert*-butylacrylat) wurde kein vollständiger Umsatz,

sondern ein Schrumpffaktor von  $S = 0.62$  erreicht. Dies ist auf die Sensitivität des Temperprozesses zurückzuführen, da schon geringe Unterschiede in Temperzeitraum und Temperatur erheblichen Einfluß auf die Qualität der erhaltenen Strukturen haben<sup>112</sup>.

Bei der Hydrolyse von Carbonsäureestern wird normalerweise eine Katalyse durch Hydroxidionen der Katalyse durch Säuren vorgezogen, da sie deutlich schneller verläuft<sup>115</sup>. Ester tertiärer Alkohole wie die im Poly(*tert*-butylacrylat) enthaltenen *tert*-Butylester können jedoch in einer sauer katalysierten Reaktion aus bereits erwähnten Gründen des Reaktionsmechanismus (Abb. 62) sehr leicht gespalten werden<sup>115</sup>. Daher ist eine Hydrolyse der im Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator enthaltenen Estergruppen primärer Alkohole nicht oder nur in geringem Umfang zu erwarten, wie auch aus Reaktivitätstabellen hervorgeht<sup>116</sup>. Um dies zu überprüfen, wurde ein weiteres Referenzexperiment durchgeführt. Ein mit Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*tert*-butylacrylat) bedecktes Substrat mit den Dicken  $d_{\text{PCLM}} = 29 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{PBA}} = 120 \text{ \AA}$  wurde unter Anwendung der gesamten photochemischen Schritte (Abb. 60), aber keiner Maskenverwendung, in ein mit Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-Poly(acrylsäure) bedecktes Substrat umgewandelt. Propylenglykolmonomethylethermonoacetat stellt kein Lösungsmittel für Poly(acrylsäure) dar. Eine mögliche Esterspaltung im Initiator und die damit verbundene Abspaltung des Poly(acrylsäure)-Bojenblockes kann jedoch nur nach Extraktion mit einem Lösungsmittel für Poly(acrylsäure) festgestellt werden. Im Beispiel zeigte sich jedoch keine Veränderung der Schichtdicke von  $d_{\text{PAS}} = 72 \text{ \AA}$  vor zu  $d_{\text{PAS}} = 69 \text{ \AA}$  nach 16stündiger Extraktion in Ethanol, einem Lösungsmittel für Poly(acrylsäure)<sup>79,93</sup> und einem Nichtlösungsmittel für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (Kap. 3.1.2). Damit ist nachgewiesen, daß durch die photochemischen Schritte terminal verankerte Poly(acrylsäure)-Bojenschichten produziert wurden.

Abb. 65 zeigt schließlich eine Aufnahme durch optische Mikroskopie nach Durchführung aller photolithographischen Schritte an einer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*tert*-butylacrylat)-Schicht. Es zeigte sich, daß das in Abb. 60 dargestellte Verfahren erfolgreich durchgeführt werden kann. Unter dem diffusen, indirekten Licht der Dunkelfeldbeleuchtung, das vor allem Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit darstellt, erkennt man die  $(500 \mu\text{m})^2$ -Schachbrettmuster. Dabei entsprechen die dunklen Bereiche der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(acrylsäure) mit einer abgeschätzten Dicke von  $d_{\text{PAS}} \approx 74 \text{ \AA}$ . Helle Bereiche entsprechen dem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*tert*-butylacrylat) mit einer Dicke von  $d_{\text{PBA}} = 96 \text{ \AA}$ . Die Schichtdicke des Makroinitiators war

$d_{PCLM} = 33 \text{ \AA}$ . Kleinere Strukturen wie beispielsweise die  $(25 \text{ \mu m})^2$ -Schachbrettmuster konnten mit dem optischen Mikroskop im Dunkelfeldmodus nicht aufgelöst werden.



*Abb. 65.  $(500 \text{ nm})^2$ -Schachbrettmuster unter dem diffusen Licht der Dunkelfeldbeleuchtung. Dunkle Bereiche entsprechen Poly(acrylsäure) mit  $d_{PAS} \gg 74 \text{ \AA}$ . Helle Bereiche entsprechen Poly(tert-butylacrylat) mit  $d_{PBA} = 96 \text{ \AA}$ . Die Schichtdicke des Makroinitiators war  $d_{PCLM} = 33 \text{ \AA}$ .*

### 3.1.7 Zusammenfassung

Beim ersten Ansatz zur Modifizierung der hydrophilen Siliciumoxidoberfläche ermöglichte eine adsorbierte hydrophile Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiatormonolage die radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation zu oberflächenverankertem amphiphilem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(alkylmethacrylat) oder -poly(alkylacrylat).

Die Synthese des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators erfolgte durch Polykondensation von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol und 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid), das aus der entsprechenden Säure hervorgegangen war. Die Polykondensation führte zu einem gezielt geringen zahlengemittelten Molekulargewicht  $M_{n,PCLM} = 9250$  g/mol und einem molaren Einbauverhältnis  $i_A = 0.82$  von 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) zu Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol.

Der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator wurde reproduzierbar aus einer Lösung in Toluol auf siliciumoxidische Oberflächen bei typischen Schichtdicken von  $d_{CLM} = 18$  Å adsorbiert. Die erforderliche Energie, um eine fest adsorbierte Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiatorkette in das Lösungsmittel Toluol zu desorbieren, betrug 320 kJ/mol, was der Größenordnung von kovalenten Bindungsenergien entspricht. Weder der Einbau in den Makroinitiator noch die Adsorption hatten einen signifikanten Einfluß auf das thermische Zerfallsverhalten der AIBN-analogen Azogruppen. Die Zerfallskonstante  $k_Z$  bei 60 °C lag bei  $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Die Oberflächenpolymerisationen von *n*-Butylmethacrylat, *n*-Hexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat und Methylmethacrylat durch das Makroinitiatorsystem wurden erfolgreich durchgeführt. Dabei lagen die sehr hohen zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PAMA}$  der aufpolymerisierten Poly(*n*-alkylmethacrylat)-Bojenblöcke bei  $2.2 - 3.2 \cdot 10^6$  g/mol mit einem Massenbruch an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Ankerblock von lediglich  $W_{PCL} = 0.2$  %. Dieser Wert ist erheblich geringer als die typischen zur Adsorption von Diblockcopolymeren nötigen Massenbrüche  $W_{Anker}$  im Bereich 10 - 30 %. Die Schichtdicke  $d_{PAMA}$  an aufpolymerisiertem Bojenblock konnte über die Polymerisationszeit  $t_p$  eingestellt werden und entsprach dabei dem bekannten exponentiellen Zeitgesetz der radikalischen Polymerisation. Mitunter wurden Bojenblockschichtdicken oberhalb von 1200 Å erhalten, was deutlich über den bei der Diblockcopolymeradsorption typischen Schichtdicken  $d_{Anker-Boje}$  von 30 - 50 Å lag. Hierbei wurden mittlere Abstände der gepfropften Ketten bis zu einem Minimalwert von 65 Å eingestellt. Die Radikalausbeutefaktoren  $\phi_{PAMA}$  sind mit Werten unter 0.04 vergleichsweise gering, da die beiden

nach einem Azoverfall entstehenden Radikale aufgrund der Fixierung beider Kettenteile überwiegend zu Rekombination neigen. Das von der Diblockcopolymeradsorption bekannte Problem, daß ein gemeinsames Lösungsmittel für Anker- und Bojenblock gefunden werden muß bzw. daß in Extremfällen micellare Diblockcopolymererschichten entstehen, ist beim Makroinitiatorkonzept grundsätzlich nicht gegeben. Vielmehr sollten Anker- und Bojenblock sogar ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten zeigen, um eine Desorption bei der Oberflächenpolymerisation bzw. der anschließenden Extraktion zu vermeiden. Somit ist die Makroinitiatorstrategie ein vielversprechendes Verfahren zur *in-situ* Darstellung von Diblockcopolymeren stark unterschiedlicher Polarität an Oberflächen.

Durch geeignete Wahl des *n*-Alkylmethacrylatmonomeren zur Oberflächenpolymerisation kann die Oberflächenpolarität gezielt eingestellt werden, wobei sitzende Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O},\text{s}}$  von  $65^\circ$  bis  $103^\circ$  möglich sind. Die viskoelastischen Poly(laurylmethacrylat)-Monolagen zeigen ein Adhäsionsverhalten, das signifikant von der Entlastungsgeschwindigkeit  $v_p$  und der Kontaktzeit  $t$  abhängt.

Die auf der Oberfläche erzeugten Diblockcopolymere wurden erfolgreich photolithographisch strukturiert. Dabei wurden sowohl topologische als auch chemische Strukturen erzeugt. Die DUV-Ablation der fertigen Blockcopolymerschicht ist ein möglicher Weg zur topologischen Strukturierung. Die damit verbundene hohe Ablationszeit ließ sich umgehen, indem bereits die Makroinitiatorlage zu einem latenten Bild strukturiert wurde. Gefolgt von einer Entwicklung durch Oberflächenpolymerisation wurden somit vergleichbare Strukturen erhalten. Auch die chemische Strukturierung mit Hilfe einer photoaktiven Säure war erfolgreich durchführbar und ermöglichte so die Herstellung oberflächenverankerter chemischer Strukturen. Bei geeigneter Lösungsmittelwahl eröffnet sich nun die Möglichkeit, die strukturierte Bojenschicht zu quellen, ohne sie abzulösen. Damit sind naßchemische Reaktionen, beispielsweise eine Vernetzung innerhalb einer gequollenen Bojenschicht, denkbar. Dies könnte den Einsatz dieses Konzeptes in der Biosensorik als fluide Netzwerke ermöglichen.

## 3.2 Oberflächenpolymerisation auf plasmapolymersiertem Allylamin

### 3.2.1 Einführung

Einerseits ist in den vergangenen Jahren die radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation zur gezielten Modifizierung von anorganischen Substraten entwickelt worden<sup>8,9,10,11,12</sup>. Dabei wird eine Polymerbürste von sehr hoher Pfropfdichte direkt auf der Oberfläche des Substrates erzeugt. Bei derartigen Oberflächenpolymerisation werden meist chemisch kovalent an die Oberfläche gebundene Azoinitiatoren, insbesondere auf Basis des AIBN, verwendet. Die Anzahl an anorganischen Substraten, die durch derartige Prozesse modifizierbar sind, ist aufgrund erforderlicher Oberflächenfunktionalitäten jedoch stark eingeschränkt. So erfolgt die kovalente Bindung dabei meist durch Immobilisierung von chlorsilanderivatisierten<sup>8,9,10</sup> bzw. alkoxyilanderivatisierten<sup>11</sup> Initiatoren an die Silanolgruppen der Siliciumoxidoberfläche oder von disulfidderivatisierten Initiatoren<sup>12</sup> auf Goldoberflächen.

Andererseits ist die filmabscheidende Plasmamodifizierung<sup>19</sup> ein etabliertes Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten auf beliebige anorganische Substrate. Die abgeschiedenen Schichten weisen sowohl eine chemisch kovalente Verankerung zum Substrat als auch eine in sich vernetzte Struktur auf. Durch Verwendung geeigneter Monomere lassen sich Schichten mit gezielten Oberflächenfunktionalitäten erzeugen. Allylamin ist ein literaturbekanntes Monomer zur Abscheidung plasmapolymersierter aminogruppenhaltiger Schichten<sup>117,118,119</sup> auf Siliciumoxid und andere anorganische Substrate. Durch gezielte Variation der Plasmamaparameter des PICVD-Prozesses (Kap. 3.2.2) lässt sich die Oberflächenkonzentration der Aminogruppen gezielt einstellen.

In Abb. 66 wird eine Methode vorgestellt, die es unter Kombination beider oben vorgestellter Konzepte erlaubt, eine jede anorganische Oberfläche unabhängig von der Präsenz funktioneller Gruppen, im Beispiel erneut das Siliciumoxid, durch radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation zu modifizieren. Im vorgestellten System erfolgt zunächst die Abscheidung von aminofunktionellem plasmapolymersiertem Allylamin aus einem Radiowellenplasma. Im einem Folgeschritt schließt sich die Immobilisierung eines AIBN-analogen Azoinitiators, des 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid), aus einer Lösung in Toluol unter Verwendung von Triethylamin als Säurefänger an. Diese immobilisierten Azogruppen werden

schließlich zur thermisch initiierten Oberflächenpolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, im Beispiel Methylmethacrylat und Styrol, zu oberflächenverankerten Polymerbürsten genutzt.

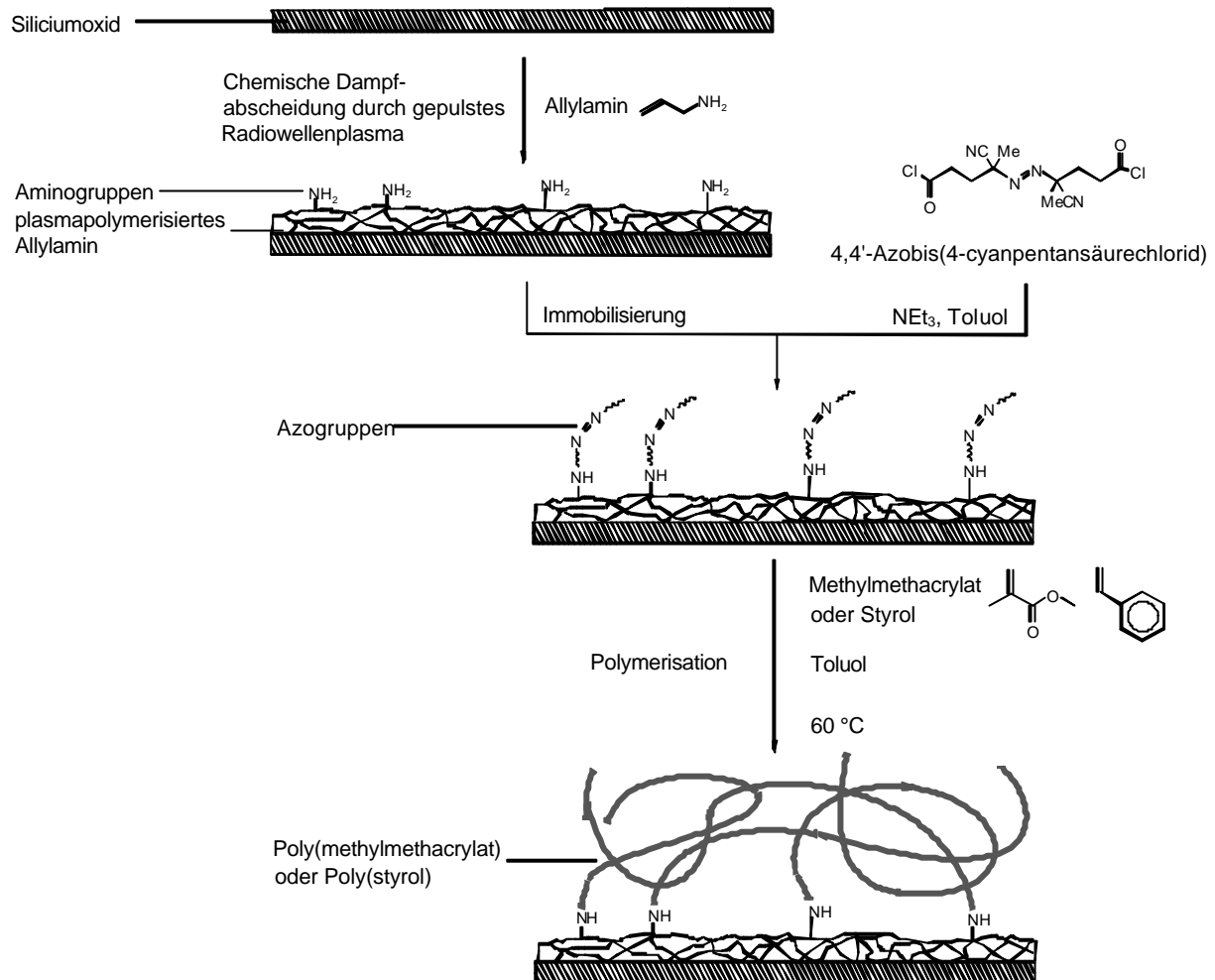


Abb. 66. Konzept zur Modifizierung von Siliciumoxid durch radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation unter Initiierung durch auf plasmapolymisiertes Allylamin immobilisierten Azoinitiator.

Auch die radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation auf organisch polymeren Substraten wie beispielsweise Poly(ethylen)<sup>120,121,122</sup>, Poly(propylen)<sup>123,124</sup> oder Poly(ethylenterephthalat)<sup>125</sup> ist bekannt. Dazu ist eine nichtfilmabscheidende, freie Radikale induzierende Plasmamodifizierung (Kap. 3.2.2) der organisch polymeren Oberflächen unter der Verwendung eines nichtvernetzenden Gases wie beispielsweise Argon erforderlich. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff schließt sich in einer Postplasmareaktion die oberflächliche Bildung von Peroxiden an. Es wurde gezeigt, daß sowohl die gebildeten Peroxide<sup>120,121,123,124,125</sup> als auch die ursprünglichen freien Radikale<sup>122</sup> zur anschließenden radikalischen Oberflächenpolymerisation genutzt werden können. Beide Möglichkeiten der Initiierung

werden unter dem Begriff Postplasmaintitierung zusammengefaßt. Ähnlich wie bei der nichtfilmabscheidenden, freie Radikale induzierenden Plasmamodifizierung von organisch polymeren Oberflächen, entsteht auch bei der filmabscheidenden Modifizierung von anorganischen Substraten durch plasmapolymersierte Schichten im allgemeinen<sup>19</sup> und durch plasmapolymersiertes Allylamin im speziellen<sup>126</sup> eine signifikante Menge an oberflächlichen Peroxiden aufgrund einer Postplasmareaktion von freien Radikalen mit Luftsauerstoff. Neben der Azoinitierung (Abb. 66) führen diese Peroxide samt verbliebenden freien Radikalen aus der Tiefe der abgeschiedenen Schicht (Abb. 67) zu einer unerwünschten Nebenreaktion (Postplasmaintitierung), deren Ausmaß es zu minimieren gilt.

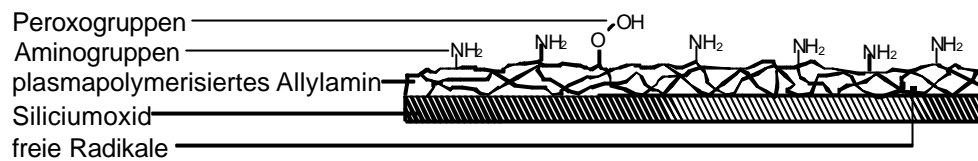


Abb. 67. Plasmapolymersiertes Allylamin trägt zusätzlich oberflächliche Peroxogruppen aus einer Postplasmareaktion mit Luftsauerstoff sowie freie Radikale in der Tiefe der Schicht.

### 3.2.2 Exkurs: Plasmamodifizierung

Ein Plasma ist ein teilweise geladenes, genauer gesagt ionisiertes Gas aus Anionen, Elektronen und Kationen aber auch neutralen Molekülen, Atomen und Radikalen, wobei gleiche Ladungsdichten von positiven und negativen Ladungen vorliegen<sup>127</sup>. Legt man zwischen zwei Elektroden eine elektrische Gleichspannung an, so wird ein Gas niederen Druckes  $p$  ionisiert. Wird die Spannung wieder abgenommen, so erfolgt eine Gasentladung (*discharge*). Beim Anlegen einer Wechselfrequenz der Spitzenleistung  $P_3$  und der Frequenz  $\nu$  an das System erfolgt ein schneller Wechsel von Ladung und Entladung. Die Frequenz  $\nu$  liegt typischerweise im Radiowellen- oder Mikrowellenbereich. Dabei sind die Abkürzungen RF- für ein Radiofrequenz- oder MW- für ein Mikrowellenplasma typisch. Des Weiteren unterscheidet man zwischen heißer Koronaentladung (*corona discharge*) bei hohen Drücken  $p$  und dadurch erhöhten Arbeitstemperaturen  $\vartheta$  und kalter Glühentladung (*glow discharge*) bei niedrigen Drücken  $p$  und niedrigen Arbeitstemperaturen  $\vartheta$ . Der Ausdruck Koronaentladung wird auch oft synonym mit einem Luftplasma bei atmosphärischem Druck  $p$  verwendet. Für gezielte Modifizierungen arbeitet man bevorzugt unter Glühentladung.

Man unterscheidet zwischen nichtfilmabscheidender und filmabscheidender Plasmamodifizierung. Die nichtfilmabscheidende<sup>127,128,129,130</sup> Modifizierung auf organisch polymere Substrate erfolgt unter Verwendung von nichtvernetzenden Gasen wie Argon, Stickstoff oder Kohlendioxid. Dabei treten im wesentlichen drei Haupteffekte unterschiedlicher Ausprägung auf. Diese sind erstens ein Ätzen, das zu Rauigkeitsveränderungen führen kann, zweitens eine Vernetzung, die zur Härtung der Oberfläche führen kann, und drittens eine chemische Modifizierung der oberflächennächsten Moleküle. Eine chemische Modifizierung kann während des Plasmaprozesses stattfinden. So lassen sich durch ein Kohlendioxidplasma beispielsweise Carbonsäuregruppen<sup>128</sup> in die Oberfläche einführen. Eine chemische Modifizierung kann aber auch durch einen Postplasmaprozess stattfinden. So kann die Behandlung mit einem nichtvernetzenden Plasmagas freie Radikale hinterlassen, die in einem Folgeschritt oberflächlich Luftsauerstoff unter Bildung von Peroxiden binden<sup>127</sup>.

Die filmabscheidende Modifizierung<sup>19</sup> von anorganischen oder organisch polymeren Substraten erfolgt unter Verwendung von vernetzenden Gasen komplexerer Struktur, die gezielt aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften und Funktionalitäten gewählt werden. Der Mechanismus der Plasmaabscheidung ist nur entfernt mit konventionellen Polymerisationsmechanismen<sup>85</sup>

vergleichbar. Bei Verwendung von Vinylmonomeren spricht man bevorzugt von Plasmapolymerisation, obwohl sich gezeigt hat, daß sich die Abscheidungsgeschwindigkeiten von ungesättigten und gesättigten Monomeren nicht unterscheiden. Auch wird der für Vinylmonomere typische Mechanismus der Kettenwachstumspolymerisation (*chain growth polymerization*) grundsätzlich ausgeschlossen. Vielmehr handelt es sich bei der Plasmaabscheidung um eine Schrittwachstumspolymerisation (*step growth polymerization*). Dabei reagieren insbesondere difunktionelle, aber auch mono- und multifunktionelle kettenträgende Spezies (*chain-carrying species*), d. h. vor allem Radikale, jedoch auch Anionen oder Kationen, vergleichsweise ungeordnet untereinander und mit der zu modifizierenden Oberfläche, wobei sich chemisch kovalent gebundene Schichten abscheiden. Wie von der konventionellen Schrittwachstumspolymerisation bekannt, führen monofunktionelle Spezies zu einem Kettenabbruch, während multifunktionelle Spezies vernetzte Strukturen erzeugen. Auch hier können in der abgeschiedenen Schicht freie Radikale verbleiben, die in einem Folgeschritt oberflächlich Luftsauerstoff zu Peroxiden binden.

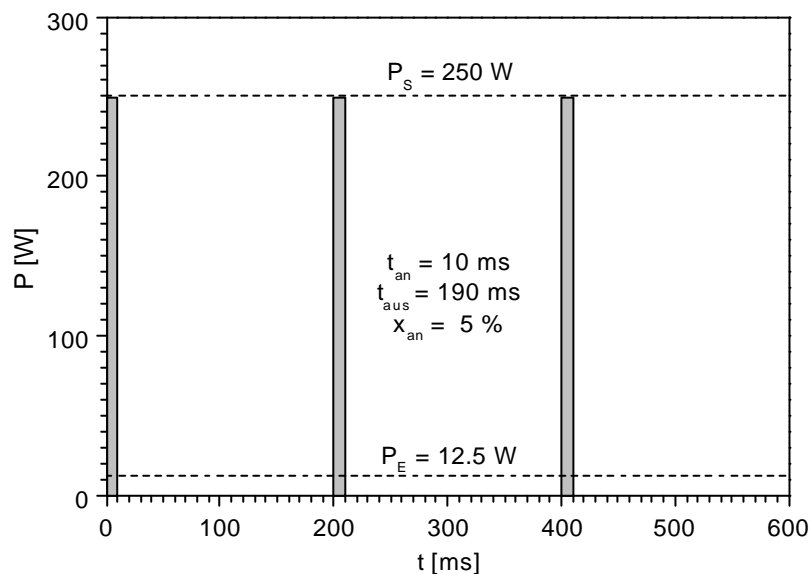


Abb. 68. Veranschaulichung der Plasmaparameter.

Man spricht bei der filmabscheidenden Plasmamodifizierung auch von der durch Plasma forcierten Chemischen Dampfabscheidung (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD<sup>6,7</sup>). Im Gegensatz zur Verwendung einer kontinuierlichen Welle (*continuous wave*, CW) beim PECVD-Verfahren, spricht man bei der Verwendung einer gepulsten Welle von Chemischer Dampfabscheidung durch gepulstes Plasma (*plasma-impulse chemical vapor deposition*, PICVD<sup>6,7</sup>). Durch das Pulsen ist eine milde Abscheidung bei niedrigeren Arbeitstemperaturen  $\vartheta$  möglich, d. h. die Aufheizung kann gering gehalten werden. Damit kann prinzipiell jedes anorganische

und sogar organisch polymere Substrat von geringer Glasktemperatur mit der gewollten plasmapolymerisierten Lage versehen werden<sup>19</sup>. Ein gepulstes Plasma zeichnet sich durch diskrete Pulsdauern  $t_{an}$  und Pulspausen  $t_{aus}$  aus. Dabei definiert man eine Equivalentleistung  $P_E$ , die gleich der mit dem Pulsdauerbruch  $x_{an}$  (*duty cycle*) gewichteten Spitzenleistung  $P_S$  ist (Abb. 68):

$$x_{an} = \frac{t_{an}}{t_{an} + t_{aus}}, \quad (Gl. 79)$$

$$P_E = x_{an} \cdot P_S. \quad (Gl. 80)$$

Die Größe  $P_E$  gestattet grobe Vergleiche der unter unterschiedlichen Plasmaparametern  $t_{an}$ ,  $t_{aus}$  und  $P_S$  gewonnenen Ergebnisse<sup>19</sup>.

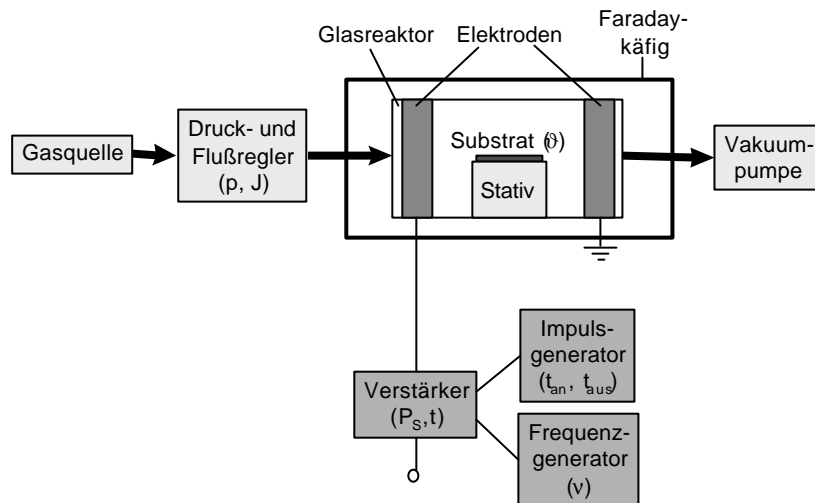


Abb. 69. Schematischer Aufbau eines pulsbaren Plasmareaktors.

Abb. 69 zeigt den schematischen Aufbau eines pulsbaren Plasmareaktors. Von einer Gasquelle strömt das Gas unter Regelung von Druck  $p$  und Fluß  $J$  durch den Glasreaktor zur Vakuum-pumpe. Der Glasreaktor selbst trägt die beiden Elektroden und befindet sich in einem Faradaykäfig. Ein gemischtes Signal aus Frequenzgenerator der Frequenz  $\nu$  und Impuls-generator, der Pulsdauer  $t_{an}$  und Pulspause  $t_{aus}$  bestimmt, wird dabei über den Verstärker mit einer Spitzenleistung  $P_S$  für eine Abscheidungszeit  $t$  an den Elektroden angelegt. Die Abscheidung erfolgt dabei bei der Arbeitstemperatur  $\vartheta$  einseitig auf das Substrat, das zentral im Glasreaktor über ein Stativ gelagert ist.

### 3.2.3 Plasmapolymersiertes Allylamin

Die PICVD-Abscheidung<sup>iii</sup> von plasmapolymersiertem Allylamin aus einem Radiowellenplasma der Frequenz  $\nu = 13.56$  MHz auf Siliciumoxid und andere anorganische Substrate wurde bereits beschrieben<sup>117,118,119</sup>. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Abscheidungen lag der Fluß konstant bei  $J = 8$  sccm und der Druck bei  $p = 0.02$  mbar. Die Plasmaparameter Abscheidungszeit  $t$ , Pulsdauer  $t_{\text{on}}$ , Pulspause  $t_{\text{aus}}$  und Spitzenleistung  $P_s$  wurden in jedem Beispiel gezielt variiert. Die zur Abscheidung verwendeten Siliciumoxidsubstrate waren Siliciumwafer. Schichtdicken wurden durch Ellipsometrie bestimmt. Plasmapolymersiertes Allylamin ist ein stark vernetztes Plasmapolymer mit einem Brechungsindex von etwa  $n = 1.580$ <sup>117</sup>.

Abb. 70 zeigt ein typisches IR-Spektrum von plasmapolymersiertem Allylamin in Transmission. Neben den zu erwartenden Stickstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen bzw. den Stickstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungen sind auch Kohlenstoff-Stickstoff-Schwingungen aus Cyanidgruppen zu erkennen. Damit ist auch die Präsenz von Imidgruppen und der zugehörigen Kohlenstoff-Stickstoff-Schwingungen zu vermuten. Es hat sich gezeigt, daß plasmapolymersiertes Allylamin lösliche Komponenten enthält, die nicht Bestandteil des fest verankerten Netzwerkes sind. Bei kontinuierlicher Extraktion mit Ethanol für 24 h zeigt sich eine signifikante Schichtdickenabnahme im Bereich 20 - 80 % , ein Wert, der umso höher liegt, je niedriger die verwendete Equivalentleistung  $P_E$  ist<sup>118,119</sup>. Weitere Extraktion ergibt keine weitere Schichtdickenabnahme<sup>118</sup>. Es verbleibt in jedem Falle eine Schicht von in sich vernetztem und am Substrat Siliciumoxid verankertem Material. Die IR-Spektren von nicht extrahiertem und extrahiertem plasmapolymersiertem Allylamin sind im wesentlichen unverändert. Nur bei genauer Betrachtung zeigt sich eine Verschiebung der Stickstoff-Wasserstoff-Valenzschwingung hin zu höheren Wellenzahlen bzw. der Stickstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingung hin zu niedrigeren Wellenzahlen für das im Schnitt stärker vernetzte Material nach der Extraktion. Zusätzlich ist eine Abnahme in der Intensität der cyanidischen Kohlenstoff-Stickstoff-Schwingungen zu erkennen. Im gegebenen Fall erfolgte offenbar sogar die komplette Extraktion aller Cyanidgruppen. Die Präsenz von Sauerstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen bzw. Sauerstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungen in weiten Bereichen

um  $3750\text{ cm}^{-1}$  bzw. um  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind auf Reste von atmosphärischem Wasserdampf während der Spektrenaufnahme zurückzuführen. Die Bandenzuweisung selbst erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

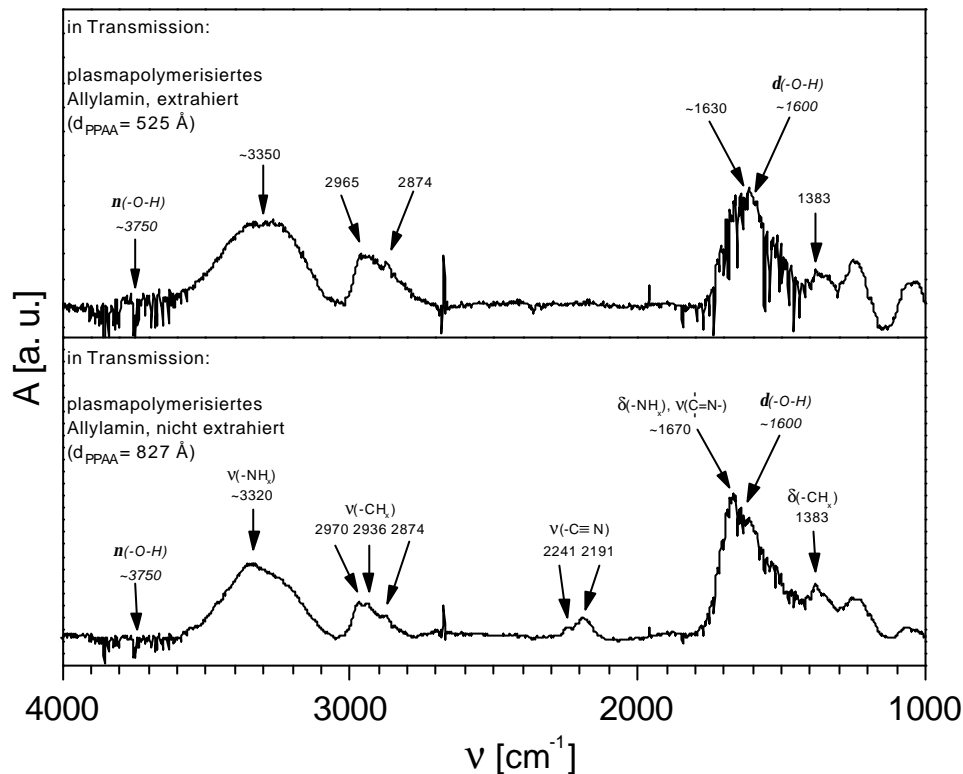


Abb. 70. IR-Spektren von plasmapolymerisiertem Allylamin vor und nach Extraktion ( $t = 600\text{ s}$ ,  $t_{an} = 10\text{ ms}$ ,  $t_{aus} = 190\text{ ms}$ ,  $P_S = 250\text{ W}$ ).

Eine zusätzliche qualitative Analyse erfolgte durch XPS<sup>iv</sup>. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie in Transmission erhält man hier nicht Informationen über die gesamte Schicht, sondern über die obersten  $15 - 120\text{ \AA}$ . Die Peakzuweisung erfolgte anhand der Literatur<sup>41</sup>. Abb. 71 zeigt wie zu erwarten die Präsenz von Stickstoff- und Kohlenstoffatomen, wobei das Verhältnis der Zahlenbrüche  $x_N$  und  $x_C$  in der Schicht mit  $x_N/x_C = 0.30$  nahe dem im Monomeren mit  $0.33$  liegt. Zusätzlich sind jedoch auch Sauerstoffatome mit einem nicht vernachlässigbaren Zahlenbruch von  $x_O = 14.0\text{ at\%}$  präsent. Diese resultieren aus einer oberflächlichen Postplasmareaktion von in der abgeschiedenen Schicht enthaltenen freien Radikalen mit Luftsauerstoff zu Peroxiden. Diese Reaktion wurde für plasmaabgeschiedenes Allylamin bereits beschrieben<sup>126</sup>. Nach kontinuierlicher Extraktion mit Ethanol für  $24\text{ h}$  bleiben das XPS-Spektrum und die Zahlenbrüche  $x_O$ ,  $x_N$ ,  $x_C$  im wesentlichen

<sup>iii</sup> Die PICVD-Beschichtungen wurden von M. T. van Os durchgeführt.

unverändert. Es wurde grundsätzlich ein Zeitraum von 60 min in Kontakt mit Luft gewählt. Dies ist ein Zeitraum, der auch zur gezielten Generierung von Peroxiden auf organisch polymeren Oberflächen nach der Behandlung mit einem Argonplasma typisch ist<sup>120,121,125</sup>. Erst dann erfolgte die kontinuierlichen Extraktion mit Ethanol für 24 h. Es sei angemerkt, daß auch diese Extraktion unter Luftatmosphäre stattfand.

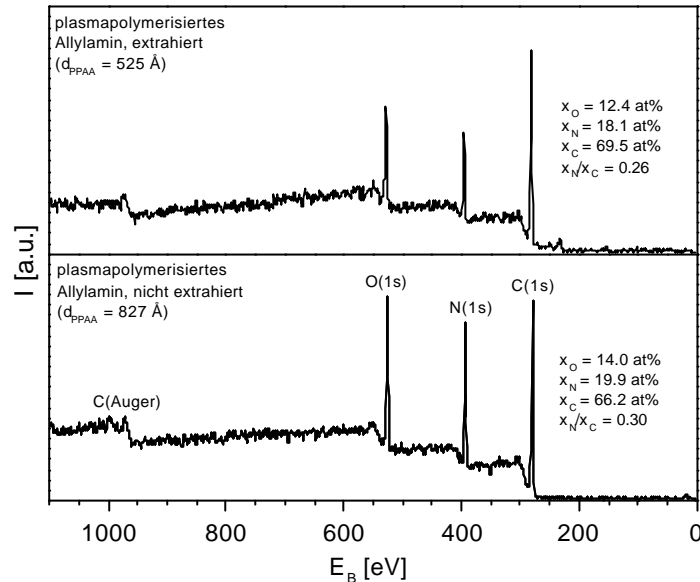


Abb. 71. XPS-Spektren von plasmapolymisiertem Allylamin vor und nach Extraktion ( $t = 600$  s,  $t_{an} = 10$  ms,  $t_{aus} = 190$  ms,  $P_S = 250$  W).

Es wurde bereits gezeigt, daß durch Variation der Equivalentleistung  $P_E$ , d. h. durch Variation insbesondere der Pulspause  $t_{aus}$  als auch der Spitzenleistung  $P_S$ , die Oberflächenkonzentration der Aminogruppen und auch der Peroxide gezielt gesteuert werden kann<sup>117,118,119</sup>. So steigt hin zu niedrigen Equivalentleistungen  $P_E$ , d. h. hin zu milden, die Aminogruppe im Monomeren erhaltenden Abscheidungsbedingungen, das Verhältnis  $r_V$  der Intensitäten von Stickstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen in der Gesamtschicht stark an, wie durch IR-Studien in Transmission gezeigt wurde<sup>117,119</sup>. Dementsprechend sind in Abb. 72 IR-Spektren von plasmapolymisiertem Allylamin bei variabler Pulspause  $t_{aus}$  zu sehen. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, wie in Abb. 70 zu sehen, erneut eine Verschiebung der Stickstoff-Wasserstoff-Valenzschwingung hin zu höheren Wellenzahlen bzw. der

<sup>iv</sup> Die XPS-Messungen wurden von M. T. van Os an der University of Texas at Arlington durchgeführt.

Stickstoff-Wasserstoff-Deformationschwingung hin zu niedrigeren Wellenzahlen für das stärker vernetzte Material.

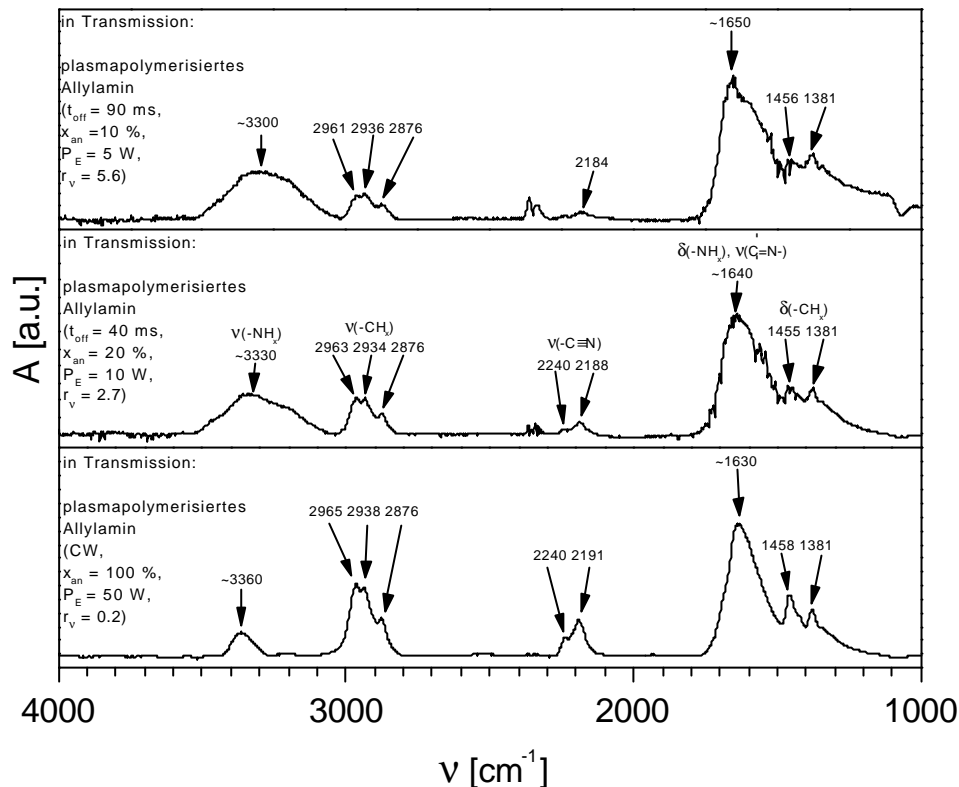


Abb. 72. IR-Spektren von plasmapolymerisiertem Allylamin bei variabler Pulspause  $t_{\text{aus}}$  ( $t = 600$  s,  $t_{\text{an}} = 10$  ms,  $P_S = 50$  W).

Zusätzlich steigt hin zu niedrigen Equivalentleistungen  $P_E$  der Zahlenbruch an Stickstoff  $x_N$  und an Sauerstoff  $x_O$  in den obersten 15 - 120 Å, wie durch XPS-Studien gezeigt wurde<sup>118</sup>. Die Zunahme des Zahlenbruchs  $x_N$  an Stickstoff geht mit den oben beschriebenen IR-Studien konform, bei denen hin zu milden Abscheidungsbedingungen die Aminogruppe verstärkt erhalten wird. Das Steigen des Zahlenbruchs  $x_O$  an Sauerstoff wird mit einer verminderten Rekombination der Radikale bei niedrigen Equivalentleistungen  $P_E$  erklärt. Im Extremfall sehr hoher Equivalentleistungen  $P_E$  wird die Abscheidung einer nahezu kohlenstoffartigen Schicht mit  $x_C = 100$  % angenommen, in der aufgrund erhöhter Radikalerzeugung auch erhöhte Radikalrekombination stattgefunden hat, so daß im Grenzfall gar keine freien Radikale mehr vorliegen würden. So ist beispielsweise für die PICVD-Abscheidung von Ethylen im Vergleich zu dessen ungeladener Abscheidung, d. h. bei niedrigeren Equivalentleistungen  $P_E$ , durch ESR-Messungen eine erhöhte Menge an freien Radikalen im Film bestimmt worden<sup>19</sup>. Den dargelegten Erklärungsmodellen entsprechend sind in Abb. 73 für

plasmapolymersiertes Allylamin durch XPS bestimmte Zahlenbrüche  $x_C$ ,  $x_N$  und  $x_O$  bei variabler Pulspause  $t_{aus}$  gezeigt.

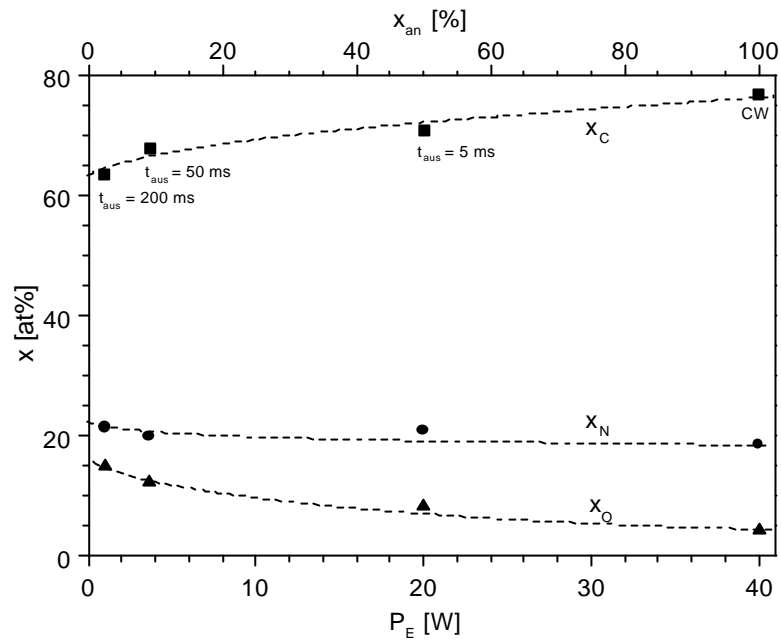


Abb. 73. Durch XPS bestimmte Anteile an Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatomen in plasmapolymersiertem Allylamin bei variabler Pulspause  $t_{aus}$  ( $t = 600$  s,  $t_{an} = 5$  ms,  $P_S = 40$  W).

### 3.2.4 Radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation

Zunächst erfolgte die literaturbekannte<sup>78</sup> Synthese von 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) aus 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäure) durch Umsatz mit Phosphorpentachlorid in Dichlormethan (Abb. 74).

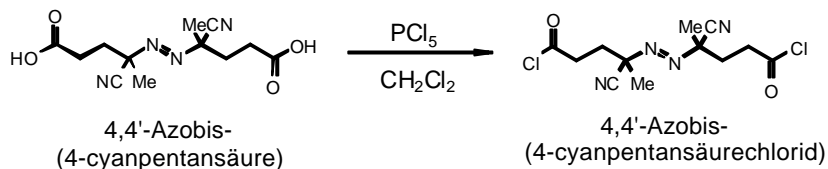


Abb. 74. Synthese des 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid).

Die im folgenden verwendeten Substrate waren mit plasmapolymersiertem Allylamin modifizierte Siliciumwafer bzw. aufgedampftes Siliciumoxid. Die Substrate wurden direkt nach der Extraktion mit Ethanol bzw. direkt nach der Immobilisierung des 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) (Abb. 66) zur *in-situ* Oberflächenpolymerisation eingesetzt. Dabei erfolgte die Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol bei einem Methylmethacrylatvolumenbruch von  $\phi_{\text{MMA}} = 50 \text{ vol\%}$  oder von purem Styrol ( $\phi_{\text{S}} = 100 \text{ vol\%}$ ) jeweils bei 60 °C für 24 h. Bei Oberflächenpolymerisationen ist das Herunterwaschen von unverankertem Homopolymer eine wichtige Aufgabe. Dieses unverankerte Homopolymer resultiert aus Kettentransferreaktionen von oberflächenverankerten wachsenden Ketten auf Monomer- oder Lösungsmittelmoleküle und aus thermischer Polymerisation in Lösung. Daher wurden die Substrate nach den Oberflächenpolymerisationen für 16 h in Toluol, einem guten Lösungsmittel sowohl für Poly(methylmethacrylat)<sup>94</sup> als auch für Poly(styrol)<sup>94</sup>, kontinuierlich extrahiert. Dieser Zeitraum ist ausreichend zum Herunterwaschen von freiem Poly(methylmethacrylat)-<sup>94</sup> oder Poly(styrol)-Homopolymer<sup>78</sup>. Eine weitere Extraktion der Substrate, selbst mit kochendem Toluol bei 111 °C<sup>132</sup>, zeigte keine weiteren Materialverlust. Das Gesamtschichtsystem ist damit feste an das siliciumoxidische Substrat gebunden.

Siliciumwafer wurden als Substrate zur IR-Spektroskopie in Transmission verwendet. Abb. 75 zeigt das IR-Spektrum in Transmission von aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) auf plasmapolymersiertem Allylamin unter Azo- nebst Postplasmaintitierung und nur unter Postplasmaintitierung. Beide Spektren stellen sich als Superposition des IR-Spektrums von plasmapolymersiertem Allylamin in Transmission und des Substanzspektrums von

Poly(methylmethacrylat) dar und sind qualitativ nicht zu unterscheiden, da die Extinktion der dünnen Lage des Azoinitiators zu gering ist. Erst die quantitativen Untersuchungen weiter unten (Abb. 76) werden Unterschiede herausarbeiten. Die Bandenzuweisung erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

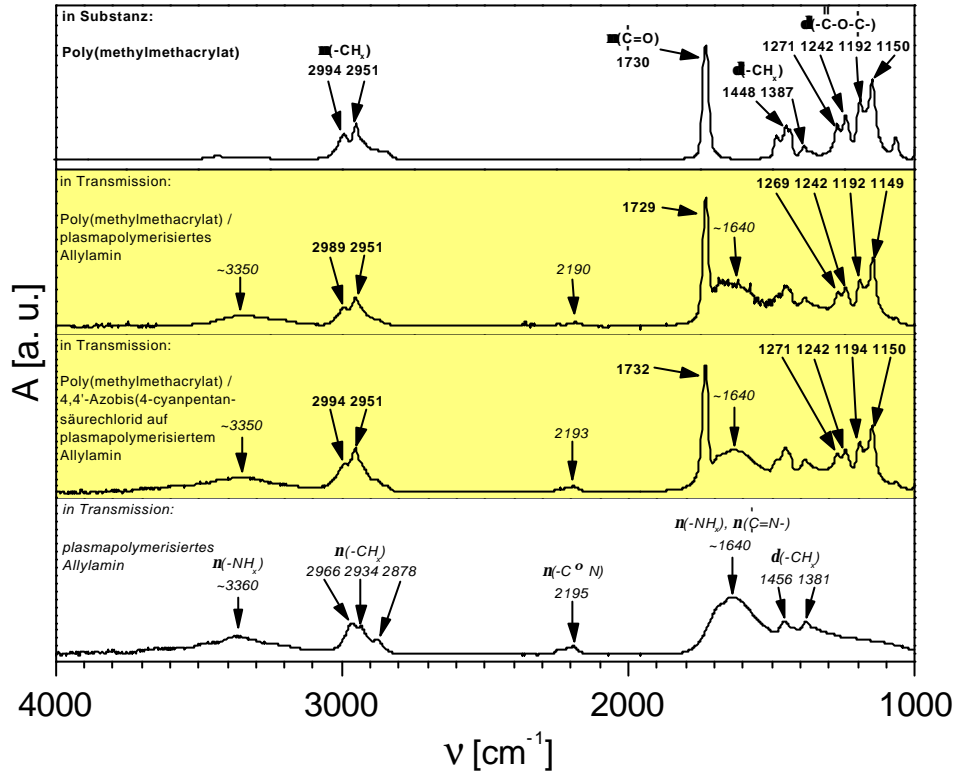


Abb. 75. IR-Spektren in Transmission von azo- nebst postplasmainduziertem bzw. nur postplasmainduziertem Poly(methylmethacrylat) auf plasmapolymisiertem Allylamin. Als Vergleich sind das Spektrum in Transmission von plasmapolymisiertem Allylamin sowie das Substanzspektrum von Poly(methylmethacrylat) angegeben ( $t = 600$  s,  $t_{an} = 10$  ms,  $t_{aus} = 25$  ms,  $P_S = 250$  W).

Aufgedampftes Siliciumoxid wurde als Substrat für Kontaktwinkelmessungen verwendet. Tab. 3 zeigt typische Wasserkontaktwinkel auf den verschiedenen modifizierten Oberflächen. Betrachtet man zunächst nur die sitzenden Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O,s}$ , so zeigt sich, daß plasmapolymisiertes Allylamin mit  $62^\circ$  weniger polar als aufgedampftes Siliciumoxid mit  $36^\circ$ , aber ähnlich polar wie aufpolymerisiertes oder aufgeschleudertes Poly(methylmethacrylat) mit  $66 - 67^\circ$  ist. Man erkennt jedoch auch eine extreme Hysterese bezüglich des rückziehenden Wasserkontaktwinkels auf plasmapolymisiertem Allylamin ( $\theta_{H_2O,r} = 6^\circ$ ). Derartig niedrige rückziehende Wasserkontaktwinkel wurden auch schon für andere aminogruppentragende Oberflächen gefunden. Der geringe Wert des rückziehenden Wasserkontaktwinkels wird dabei auf

einer Protonierung der Aminogruppen durch das Wasser zurückgeführt. Eine aufgrund von positiv geladenen Ammoniumgruppen stark polare Oberfläche soll insbesondere bei rückziehender Bewegung den niedrigen Kontaktwinkel verursachen<sup>131</sup>. Diese Hysterese macht man sich zunutze, um den Erfolg der Oberflächenpolymerisation von Poly(methylmethacrylat) mit  $\theta_{\text{H}_2\text{O},r} = 58^\circ$  zu dokumentieren.

Oberfläche	$\theta_{\text{H}_2\text{O},f}$ [°]	$\theta_{\text{H}_2\text{O},s}$ [°]	$\theta_{\text{H}_2\text{O},r}$ [°]
aufgedampftes Siliciumoxid	41	36	13
plasmapolymerisiertes Allylamin / aufgedampftes Siliciumoxid	65	62	6
Poly(methylmethacrylat) / 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) auf plasmapolymerisiertes Allylamin / aufgedampftes Siliciumoxid	68	66	58
Poly(methylmethacrylat) / plasmapolymerisiertes Allylamin / aufgedampftes Siliciumoxid	69	67	58
aufgeschleudertes Poly(methylmethacrylat) / aufgedampftes Siliciumoxid (Referenzoberfläche)	70	66	58

Tab. 3. Typische Wasserkontaktwinkel auf den verschieden modifizierten Oberflächen ( $t = 600$  s,  $t_{an} = 10$  ms,  $t_{aus} = 190$  ms,  $P_S = 250$  W).

Aufgedampftes Siliciumoxid wurde als Substrat zur SPS verwendet. Abb. 76 zeigt typische Reflektivitätskurven entsprechend dem Aufbau des Schichtsystems für Azo- nebenst Postplasmaintiierung bzw. nur Postplasmaintiierung. Die Schichtdicke  $d_{\text{PPAA}}$  an plasmapolymerisiertem Allylamin lag im Beispiel bei etwa 40 Å. Die Schichtdicke des immobilisierten 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) lag generell bei typischerweise etwa 10 Å. Sie ging jedoch bei hohen Schichtdicken  $d_{\text{PPAA}}$  an plasmapolymerisiertem Allylamin oft in dessen leichten Schichtdickeninhomogenitäten unter und wurde daher generell in die Größe  $d_{\text{PPAA}}$  mitaufgenommen. Im Beispiel zeigte sich unter Azo- nebenst Postplasmaintiierung eine beachtliche Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) von  $d_{\text{PMMA}} = 929$  Å, so daß mit s-polarisiertem Licht sogar Wellenleitermoden angeregt werden können. Dahingegen werden nur unter Postplasmaintiierung  $d_{\text{PMMA}} = 186$  Å erreicht. Damit tragen beide Sorten an Initiatoren, sowohl das immobilisierte 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) als auch die Peroxide, einen signifikanten Anteil an der Schichtdicke des aufpolymerisierten Poly(methylmethacrylat) bei.

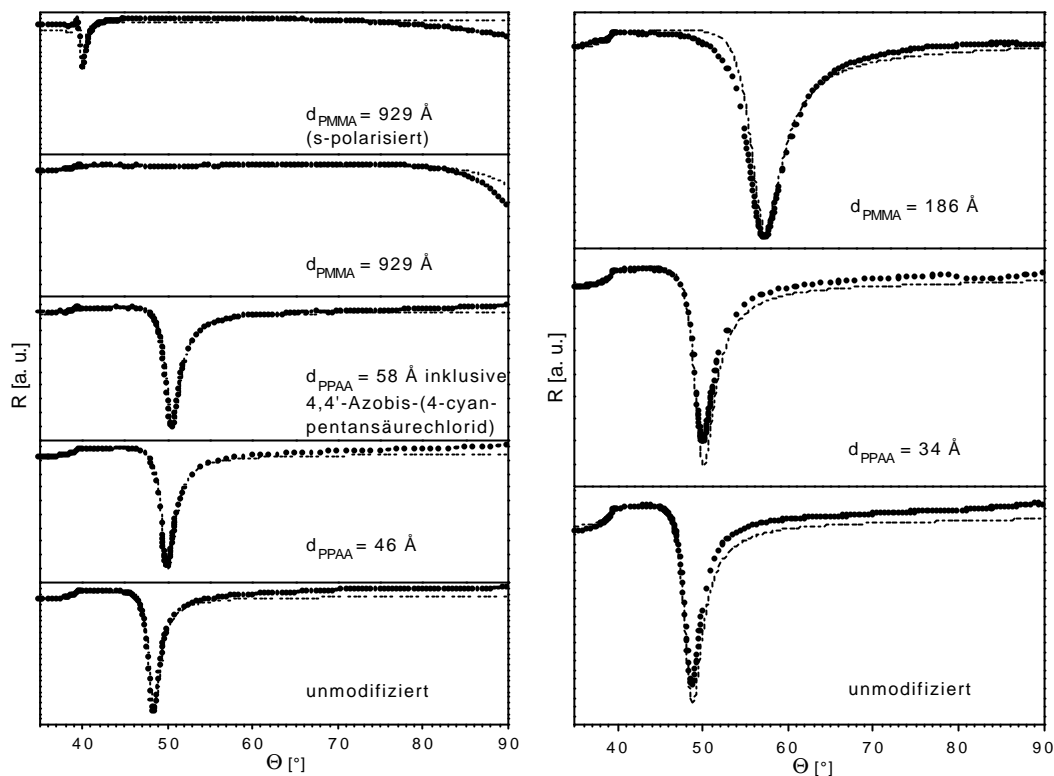


Abb. 76. SPS-Reflektivitätskurven auf aufgedampftem Siliciumoxid entsprechend dem Aufbau des Schichtsystems für Azo- nebst Postplasmainitiiierung bzw. nur Postplasmainitiiierung ( $t = 900$  s,  $t_{an} = 10$  ms,  $t_{aus} = 120$  ms,  $P_S = 20$  W). Die gestrichelten Kurven entstammen Fresnel-Simulationsrechnungen.

Die Schichtdicken  $d_{PMMA}$  bzw.  $d_{PS}$  an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) bzw. Poly(styrol) aus SPS-Messungen wurden durch die Molekulargewichtsbestimmungen der Polymere ergänzt. Dabei mußten jedoch nicht die Molekulargewichte der oberflächenverankerten Polymere selbst, sondern es konnten die Molekulargewichte der freien, unverankerten Polymere ermittelt werden. Es ist bereits gezeigt worden, daß beispielsweise bei der *in-situ* Oberflächenpolymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von chemisorbierten Initiatoren das Molekulargewicht von oberflächenverankertem und freiem Polymer identisch ist<sup>94</sup>. Abb. 77 zeigt typische GPC-Molekulargewichtsverteilungen von freiem Poly(methylmethacrylat) bzw. Poly(styrol) gegen eine Poly(methylmethacrylat)/THF- bzw. Poly(styrol)/THF-Eichkurve. Es zeigte sich, daß extrem hochmolekulare Polymere mit zahlengemittelten Molekulargewichten  $M_{n,PMMA} = (2.7 \pm 0.3) \cdot 10^6$  g/mol (Mittelwert und Standardabweichung aus 6 Proben) bzw.  $M_{n,PS} = (5.8 \pm 0.3) \cdot 10^5$  g/mol (Mittelwert und Standardabweichung aus 3 Proben) vorliegen. Die Polydispersitäten liegen bei  $D_{PMMA} = 2.1 \pm 0.2$  bzw.  $D_{PS} = 2.03 \pm 0.02$  und stimmen mit den

Ergebnissen aus anderen Oberflächenpolymerisationen<sup>94</sup> überein, bei denen ebenfalls Polydispersitäten von etwa 2 gefunden wurden. Da die Polydispersität für einen Rekombinationsabbruch bei 1.5 und für einen Disproportionierungsabbruch bei 2 liegt<sup>85</sup>, ist dies ein Hinweis darauf, daß auch die auf plasmapolymersiertem Allylamin erzeugten Polymere nur zu einem Ende terminal verankert sind und keine Schlaufen darstellen.

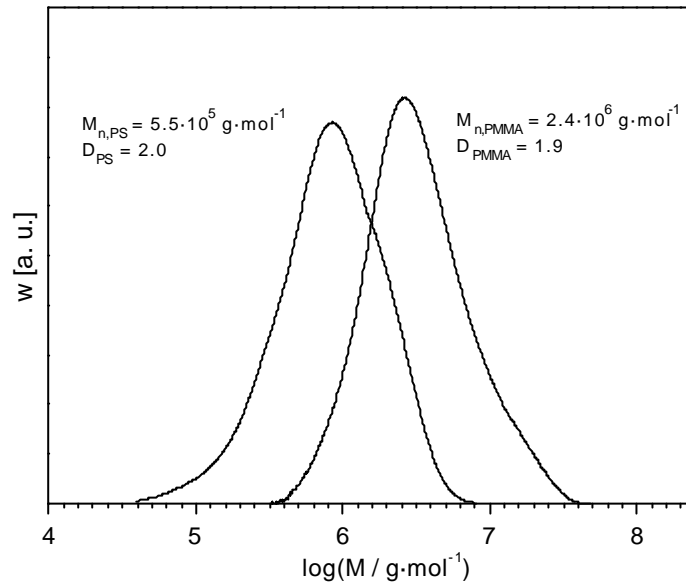


Abb. 77. GPC-Molekulargewichtsverteilung von freiem Poly(methylmethacrylat)- bzw. Poly(styrol)-Homopolymer gegen eine Poly(methylmethacrylat)/THF- bzw. Poly(styrol)/THF-Eichkurve.

Um den Mechanismus der Postplasmaintitierung zu untersuchen, wurde eine umfangreiche Serie von Referenzexperimenten durchgeführt. Abb. 78. zeigt das IR-Spektrum in Transmission von aufpolymerisiertem Poly(styrol) auf plasmapolymersiertem Allylamin. Das Spektrum stellt sich als Superposition des IR-Spektrums in Transmission von plasmapolymersiertem Allylamin und des Substanzspektrums von Poly(styrol) dar. Auch die zugehörigen Wasserkontaktwinkel (Tab. 4) belegen die Präsenz von aufpolymerisiertem Poly(styrol) auf plasmapolymersiertem Allylamin. Dieses Referenzexperiment findet sich als Experiment 1b in Abb. 79 wieder, die die zu den verschiedenen Experimenten gehörigen Schichtdicken zeigt. Experiment 1a gibt die nach standardmäßiger postplasmainduzierter Polymerisation von Methylmethacrylat erhaltene Schichtdicke an. Die zu den Experimenten 1a und 1b gehörigen Oberflächenpfropfdichten an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat)  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  bzw. Poly(styrol)  $\Gamma_{\text{PS}}$  ergeben sich nach

$$\Gamma_{\text{PMMA}} = \frac{d_{\text{PMMA}} \cdot \rho_{\text{PMMA}}}{M_{n,\text{PMMA}}} \quad \text{bzw.} \quad \Gamma_{\text{PS}} = \frac{d_{\text{PS}} \cdot \rho_{\text{PS}}}{M_{n,\text{PS}}} \quad (\text{Gl. 81})$$

Mit den Schichtdicken  $d_{\text{PMMA}} = 889 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{\text{PS}} = 211 \text{ \AA}$ , den Dichten  $\rho_{\text{PMMA}} = 1.17 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $\rho_{\text{PS}} = 1.05 \text{ g/cm}^3$ <sup>98</sup> und den zahlengemittelten Molekulargewichten  $M_{n,\text{PMMA}} = 2.7 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$   $M_{n,\text{PS}} = 5.8 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$  ergeben sich Oberflächenpfropfdichten von  $\Gamma_{\text{PMMA}} = 3.9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$  bzw.  $\Gamma_{\text{PS}} = 3.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$ . Aus den beiden nahezu identischen Oberflächenpfropfdichten läßt sich ableiten, daß es sich bei den Experimenten 1a und 1b um einen Prozeß unabhängig vom Monomeren Methylmethacrylat oder Styrol bzw. unabhängig von den zugehörigen Polymeren handeln muß.

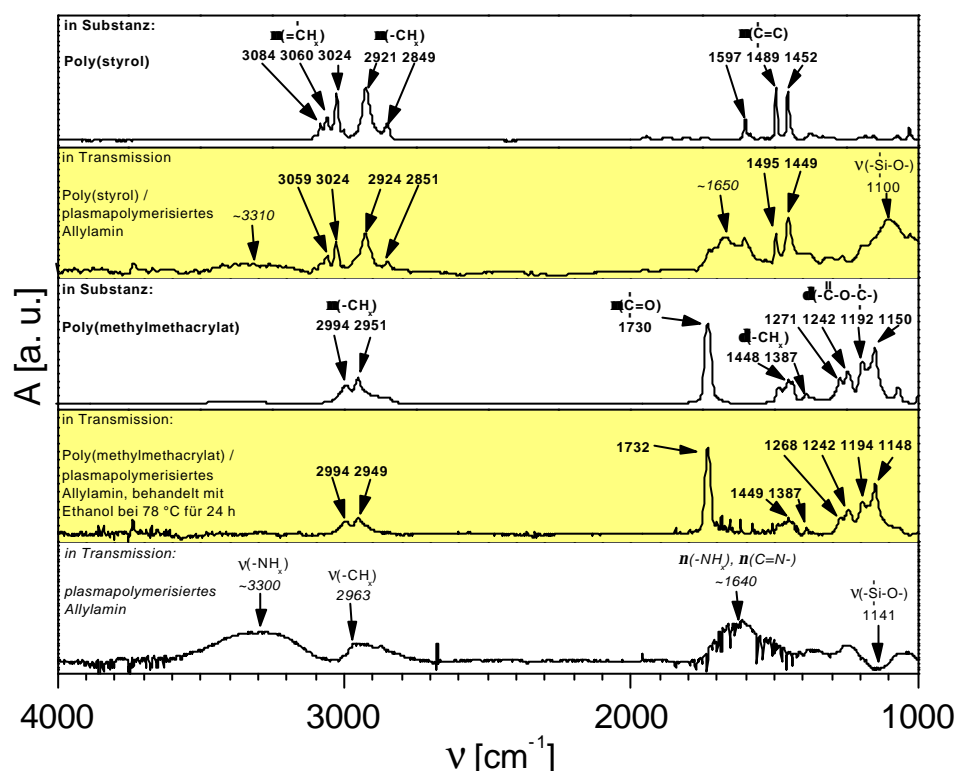


Abb. 78. IR-Spektren in Transmission bezüglich der Experimente 1b und 3. Als Vergleich sind das Spektrum in Transmission von plasmapolymisiertem Allylamin sowie die Substanzspektren von Poly(methylmethacrylat) bzw. Poly(styrol) angegeben ( $t = 300 \text{ s}$ ,  $t_{\text{an}} = 10 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{aus}} = 190 \text{ ms}$ ,  $P_S = 250 \text{ W}$ ).

Die Referenzexperimente 2a und 2b (Abb. 79) zeigen die Schichtdickenzunahmen bei Behandlung mit einer konzentrierten (100 mg/ml) Lösung des hochmolekularen Poly(methylmethacrylat) oder Poly(styrol) in Toluol bei 60 °C für 24 h. Diese Behandlung mit Homopolymerem erfolgte damit unter vergleichbaren Konditionen wie bei den Oberflächenpolymerisationen, die bekanntermaßen unter Bildung von freiem Homopolymer

verlaufen. Es zeigten sich jedoch lediglich Schichtdickenzunahmen von 45 Å bzw. 41 Å, und damit in einem Bereich wie er für Adsorptionen (Kap. 3.1.1) typisch ist. Damit ist für die Experimente 1a und 1b eine Adsorption ausgeschlossen. Die einzig denkbare Erklärung muß aufgrund der hohen erzielten Schichtdicken von  $\phi_{\text{MMA}} = 889 \text{ \AA}$  bzw.  $\phi_{\text{S}} = 211 \text{ \AA}$  in einer *in-situ* Oberflächenpolymerisation (Kap. 3.1.1) unter Postplasmaintiierung durch Peroxide und freie Radikale liegen.

Oberfläche	$\theta_{\text{H}_2\text{O},f}$ [°]	$\theta_{\text{H}_2\text{O},s}$ [°]	$\theta_{\text{H}_2\text{O},r}$ [°]
Poly(styrol) / plasmapolymerisiertes Allylamin / aufgedampftes Siliciumoxid	93	87	76
aufgeschleudertes Poly(styrol) / aufgedampftes Siliciumoxid (Referenzoberfläche)	94	88	75
Poly(methylmethacrylat) / plasmapolymerisiertes Allylamin, behandelt mit Ethanol bei 78 °C für 24 h / Siliciumwafer	67	65	58
aufgeschleudertes Poly(methylmethacrylat) / aufgedampftes Siliciumoxid (Referenzoberfläche)	70	66	58

Tab. 4. Wasserkontaktwinkel bezüglich der Experimente 1b und 3 ( $t = 600 \text{ s}$ ,  $t_{\text{an}} = 10 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{aus}} = 190 \text{ ms}$ ,  $P_{\text{S}} = 250 \text{ W}$ ).

Ziel der folgenden Untersuchungen war es nun, die im plasmapolymerisierten Allylamin enthaltenen Peroxide und freien Radikale zu beseitigen. Abb. 78. zeigt das IR-Spektrum in Transmission von aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) auf plasmapolymerisiertem Allylamin, das für 24 h mit kochendem Ethanol bei 78 °C getempert wurde. Das Spektrum ist nahezu identisch mit dem Substanzspektrum von Poly(methylmethacrylat). Aufgrund eines ungünstigen Schichtdickenverhältnisses sind die Banden des plasmapolymerisierten Allylamin jedoch nicht aufgelöst. Auch die zugehörigen Wasserkontaktwinkel (Tab. 4) belegen die Präsenz von aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) auf getempertem plasmapolymerisiertem Allylamin. Außer vorheriger Behandlung des plasmapolymerisierten Allylamin mit kochendem Ethanol bei 78 °C<sup>132</sup> für 24 h (Experiment 3) wurden auch Behandlungen mit kochendem Toluol bei 111 °C<sup>132</sup> für 24 h (Experiment 4) und mit kochendem Pivalinsäuremethylester bei 101 °C<sup>132</sup> für 24 h (Experiment 5) durchgeführt (Abb. 79). Ethanol ist als Quellungsmittel für plasmapolymerisiertes Allylamin bekannt<sup>118,119</sup>, wobei bei Raumtemperatur Quellungsgrade der Schichtdicke bis zu einem

Faktor von etwa 1.5 erreicht werden. Toluol ist das bei den Oberflächenpolymerisation von Methylmethacrylat verwendete Lösungsmittel. Pivalinsäuremethylester (Abb. 80) ist ein dem Methylmethacrylat chemisch ähnliches Lösungsmittel, das jedoch keine polymerisierbare Doppelbindung trägt.

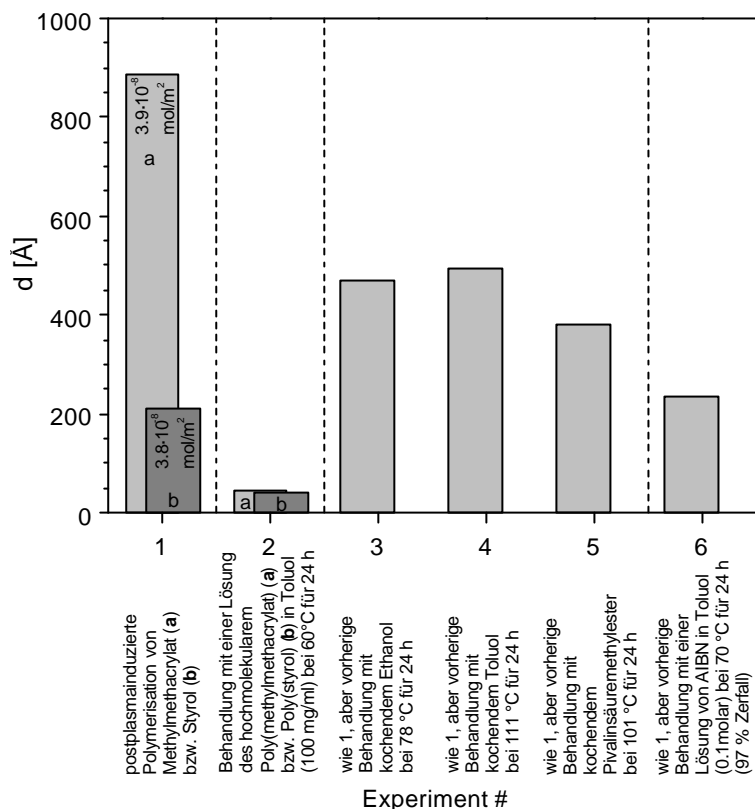


Abb. 79. Schichtdicken unter Postplasmaintitierung, nach Adsorption, unter Postplasmaintitierung trotz Tempern und unter Postplasmaintitierung trotz Behandlung mit extern erzeugten Radikalen ( $t = 300$  s,  $t_{an} = 10$  ms,  $t_{aus} = 190$  ms,  $P_S = 250$  W), wobei jeweils die Ergebnisse zweier Proben gemittelt wurden. Das Startsubstrat war jeweils plasmapolymersiertes Allylamin der Schichtdicke  $d_{PPAA} = 162 \pm 68$  Å (Mittelwert und Standardabweichung von 16 Proben) auf aufgedampftem Siliciumoxid bzw. auf Siliciumwafern bei Experiment 3.

Die Zerfallskonstante eines typischen Peroxids, beispielsweise Laurylperoxid<sup>85</sup>, beiträgt bei 70 °C  $k_Z = 5.5 \cdot 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>. Unter der Annahme, daß die Peroxide im plasmapolymersierten Allylamin nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zerfallen, verhält sich der Molenbruch  $x_z$  an zerfallenen Peroxiden in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  folgendermaßen<sup>85</sup>:

$$x_z = 1 - \left( \exp(-k_Z t) \right). \quad (\text{Gl. 82})$$

Damit müßten nach  $t = 24$  h bei Temperaturen von  $70$  °C oder höher die Peroxide nahezu quantitativ ( $x_z = 99.1$  % oder höher) zerfallen sein. Mit  $k_z = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für Laurylperoxid<sup>85</sup> bei  $60$  °C könnten innerhalb der Polymerisationszeit von  $24$  h ohnehin nur  $x_z = 72.6$  % der verbleibenden  $0.9$  % genutzt werden. Eine Initiierung von Polymerisationen bei  $60$  °C durch anfänglich vorhandenen Peroxide ist damit ausgeschlossen. Und obwohl mit Ethanol, Toluol und Pivalinsäuremethylester gezielt potentielle Quellungsmittel verwendet wurden, die gefangene (*trapped*) freie Radikale freilegen und dadurch abtöten (*quench*) sollten, wurde in allen Fällen eine Schicht an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat), die signifikant höher als die adsorbierte Schichtdicke (Experiment 2a) war, aufpolymerisiert.

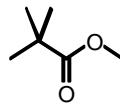


Abb. 80. Pivalinsäuremethylester.

In einem letzten Referenzexperiment (Experiment 6) wurde plasmapolymersiertes Allylamin mit einer konzentrierten ( $0.1$ molaren) Lösung von AIBN in Toluol bei  $70$  °C für  $24$  h behandelt (Abb. 79). Die Zerfallskonstante von AIBN in Toluol bei  $70$  °C beträgt  $k_z = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ <sup>92</sup>. Unter der Annahme, daß auch AIBN nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zerfällt, sind nach  $t = 24$  h bei  $70$  °C  $x_z = 94$  % der AIBN-Moleküle zerfallen. Es zeigte sich jedoch trotz dieser Behandlung mit extern generierten Radikalen, die das Abtöten von freien Radikalen im Film zusätzlich gewährleisten sollen, im nachfolgenden Polymerisationschritt erneut eine Schicht an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat), die signifikant höher als die adsorbierte Schichtdicke (Experiment 2a) war.

Die Tatsache, daß trotz der Experimente 3, 4, 5 und 6, die allesamt hinreichend sein sollten, um eine anfängliche Menge an Peroxiden bzw. freien Radikale zu beseitigen, eine Schicht aufpolymerisierbar ist, läßt nur eine Erklärungsmöglichkeit übrig. Zwar werden über die Behandlungsschritte momentan vorhandene, oberflächliche Peroxide bzw. momentan zugängliche freie Radikale abgetötet, jedoch gelangen offenbar kontinuierlich Radikale aus der nicht zugänglichen Tiefe des plasmapolymersierten Netzwerkes über Umlagerungsprozesse an die Oberfläche und initiieren dort direkt oder indirekt über Peroxide Oberflächenpolymerisationen. Ein derartiges Verhalten von plasmapolymersierten Filmen ist nicht ungewöhnlich, denn es ist bekannt, daß in

plasmapolymerisierten Filmen vorhandene freie Radikale kaum zu beseitigen sind, wobei auch die Behandlung durch Hitze oder mit gezielt gewählten Agentien im allgemeinen nicht erfolgreich ist<sup>19</sup>.

Nachdem nun gezeigt worden ist, daß eine Postplasmaintiierung durch Peroxide und freie Radikale unvermeidbar ist, wurden die Abhängigkeiten der unter Azo- und Postplasmaintiierung aufpolymerisierten Poly(methylmethacrylat)-Schichtdicke von den Plasmametern Abscheidungszeit  $t$  (Abb. 81), Pulspause  $t_{\text{aus}}$  (Abb. 82) und Spitzenleistung  $P_S$  (Abb. 83) untersucht. Die Schichtdickenbestimmungen erfolgten dabei durch SPS auf plasmapolymerisiertem Siliciumoxid. In Abb. 81, Abb. 82 und Abb. 83 sind jeweils die Schichtdicken  $d_{\text{PPAA}}$  und  $d_{\text{PMMA}}$  gegen die Equivalentenergie  $E_E$  aufgetragen:

$$E_E = t \cdot x_{\text{an}} \cdot P_S \quad (\text{Gl. 83})$$

$$x_{\text{an}} = \frac{t_{\text{an}}}{t_{\text{an}} + t_{\text{aus}}}, \quad (\text{Gl. 84})$$

Dabei ist  $t_{\text{an}}$  die Pulsdauer und  $x_{\text{an}}$  der Pulsdauerbruch. In allen drei Fällen wurden mit steigenden Equivalentenergien  $E_E$  steigende Schichtdicken  $d_{\text{PPAA}}$  an plasmapolymerisiertem Allylamin abgeschieden, die linear (Abb. 81, Abb. 82) bzw. hyperbolisch (Abb. 83) anpaßt wurden. Auch erkennt man wiederum eine leichte Schichtdickenzunahme von etwa 10 Å nach Immobilisierung des 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid).

In Abb. 81, Abb. 82 bzw. Abb. 83 zeigt sich, daß hin zu fallenden Equivalentenergien  $E_E$ , d. h. hin zu fallenden Abscheidungszeiten  $t$ , fallenden Pulsdauerbrüchen  $x_{\text{an}}$  (steigenden Pulspausen  $t_{\text{aus}}$ ) und fallenden Spitzenleistungen  $P_S$  die Schichtdicken  $d_{\text{PMMA}}$  an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) steigen.

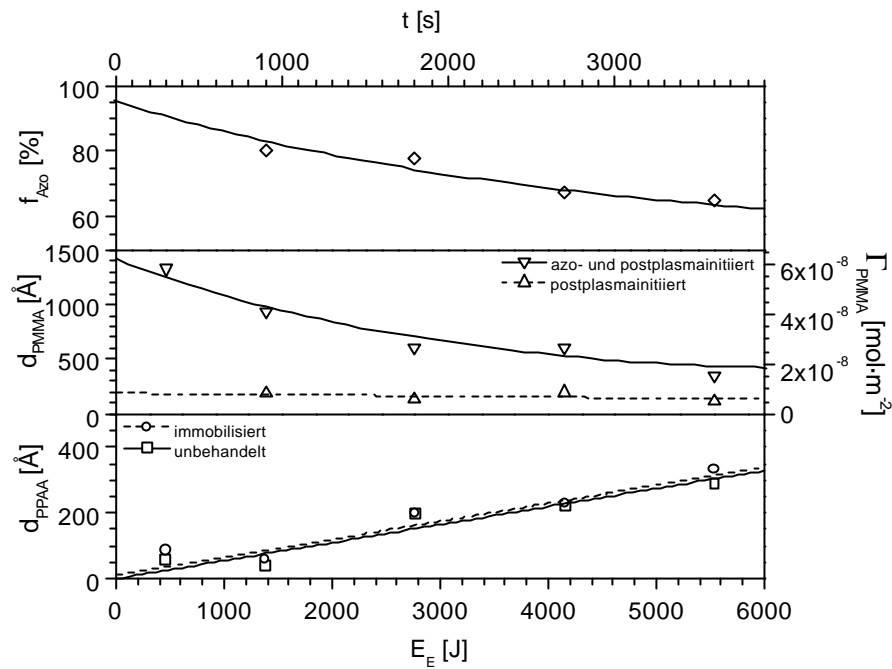


Abb. 81. Schichtdicke an plasmapolymersiertem Allylamin, Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) und Anteil der Schichtdicke unter Azoinitierung bei Variation der Abscheidungszeit  $t$  ( $t_{an} = 10$  ms,  $t_{aus} = 120$  ms,  $P_S = 20$  W).

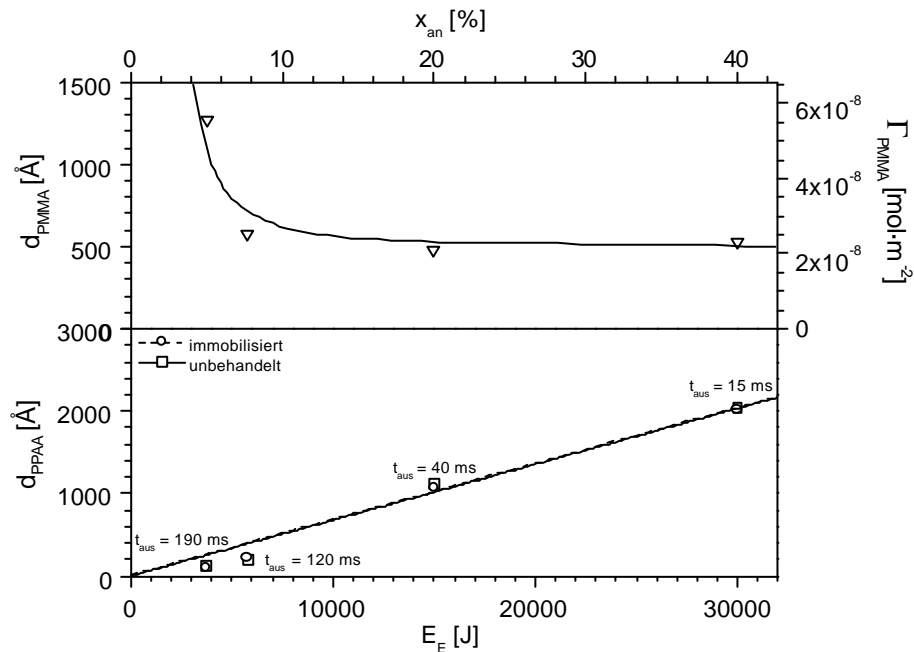


Abb. 82. Schichtdicken an plasmapolymersiertem Allylamin und aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) unter Azo- und Postplasmainitierung bei Variation der Pulspause  $t_{aus}$  ( $t = 300$  s,  $t_{an} = 10$  ms,  $P_S = 250$  W).

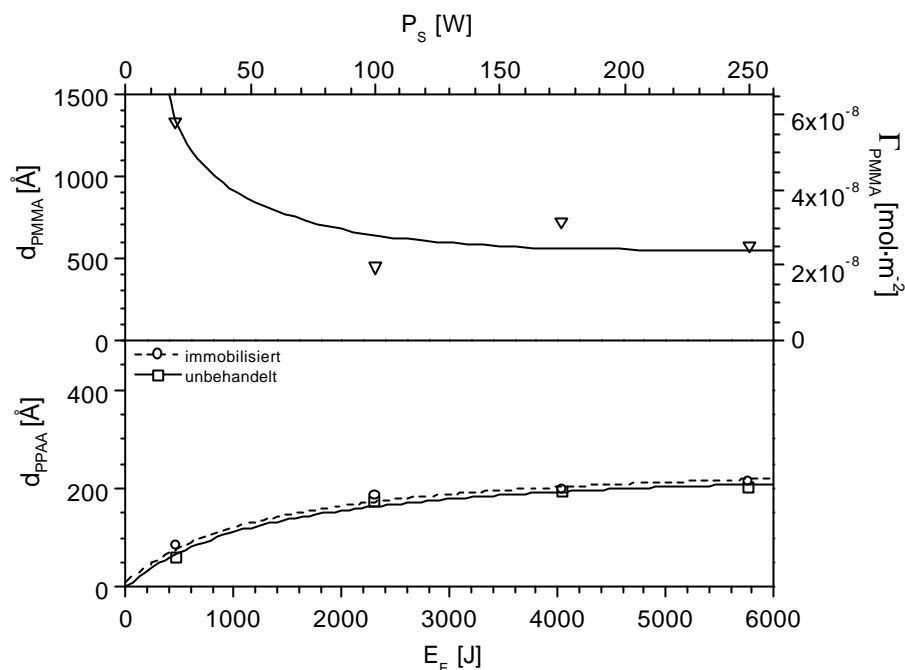


Abb. 83. Schichtdicken an plasmapolymerisiertem Allylamin und aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) unter Azo- und Postplasmaintitierung bei Variation der Spitzenleistung  $P_S$  ( $t = 300$  s,  $t_{an} = 10$  ms,  $t_{aus} = 120$  ms).

Bemerkenswert ist das in Abb. 81 geschilderte Verhalten, denn typischerweise ist die Filmchemie eines plasmapolymerisierten Films nahezu unabhängig von der Abscheidungszeit  $t$ <sup>19</sup>. Im gegebenen Fall beobachtet man für fallende Abscheidungszeiten  $t$  jedoch ein leichtes Steigen der Poly(methylmethacrylat)-Schichtdicke unter Postplasmaintitierung und ein starkes Steigen der Schichtdicke unter Azo- und Postplasmaintitierung. Dies wird mit einem Steigen der Amino- und Peroxogruppenkonzentration im plasmapolymerisierten Allylamin gleichgesetzt. Es sei angemerkt, daß bei der nichtfilmabscheidenden Plasmamodifizierung von organisch polymeren Oberflächen mit nichtvernetzenden Plasmagasen (Kap. 3.2.2) hin zu fallenden Expositionszeiten ebenso steigende Peroxogruppenkonzentration beobachtet werden<sup>120,122,123,124</sup>. Der Anteil  $f_{Azo}$  der Schichtdicke unter Azointitierung ist gegeben durch

$$f_{Azo} = \frac{d_{PMMA,Azo+PP} - d_{PMMA,PP}}{d_{PMMA,Azo+PP}}. \quad (Gl. 85)$$

Dabei ist  $d_{PMMA,Azo+PP}$  die Schichtdicke unter Azo- und Postplasmaintitierung und  $d_{PMMA,PP}$  die Schichtdicke nur unter Postplasmaintitierung. Man erkennt, daß im gegebenen Bereich der Anteil  $f_{Azo}$  von 65 auf 80 % steigt. Es ist anzunehmen, daß der Anteil  $f_{Azo}$  sich hin zu verschwindend geringen Equivalentenergien  $E_E$  einem festen Wert zwischen 80 und 100 % annähert. Der

Equivalentenergiebereich unterhalb von  $E_E = 1400$  J, in dem nur ein geringer Anteil an Postplasmaintitierung vorliegt, stellt somit den bestmöglichen Bereich zur gezielten Nutzung der AIBN-analogen Azogruppe dar. Denn im Gegensatz zu den hier nur in geringem Umfang vorliegenden undefinierten Postplasmaintitiationen eröffnet die Azogruppe aufgrund einer definierten Zerfallskonstanten  $k_Z$  die Möglichkeit zur gezielten Einstellung der aufpolymerisierten Schichtdicke  $d_{\text{PMMA,Azo+PP}} \approx d_{\text{PMMA,Azo}}$  über die Polymerisationszeit  $t_P$  der Oberflächenpolymerisation (Kap. 3.1.4):

$$d_{\text{PMMA,Azo}}(t_P) = \frac{\Gamma_{\text{Azo},0} \cdot M_{n,\text{PMMA}}}{\rho_{\text{PMMA}}} \cdot f_{\text{PMMA}}(t_P) \cdot (1 - \exp(-k_Z t_P)). \quad (\text{Gl. 86})$$

Dabei stellen  $\phi_{\text{PMMA,Azo}}$  die Poly(methylmethacrylat)-Schichtdicke unter Azoinitierung,  $\Gamma_{\text{Azo},0}$  die anfängliche Oberflächendichte an Azogruppen,  $M_{n,\text{PMMA}}$  bzw.  $\rho_{\text{PMMA}}$  das zahlengemittelte Molekulargewicht bzw. die Dichte des Poly(methylmethacrylat) und  $f_{\text{PMMA}}$  den Radikalausbeutefaktor der Poly(methylmethacrylat)-Polymerisation dar.

Dahingegen geht das in Abb. 82 bzw. Abb. 83 geschilderte Verhalten der Schichtdicke an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) konform mit dem bereits in Kap. 3.2.3 für fallende Pulsdauerbrüche  $x_{\text{in}}$  (steigenden Pulspausen  $t_{\text{aus}}$ ) bzw. fallende Spitzenleistungen  $P_S$  beobachteten Steigen der Amino- und Peroxogruppenkonzentration. Die in Abb. 81, Abb. 82 und Abb. 83 erzielten Schichtdicken reichen bis zu  $d_{\text{PMMA}} \approx 1300$  Å. Dies ist eine Größenordnung für die aufpolymerisierte Schicht, wie sie mit etwa 300 Å auch auf organisch polymeren Oberflächen unter nichtfilmabscheidender, freie Radikale induzierender Plasmamodifizierung und nachfolgendem Umsatz zu Peroxiden erhalten wurde<sup>121</sup>. Eine wichtige Größe bei der Oberflächenpolymerisation ist der mittlere Abstand der gepfropften Ketten auf der Grundlage einer quadratischen Oberflächenmatrix. Er soll hier nur für die maximale erreichte Schichtdicke  $d_{\text{PMMA}} \approx 1300$  Å bzw. die zugehörige maximal erreichte Oberflächenpropfdichte  $\Gamma_{\text{PMMA}} \approx 5.7 \cdot 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>, gewissermaßen als Kenngröße des Systems, bestimmt werden:

$$l_{\text{PMMA}} = \frac{1}{\sqrt{\Gamma_{\text{PMMA}} \cdot N_A}}. \quad (\text{Gl. 87})$$

Mit der Avogadro-Konstante  $N_A$  ergibt sich  $l_{\text{PMMA}} \approx 55$  Å als minimaler mittlerer Abstand der Poly(methylmethacrylat)-Ketten.

AFM-Untersuchungen (Abb. 84) zeigten, daß die Substratrauhigkeit  $\Delta d_{\text{rms}}$  von  $0.9 \text{ \AA}$  auf einem Siliciumwafer als Referenzsubstrat hin zu  $4.8 \text{ \AA}$  für plasmapolymersiertes Allylamin bzw.  $3.8 \text{ \AA}$  für aufpolymerisiertes Poly(methylmethacrylat) leicht steigt. Trotzdem stellen die beiden Werte der modifizierten Substrate sehr geringe Rauigkeiten dar und implizieren, daß glatte, homogene Schichten vorliegen.

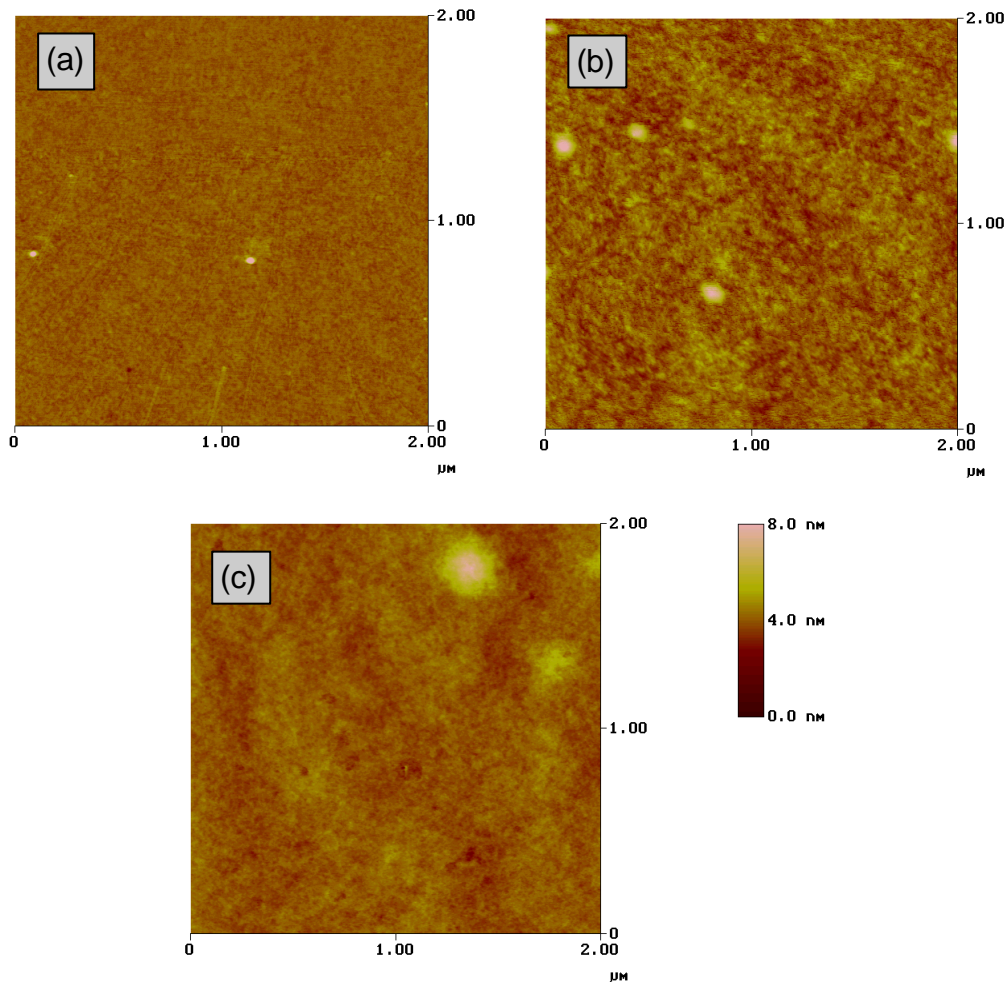


Abb. 84. AFM-Aufnahmen von  $(2 \mu\text{m})^2$ -Oberflächen im Klopffmodus bei einer gemeinsamen minimalen Rauigkeitskala der Größe  $80 \text{ \AA}$ . (a) Siliciumwafer als Referenzsubstrat ( $Dd_{\text{rms}} = 0.9 \text{ \AA}$ ). (b) Plasmapolymersiertes Allylamin ( $Dd_{\text{rms}} = 4.8 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{PPAA}} = 2590 \text{ \AA}$ ). (c) Unter Azo- und Postplasmaintierung aufpolymerisiertes Poly(methylmethacrylat) ( $Dd_{\text{rms}} = 3.8 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{PMMA}} = 510 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{PPAA}} = 2590 \text{ \AA}$ ) ( $t = 600 \text{ s}$ ,  $t_{\text{an}} = 10 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{aus}} = 25 \text{ ms}$ ,  $P_S = 250 \text{ W}$ ).

Die dargestellten Untersuchungen demonstrierten, daß durch die Abscheidung von plasmapolymersiertem Allylamin und die nachfolgende Oberflächenpolymerisation unter Azo- nebst Postplasmamodifizierung ein grundsätzlich neues Konzept zur Modifizierung von siliciumoxidischen

---

Oberflächen oder jeder anderen anorganischen Oberfläche gegeben ist. Das Substrat in Abb. 66 könnte jedoch auch ein organisch polymeres Material darstellen. Die Abscheidung von plasmapolymerisiertem Allylamin sollte unter gezielt gewählten Parametern des gepulsten Plasmas auch auf organisch polymere Substrate möglich sein. Falls zusätzlich für die Immobilisierung des 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) ein geeignetes Lösungsmittel/Säurefänger-Paar und für die Oberflächenpolymerisation ein geeignetes Monomer/Lösungsmittel-Paar gefunden werden, die das organisch polymere Substrat unangelöst lassen, ist die Modifizierung eines jeden organisch polymeren Substrates durch radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation möglich.

### 3.2.5 Zusammenfassung

Der zweite Ansatz zur Modifizierung der Siliciumoxidoberfläche erfolgte durch Abscheidung von plasmapolymerisiertem Allylamin, Immobilisierung des Azoinitiators 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäurechlorid) und nachfolgender *in-situ* Oberflächenpolymerisation von Methylmethacrylat oder Styrol. Zusätzlich zur Azoinitiierung war dabei eine signifikante Menge an Initiatoren durch Peroxide als auch durch freie Radikale gegeben (Postplasmainitiierung).

Plasmapolymerisiertes Allylamin besteht aus einem löslichen und einem in sich vernetzten, am Substrat verankerten Schichtbereich. An der Oberfläche des plasmapolymerisierten Allylamin lassen sich signifikante Mengen an Sauerstoff, die aus einer Postplasmareaktion von freien Radikalen mit Luftsauerstoff zu Peroxiden stammen, nachweisen. Durch Erniedrigung des Pulsdauerbruchs  $x_{an}$  (Erhöhung der Pulspause  $t_{aus}$ ) und durch Erniedrigung der Spitzenleistung  $P_S$  lassen sich die Konzentrationen an Amino- und Peroxogruppen im plasmapolymerisierten Film steigern.

Die Oberflächenpolymerisationen wurden erfolgreich durchgeführt, wie qualitativ und quantitativ gezeigt wurde. Die sehr hohen zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PMMA}$  bzw.  $M_{n,PS}$  des aufpolymerisierten Poly(methylmethacrylat) bzw. Poly(styrol) lagen bei  $2.7 \cdot 10^6$  g/mol bzw.  $5.8 \cdot 10^6$  g/mol. Zusätzliche Referenzexperimente belegen den Mechanismus einer nicht unterdrückbaren Postplasmainitiierung, bei der kontinuierlich freie Radikale aus der nicht zugänglichen Tiefe des plasmapolymerisierten Films an die Oberfläche wandern und dort direkt oder in Form von Peroxiden Oberflächenpolymerisationen auslösen. Es lassen sich Bereiche für die Plasmaparameter abstecken, in denen der Anteil  $f_{zo}$  der Azoinitiierung an der Gesamtinitiierung bei 80 % und mehr liegt. In diesem Bereich ist eine gezielte Nutzung der Azogruppe aufgrund ihrer definierten Zerfallskonstante  $k_z$  möglich. Es zeigte sich, daß zusätzlich auch durch Erniedrigung der Abscheidungszeit  $t$  die Konzentrationen an Amino- und Peroxogruppen im plasmapolymerisierten Film und damit die Schichtdicke an aufpolymerisierter Schicht gesteigert werden konnte. Es wurden Schichtdicken bis zu  $d_{PMMA} \approx 1300 \text{ \AA}$  bei mittleren Abständen der gepfropften Ketten von  $l_{PMMA} \approx 55 \text{ \AA}$  bestimmt. Das vorgestellte System ermöglicht bei geeigneter Wahl der Parameter die Modifizierung eines jeden Substrates durch radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation.

## 4 Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche

### 4.1 Charakterisierung des zu modifizierenden Spritzensystems

#### 4.1.1 Poly(ethylen-*stat*-norbornen)

Abb. 85 zeigt die Strukturformel des Zylindermaterials Poly(ethylen-*stat*-norbornen), einem statistischen Copolymeren von Ethylen und Norbornen, das unter anderem von der Firma Ticona großtechnisch unter der Verwendung von Metallocenkatalysatoren hergestellt und unter dem Handelsnamen TOPAS<sup>®</sup> (Thermoplastisches Olefinpolymer amorpher Struktur) vertrieben wird<sup>25,26,27,28,29,30</sup>. Es kommt aufgrund zweier herausragender Eigenschaften für den Ersatz von Glaszylindern in medizinischen Einwegspritzen in Betracht. Zum einen ist es ein rein amorphes Polymeres, das damit eine außerordentlich hohe Transparenz aufweist, die für eine Inspektion des Medikamentes vor der Applikation erforderlich ist. Die Transmission einer 50 µm dicken Folie beträgt im sichtbaren Wellenlängenbereich 90 %<sup>30</sup>. Zum anderen besitzt es eine überragende Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf. Die Wasserdampfdurchlässigkeit ist deutlich geringer als die anderer potentieller Polymerer wie Poly(propylen), Poly(ethylenterephthalat) oder Polycarbonat, die für die Anwendung in Polymerpharmaverpackungen in Frage kämen<sup>30</sup>. Auch kann es schadlos durch Gammastrahlung bzw. Ethylenoxid sterilisiert werden<sup>30</sup>. Da es ein gesättigtes, rein aliphatisches Polyolefin (Abb. 85) darstellt, sind auf dessen Oberfläche keine Funktionalitäten vorhanden, die für Oberflächenmodifizierungen nutzbar wären.

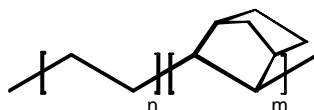


Abb. 85. Strukturformel von Poly(ethylen-*stat*-norbornen).

Das verwendete Material hatte ein zahlngemittelttes Molekulargewicht von  $M_{n,PEN} = 26\,300$  g/mol und eine Polydispersität von  $D_{PEN} = 2.09$ , wie aus GPC-Messungen in Toluol unter Verwendung einer Poly(butadien)-Eichkurve hervorging. Die Glasstemperatur lag bei  $\vartheta_{G,PEN} = 80$  °C, wie durch DSC festgestellt wurde. Abb. 86 zeigt die Veränderung der der Probe zugeführten Leistung  $P$  gegen die Temperatur  $\vartheta$  in Grad Celsius. Mit Hilfe des empirischen Zusammenhangs<sup>28</sup> zwischen der Glasstemperatur  $\vartheta_{G,PEN}$  in Grad Celsius und dem Molenbruch  $x_N$  an Norbornenwiederholungseinheiten im Copolymeren,

$$x_N = \frac{\vartheta_{G.PEN}/^{\circ}C}{4} + 14 \% , \quad (Gl. 88)$$

ergab sich ein Molenbruch von  $x_N = 34 \%$  im verwendeten Poly(ethylen-*stat*-norbornen).

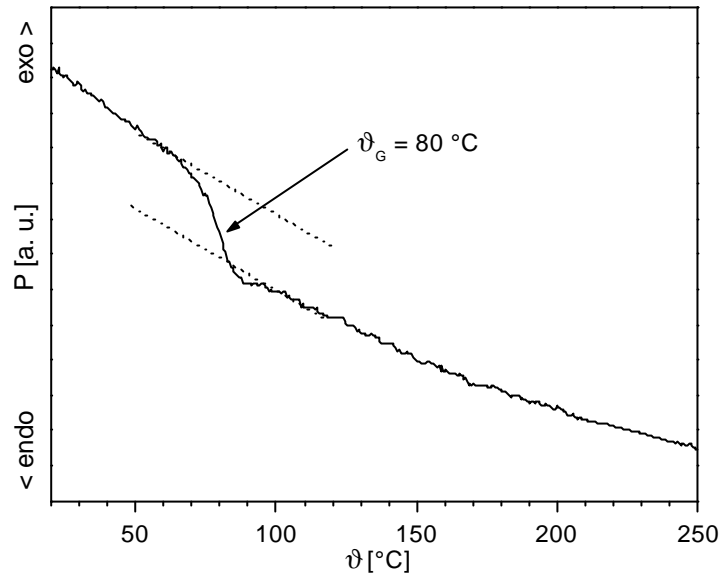


Abb. 86. DSC-Heizkurve von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) aufgenommen mit einer Heizrate von 10 °C/min.

Aus Lösungsmitteltests und der Literatur<sup>30</sup> ging hervor, daß das unpolare Poly(ethylen-*stat*-norbornen) in Cyclohexan, Toluol und Chloroform löslich ist. Es quillt in den meisten Lösungsmitteln, wie z. B. in *n*-Pentan, *n*-Hexan, Heptan, Nonan, Dodecan, Petrolether, Diethylether, *tert*-Butylmethylether, Methylenechlorid, 1,2-Dichlorethan, THF, 1,1-Dichlorethen, 4-Heptanon, Cyclohexanon, Hexanal, 3-Pentanon und Triethylamin. In polaren Lösungsmittel ist es unlöslich, so z. B. in Benzaldehyd, Pinakolon (2,2-Dimethyl-3-butanon), 2-Butanon, Aceton, Dioxan, Ethylacetat, Acetonitril, Pyridin, *iso*-Propanol, Ethanol, Methanol und Wasser.

### 4.1.2 Abschätzung der Kräfte zwischen Zylinder und Halogenbutylgummistempel

Bezeichnung	Basismaterial	Vulkanisation	Besonderheit	Füllstoff	Färbung	Handelskürzel	Hesteller	Probengestalt
Chlorbutylgummi 1	chloriertes Poly(isobutylen-co-isopren)	ZnO	-	Silicate	TiO <sub>2</sub> (weiß)	6322 BC	Stelmi	4 mm dicke Platten
Chlorbutylgummi 2	chloriertes Poly(isobutylen-co-isopren)	ZnO	-	Silicate	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (rot)	6321 RG	Stelmi	4 mm dicke Platten
Chlorbutylgummi 3	chloriertes Poly(isobutylen-co-isopren)	ZnO	-	Silicate	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (rot)	6320 RG	Stelmi	4 mm dicke Platten
Chlorbutylgummi 4	chloriertes Poly(isobutylen-co-isopren)	nicht konventionell	oberflächlich FLUIDITE <sup>®</sup> -behandelt	inerte Feststoffe	C + TiO <sub>2</sub> (grau)	6900 GS	Stelmi	4 mm dicke Platten
Chlorbutylgummi 5	chloriertes Poly(isobutylen-co-isopren)	nicht konventionell	in Substanz FLUIDITE <sup>®</sup> -behandelt	inerte Feststoffe	C + TiO <sub>2</sub> (grau)	6900 GS	Stelmi	4 mm dicke Platten
Brombutylgummi 1	bromiertes Poly(isobutylen-co-isopren)	nicht konventionell	-	inerte Feststoffe	C + TiO <sub>2</sub> (grau)	6722 GS	Stelmi	4 mm dicke Platten
Brombutylgummi 2	bromiertes Poly(isobutylen-co-isopren)	nicht konventionell	mit Beimischungen an Fluorkohlenstoffpolymer	inerte Feststoffe	C + TiO <sub>2</sub> (grau)	6722 GS	Stelmi	4 mm dicke Platten
Chlorbutylgummi 6	chloriertes Poly(isobutylen-co-isopren)	nicht konventionell	-	Silicate	C (schwarz)	PH 701/50 C	The West	4lippige Stopfen von 4.75, 5.00 oder 5.25 mm Lippendurchmesser

Tab. 5. Übersicht über verwendeten Elastomerproben.

Es wurden verschiedene für die Anwendung in Pharmapackmitteln typische mikrobiologisch dichte Elastomermaterialien untersucht. Dabei handelte es sich um kommerzielle Halogenbutylgummis (Tab. 5). Diese werden durch Halogenierung, d. h. im allgemeinen durch Chlorierung und Bromierung, von kationisch polymerisiertem Poly(isobutylen-co-isopren) gewonnen. Dabei entsteht halogeniertes Poly(isobutylen-co-isopren). Bei diesem komplexen Prozess findet sowohl Halogenaddition an die Doppelbindung als auch Substitutionen in allylischen Positionen statt (Abb. 87). Erst durch die Halogenierung des Poly(isobutylen-co-isopren) wird schließlich die

nachfolgende Vulkanisierung unter Metalloxidkatalyse zum Endprodukt Halogenbutylgummi, d. h. vulkanisiertem halogeniertem Poly(isobutylen-*co*-isopren), ermöglicht. Der Mechanismus dieser Reaktion ist unklar<sup>85</sup>. Es sei angemerkt, daß die Chlorbutylgummis 4 und 5 sowie der Brombutylgummi 2 unter nicht näher erläuterbaren reibungsverringenden Besonderheiten produziert wurden.

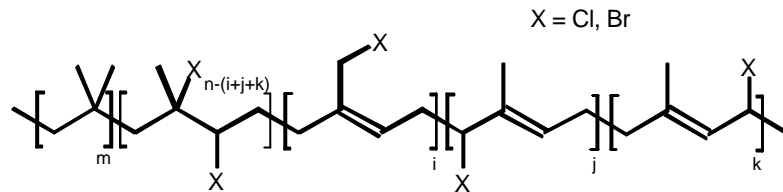


Abb. 87. Halogeniertes Poly(isobutylen-*co*-isopren). Bei der Halogenierung haben sowohl Halogenaddition an die Doppelbindung als auch Substitutionen in allylischen Positionen stattgefunden.

Von den acht untersuchten Elastomerproben standen sieben in Form von planaren Proben, eine jedoch nur in Form vorgefertigter Stopfen zur Verfügung (Tab. 5). Ziel der folgenden Untersuchungen war es nun, die in einer Spritze zwischen Stempel und Zylinder vorliegenden Kräfte  $F$  nach zwei unabhängigen Methoden (I und II) abzuschätzen, um eine realistische Größenordnung für die Normalkraft in den später durchzuführenden Reibungsexperimenten zu erhalten. In diesem Zusammenhang sollte auch die eine Elastomerprobe von durchschnittlichen elastischen Eigenschaften gefunden werden mit dem Ziel, ausschließlich diese bei den späteren Reibungsexperimenten zu nutzen.

Zur Abschätzung der zwischen Stempel und Zylinder vorliegenden Kräfte  $F$  wurde zunächst die im folgenden beschriebene Methode I angewendet. Dazu ist die Definition des Druckes  $\sigma$  als

$$\sigma \equiv \frac{F}{A} \quad (\text{Gl. 89})$$

erforderlich, wobei  $A$  die Kontaktfläche angibt. Unter der Annahme von Volumenkonstanz während der Kompression nach

$$A \cdot d = A_0 \cdot d_0, \quad (\text{Gl. 90})$$

wobei  $A$  und  $d$  die Kontaktfläche und Dicke während der Kompression und  $A_0$  und  $d_0$  die anfängliche Kontaktfläche und Dicke angeben, und mit der Definition des Kompressionsgrades  $\lambda$  als

$$\lambda \equiv \frac{d}{d_0} \quad (\text{Gl. 91})$$

ergibt sich der Druck als

$$\sigma = \frac{F \cdot \lambda}{A_0} \quad (\text{Gl. 92})$$

Für die in Form von Platten gegebenen Elastomerproben sind in Abb. 88 die Auftragungen des Druckes  $\sigma$  gegen den Kompressionsgrad  $\lambda$  gegeben. Ein Vergleich zeigt, daß die Kompressionsmodule der Elastomerproben durchaus variieren. Aus allen Kurven wurde daher unter einfacher Mittelung ein durchschnittliches Kompressionsmodul konstruiert.

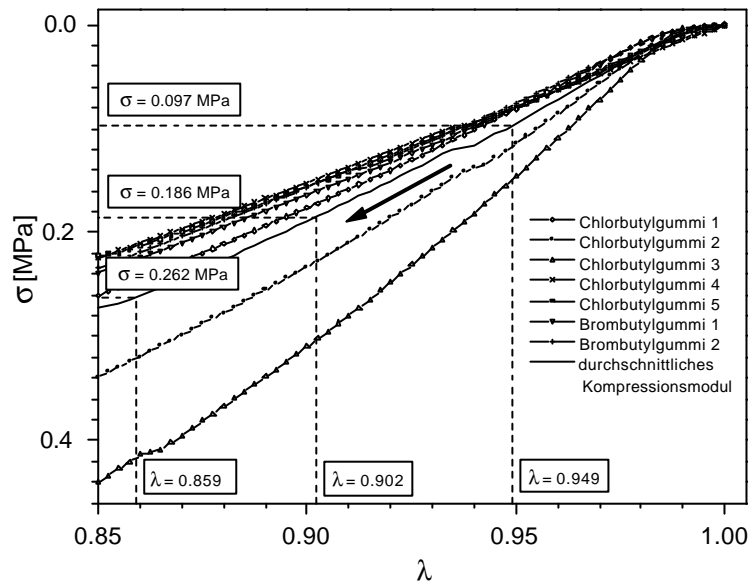


Abb. 88. Kompressionsmessungen an den in Plattenform gegebenen Elastomerproben. Zusätzlich sind die für Chlorbutylgummi-6-Stopfen ( $d_s = 4.75$  mm, 5.00 mm, 5.25 mm) innerhalb eines Zylinders ( $d_z = 4.51$  mm) bestimmten Kompressionsgrade  $\lambda$  sowie die zugehörigen Drücke  $\sigma$  bezüglich eines durchschnittlichen Kompressionsmoduls eingezeichnet.

Für den nur in Form von Stempeln vorhandenen Chlorbutylgummi 6 sind in den Abb. 89 optische Mikroskopaufnahmen<sup>v</sup> gegeben, die die Proben in ihrem Kompressionszustand innerhalb des Spritzenzylinders aus Poly(ethylen-*stat*-norbornen) zeigen. Da der verwendete Zylinderinnendurchmesser mit  $d_z = 4.51$  mm nur wenig kleiner als die jeweiligen Stopfendurchmesser

von  $d_s = 4.75$  mm, 5.00 mm bzw. 5.25 mm war, wurde für jeden der drei Kompressionszustände ein radialer Kompressionsgrad von

$$\lambda \approx \frac{d_z}{d_s} \quad (\text{Gl. 93})$$

angenommen. Des weiteren ließ sich die Kontaktfläche  $A$  anhand der Mikroskopaufnahmen durch

$$A = \pi d_z \cdot (b_1 + b_2 + b_3 + b_4) \quad (\text{Gl. 94})$$

bestimmen, wobei  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  und  $b_4$  die Breiten der vier Lippen darstellen. Die ermittelten Werte für den Kompressionsgrad  $\lambda$  und die Kontaktfläche  $A$  sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Da für den Chlorbutylgummi 6 die Proben nur in Form von Stempeln vorlagen und keine Kompressionsmessung wie in Abb. 88 möglich war, mußte ein Umweg beschritten werden, um die hier zwischen Stempel und Zylinder herrschenden Kräfte zu bestimmen. So wurden unter Verwendung des durchschnittlichen Kompressionsmoduls (Abb. 88) die Drücke  $\sigma$  und über die Kontaktflächen  $A$  auch die Kräfte  $F$  abgeschätzt (Tab. 6).

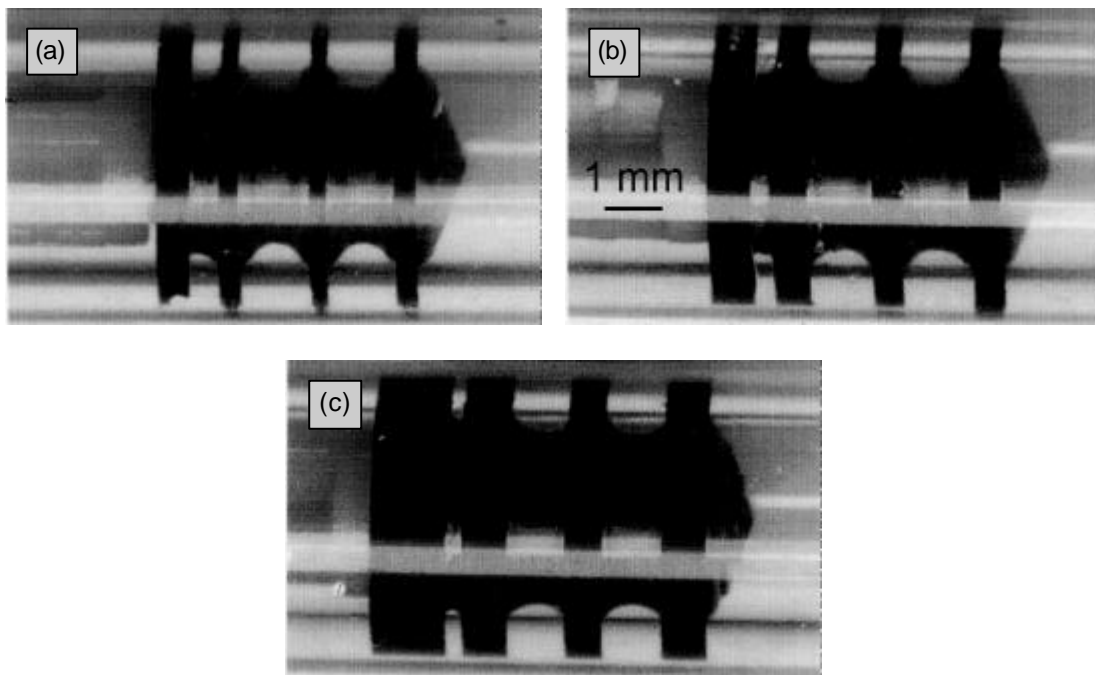


Abb. 89. Optische Mikroskopaufnahmen eines Chlorbutylgummi-6-Stopfens mit (a)  $d_s = 4.75$  mm, (b) 5.00 mm bzw. (c) 5.25 mm innerhalb eines Zylinders mit  $d_z = 4.51$  mm.

<sup>v</sup> Die Mikroskopaufnahmen wurden durch G. Weber bei der Firma Schott Glas ausgeführt.

Um die bereits beschriebene Abschätzung der Kräfte zu überprüfen, wurde eine zweite Methode (Methode II) angewendet<sup>vi</sup>. Bei diesen Experimenten wurden zwei identische Zylinderhälften aus Poly(ethylen-*stat*-norbornen) unter Kompression des dazwischenliegenden Stempels aus Chlorbutylgummi 6 zusammengedrückt. Ein typischer dabei gemessener Verlauf der Kraft  $F$  gegen den Weg  $x$  zeigte zunächst ein nahezu ideal elastisches Verhalten mit konstanter Steigung  $dF/dx$ . Sobald sich jedoch die Zylinderhälften berührten, stieg die Kraft  $F$  sowie die Steigung  $dF/dx$  stark an (Abb. 90). Aus dem Verlauf der beiden Kurven  $F$  gegen  $x$  bzw.  $dF/dx$  gegen  $x$  konnte nun der Punkt bestimmt werden, bei dem die aufgewendete Kraft nur für die Kompression des Stempels, jedoch noch nicht für die Deformation der Zylinderhälften aufgewendet worden war. Dieser Wert wurde somit als die eigentliche Kraft zwischen Stempel und Zylinder definiert. Die aus mehreren Messungen gewonnenen Kräfte  $F$  sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

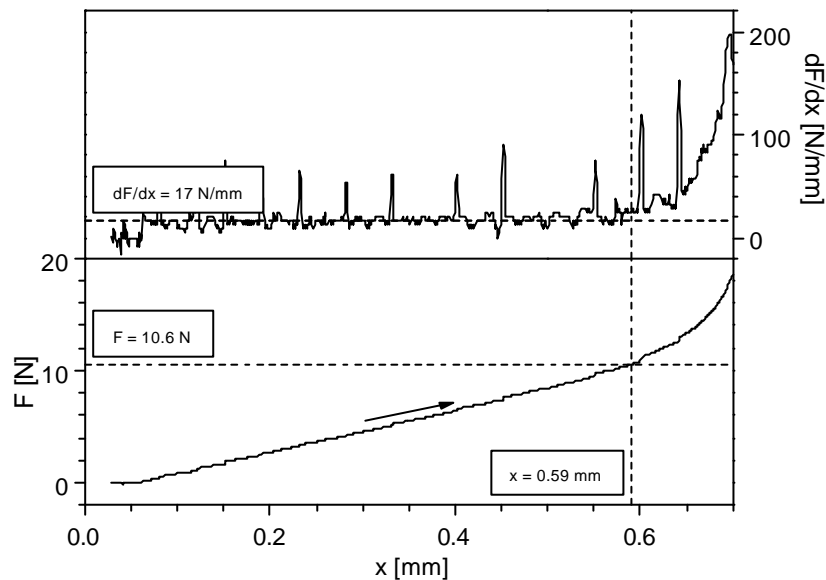


Abb. 90. Typischer Kraftverlauf, bei dem zwei identische halbe Zylinderteile ( $d_z = 4.51$  mm) unter Kompression des dazwischenliegenden Chlorbutylgummi-6-Stempels ( $d_s = 5.25$  mm) zusammengedrückt wurden.

Es zeigte sich, daß die nach beiden Methoden abgeschätzten Kräfte sehr gut übereinstimmen. Im Mittel ergaben sich für Chlorbutylgummi-6-Stopfen von  $d_s = 4.75$  mm, 5.00 mm bzw. 5.25 mm Durchmesser innerhalb eines Spritzenzylinders von  $d_z = 4.51$  mm Innendurchmesser Kräfte von 2.0 N, 7.6 N bzw. 14.0 N (Tab. 6). Des weiteren ergab sich, daß das Kompressionsmodul des

<sup>vi</sup> Die Kompressionsmessungen nach Methode II wurden durch G. Weber bei der Firma Schott Glas ausgeführt.

Chlorbutylgummi 1 dem durchschnittlichen Kompressionsmodul am nächsten lag (Abb. 88). Der Chlorbutylgummi 1 ist zudem einer der drei auf konventionellem Weg vulkanisierten Elastomere ohne reibungsverringemde Besonderheiten bei der Herstellung (Tab. 5). Aus diesen beiden Gründen wurde der Chlorbutylgummi 1 für die später beschriebenen Reibungsexperimente weiterverwendet.

Methode	I	I	I	I	II	Mittel
$d_s$ [mm]	<b>I</b>	A [mm <sup>2</sup> ]	<b>s</b> [MPa]	F [N]	F [N]	F [N]
<b>4.75</b>	0.949	14.2	0.097	1.4	2.6	2.0
<b>5.00</b>	0.902	44.3	0.186	8.2	7.0	7.6
<b>5.25</b>	0.859	63.8	0.262	16.7	11.3	14.0

Tab. 6. Übersicht über die aus den Experimenten gewonnenen Abschätzungen bezüglich der zwischen den Chlorbutylgummi-6-Stempeln und dem Spritzenzylinder ( $d_z = 4.51$  mm) vorliegenden Kräfte.

### 4.1.3 Exkurs: Oberflächenkräfte und ungeschmierte Reibung

Oberflächenkräfte<sup>1,2</sup> lassen sich im wesentlichen einteilen in elektrostatische Kräfte, van-der-Waals-Kräfte und sterische Kräfte. Diese Kräfte sind die Ursache von Reibung (*friction*) und Adhäsion (*adhesion, tack*). Elektrostatische Kräfte wirken nur bei geladenen Oberflächen und sollen hier nicht näher beschrieben werden. Am wichtigsten in diesem Zusammenhang sind die van-der-Waals-Kräfte. Unter diesem Titel werden die Wechselwirkungen nach Keesom, Debye und London zusammengefaßt. Bei der klassischen Keesom-Energie wechselwirken zwei permanente Dipolmomente. Bei der ebenfalls klassischen Debye-Energie wechselwirken ein permanentes Dipolmoment und ein dadurch induziertes Dipolmoment. Bei der quantenmechanisch begründeten Londonschen Dispersionsenergie wechselwirkt ein fluktuierendes Dipolmoment mit einem dadurch induzierten ebenfalls fluktuierenden Dipolmoment. Die Wechselwirkungsenergie  $E$  aller drei van-der-Waals-Kräfte ist eine Funktion des Abstandes  $d$ :

$$E \propto -\frac{1}{d^6} \quad (\text{Gl. 95})$$

Bei der Lifshitz-Theorie wird die wichtigste dieser drei Kräfte, die Londonsche Dispersionskraft, von zwei wechselwirkenden Molekülen auf zwei makroskopische kontinuierliche Körper ausgedehnt. Für die Wechselwirkungsenergie  $E_{ikj}$  beim Annähern zweier planarer Oberflächen  $i$  und  $j$  in einem Medium  $k$  gilt dann beispielsweise:

$$E_{ikj} = -\frac{A_{ikj}}{12\pi d^2} \quad (\text{Gl. 96})$$

Hierbei ist  $A_{ikj}$  die sogenannte Hamaker-Konstante. Sie beschreibt eben diese Wechselwirkung als abstoßend, falls  $A_{ikj} < 0$  ist (instabiles System), oder als attraktiv, falls  $A_{ikj} > 0$  ist (stabiles System). Die Wechselwirkung zwischen zwei identischen Stoffen  $i$  ist immer attraktiv ( $A_{iki} > 0$ ). Die Hamaker-Konstante setzt die van-der-Waals-Kraft mit den Bulkeigenschaften in Beziehung. In sie gehen die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_j$  und  $\epsilon_k$  und die Brechungsindizes  $n_i$ ,  $n_j$  und  $n_k$  der drei Stoffe ein:

$$A_{ikj} \approx \frac{3}{4} kT \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)(\varepsilon_j - \varepsilon_k)}{(\varepsilon_i + \varepsilon_k)(\varepsilon_j + \varepsilon_k)} + \frac{3}{8\sqrt{2}} h\nu_e \frac{(n_i^2 - n_k^2)(n_j^2 - n_k^2)}{\sqrt{n_i^2 + n_k^2} \sqrt{n_j^2 + n_k^2} (\sqrt{n_i^2 + n_k^2} + \sqrt{n_j^2 + n_k^2})}. \quad (Gl. 97)$$

Hierbei ist  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu_e$  die elektronische Hauptabsorptionsfrequenz im UV/vis-Bereich. Für viele Stoffe kann die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_i$  über den Brechungsindex  $n_i$  angenähert werden:

$$\varepsilon_i = n_i^2. \quad (Gl. 98)$$

Damit läßt sich das Vorzeichen der Hamaker-Konstante leicht abschätzen:

$$A_{ikj} \propto (n_i^2 - n_k^2)(n_j^2 - n_k^2). \quad (Gl. 99)$$

Andererseits sind die Hamaker-Konstanten  $A_k$  für die Wechselwirkung zwischen zwei identischen Stoffen  $i$  im Medium Luft oder Vakuum oft bekannt. Es gilt die Abschätzung

$$A_{ikj} = (\sqrt{A_i} - \sqrt{A_k})(\sqrt{A_j} - \sqrt{A_k}). \quad (Gl. 100)$$

Fall  $k$  das Medium Luft oder Vakuum darstellt, gilt

$$A_k = 0. \quad (Gl. 101)$$

Damit ergibt sich die Hamaker-Konstante  $A_j$  für eine immer attraktive Wechselwirkung zwischen zwei Stoffen  $i$  und  $j$  im Medium Luft oder Vakuum ( $A_{ij} > 0$ ):

$$A_{ij} = \sqrt{A_i \cdot A_j}. \quad (Gl. 102)$$

Für viele Flüssigkeiten und Feststoffe  $i$  ist die Hamaker-Konstante  $A_i$  mit der Oberflächenenergie  $\gamma_i$  verknüpft nach

$$A_i \approx 2.1 \cdot 10^{-21} \frac{\text{J}}{\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}} \gamma_i. \quad (Gl. 103)$$

Die Adhäsionsarbeit  $W_i$  ist die Arbeit pro Oberfläche, um zwei in Kontakt befindliche identische Stoffe  $i$  voneinander zu trennen. Sie ist gegeben durch die Oberflächenenergie  $\gamma_i$ . Der Faktor Zwei ist auf die Erzeugung zweier Oberflächen zurückzuführen:

$$W_i = 2\gamma_i. \quad (\text{Gl. 104})$$

Die Oberflächenenergie  $\gamma_i$  ist ein Maß für die Polarität einer Oberfläche. Sie ist nur für Flüssigkeiten  $i$  identisch mit der Oberflächenspannung  $\sigma_i$ . Typische Beispiele für Oberflächenenergien sind 26 mJ/m<sup>2</sup> für Cyclohexan<sup>1</sup>, 18 mJ/m<sup>2</sup> für Poly(tetrafluorethylen)<sup>1</sup>, 22 mJ/m<sup>2</sup> für Poly(dimethylsiloxan)<sup>21</sup>, 33 mJ/m<sup>2</sup> für Poly(styrol)<sup>1</sup>, 73 mJ/m<sup>2</sup> für Wasser<sup>1</sup> und 1500 mJ/m<sup>2</sup> für Silber<sup>1</sup>. Ebenso ist die Arbeit  $W_{ij}$  die Arbeit pro Oberfläche, um zwei im Kontakt befindliche Stoffe  $i$  und  $j$  voneinander zu trennen. Sie ist analog gegeben durch die Grenzflächenenergie  $\gamma_{ij}$ :

$$W_{ij} = 2\gamma_{ij}. \quad (\text{Gl. 105})$$

Bei der Trennung zweier unterschiedlicher Stoffe spricht man eher von der Kohäsionsarbeit  $W_{ij}$ .

Weitere Oberflächenkräfte sind die sterischen Kräfte. Sie ergeben sich aus der räumlichen Anordnung der Moleküle und werden vielfach bei der Wechselwirkung zweier polymerer oder polymerbedeckter Oberflächen genannt. Dazu gehören z. B. Kräfte aufgrund Verschlaufung von Polymerketten nach oberflächlicher Interdiffusion. Derartige Kräfte lassen sich jedoch nicht mit einem generellen Konzept erklären. Sterische Kräfte können eine Mitursache von Reibungs- und Adhäsionsphänomenen darstellen.

Die Lehre von Reibung (*friction*) und Schmierung (*lubrication*) ist die Tribologie<sup>2,3</sup>. In der klassischen Beschreibung des makroskopischen Phänomens der trockenen, ungeschmierten Reibung, wie es von Amontons<sup>133</sup> über da Vinci und Coulomb entwickelt wurde, ist der Reibungskoeffizient  $\mu$  die Kenngröße. Hierbei ist der dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_d$  definiert als Quotient aus dynamischer Reibungskraft  $F_{R,d}$  und Normalkraft  $F_N$ :

$$\mu_d \equiv \frac{F_{R,d}}{F_N}. \quad (\text{Gl. 106})$$

Das Amontonsche Reibungsgesetz<sup>133</sup> selbst besagt, daß der dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_d$  eine lediglich reibpartnerabhängige Konstante ist, die nicht von potentiellen Einflußgrößen wie geometrischer Kontaktfläche  $A_g$ , Normalkraft  $F_N$  oder Zuggeschwindigkeit  $v$  abhängt. Tatsächlich ist die dynamische Reibungskraft  $F_{R,d}$  aber proportional zur wahren Kontaktfläche  $A_w$ :

$$F_{R,d} \propto A_w. \quad (\text{Gl. 107})$$

Aufgrund nicht zur vernachlässigender Oberflächenrauigkeiten der beiden Reibpartner ist diese wahre Kontaktfläche  $A_w$  im allgemeinen kleiner als die geometrische  $A_g$  (Abb. 91a). Im Fall, daß der

eine Reibpartner ein Elastomer und der andere Reibpartner ein massives Substrat ist, zeigt sich ein stark erhöhtes Reibverhalten. Dies ist auf van-der-Waals-Adhäsionskräfte in Kombination mit der Elastizität des Elastomeren und der nicht zu vernachlässigenden Oberflächenrauigkeit des massiven Substrats zurückzuführen. Denn das Elastomer verhakt und verformt sich derartig, daß es sich der Oberflächenstruktur des massiven Reibpartners anpaßt und die wahre Kontaktfläche  $A_w$  theoretisch sogar größer als die geometrische Kontaktfläche  $A_g$  sein kann (Abb. 91b), bis hin zu einem Maximalwert  $A_{w,max}$ . Die wahre Kontaktfläche  $A_w$  selbst ist eine Funktion der Normalkraft  $F_N$  und der Zuggeschwindigkeit  $v$ :

$$A_w = A_w(F_N, v) \quad (Gl. 108)$$

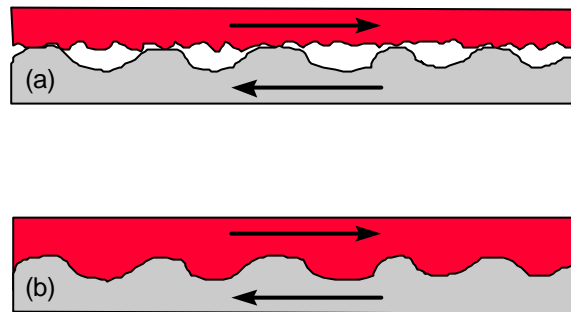


Abb. 91. (a) Zwei massive Reibpartner mit nicht vernachlässigbaren Oberflächenrauigkeiten. Die wahre Kontaktfläche  $A_w$  ist meist kleiner als die geometrische Kontaktfläche  $A_g$ . (b) Sind die Reibpartner ein Elastomer und ein massives Substrat, so kann  $A_w$  theoretisch auch größer als  $A_g$  sein, bis hin zu einem Maximalwert  $A_{w,max}$ .

Bezüglich der Abhängigkeit der wahren Kontaktfläche von der Normalkraft  $A_w(F_N)$  lassen sich drei Bereiche abstecken. Nähert sich die Normalkraft  $F_N$  gegen Null, so verschwindet die wahre Kontaktfläche  $A_w$  aufgrund von Adhäsion durch van-der-Waals-Kräfte nicht, sondern nähert sich einem minimalen Wert  $A_{w,min}$ . Damit nähert sich auch  $F_{R,d}$  einer minimalen dynamischen Reibungskraft  $F_{R,d,min}$ . Aufgrund seiner Definition geht damit der dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_d$  gegen unendlich:

$$\begin{aligned} F_N \rightarrow 0 & \Rightarrow A_w \rightarrow A_{w,min} > 0 & \Rightarrow \\ F_{R,d} \rightarrow F_{R,d,min} & \Rightarrow \mu_d \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (Gl. 109)$$

In einem mittleren Bereich für  $F_N$  ist die wahre Kontaktfläche  $A_w$  proportional zur Normalkraft  $F_N$ . Aufgrund der grundsätzlich gegebenen Proportionalität von dynamischer Reibungskraft  $F_{R,d}$  und

wahrer Kontaktfläche  $A_w$  ergibt sich über die Definition des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  das Amontonsche Reibungsgesetz mit konstantem dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$ :

$$0 \ll F_N \ll F_{N,k} \quad \Rightarrow \quad A_w \propto F_N \quad \Rightarrow \quad \mu_d = \text{konstant.} \quad (\text{Gl. 110})$$

Nähert sich die Normalkraft  $F_N$  einem kritischen Wert  $F_{N,k}$ , so nähert sich die wahre Kontaktfläche  $A_w$  ihrem Maximalwert  $A_{w,max}$ . Damit nähert sich auch  $F_{R,d}$  einer maximalen dynamischen Reibungskraft  $F_{R,d,max}$ . Aufgrund seiner Definition geht damit der dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_d$  gegen eine Hyperbel:

$$\begin{aligned} F_N \rightarrow F_{N,k} &\quad \Rightarrow \quad A_w \rightarrow A_{w,max} &\quad \Rightarrow \\ F_{R,d} \rightarrow F_{R,d,max} &\quad \Rightarrow \quad \mu_d \rightarrow \frac{F_{R,d,max}}{F_N}. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 111})$$

Derartige Abhängigkeiten des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  von der Normalkraft  $F_N$  wurden beispielsweise bei den tribologischen Systemen Poly(butadien)-Gummi / Aluminium und Poly(butadien)-Gummi / Poly(tetrafluorethylen) beobachtet<sup>3</sup>.

Bezüglich der Abhängigkeit der wahren Kontaktfläche  $A_w$  von der Zuggeschwindigkeit  $v$  sei erneut erwähnt, daß es sich beim Verhaken und Anpassen des Elastomeren an die Oberflächenstruktur des massiven Reibpartners um einen elastischen Prozeß in Kombination mit van-der-Waals-Adhäsionskräften handelt. Dieser Gesamtprozeß besitzt charakteristische Relaxationszeiten. Somit muß der Grad des Anpassens, also die wahre Oberfläche  $A_w$ , natürlicherweise eine Funktion der Zuggeschwindigkeit  $v$  sein. Damit ergibt sich ebenso eine Abhängigkeit der dynamischen Reibungskraft  $F_{R,d}$  und des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  von der Zuggeschwindigkeit  $v$ . Derartige Abhängigkeiten wurden beispielsweise für das tribologische System Poly(acrylnitril-*co*-butadien)-Gummi / Siliciumcarbid, jedoch erst bei Variation der Zuggeschwindigkeit  $v$  innerhalb mehrerer Zehnerpotenzen, gefunden<sup>3</sup>.

Das Phänomen der statischen Reibung (Haftreibung) unterscheidet sich von der dynamischen Reibung (Gleitreibung). Das Amontonsche Reibungsgesetz ist für statische Reibungsphänomene nicht anwendbar, jedoch läßt sich analog ein statischer Reibungskoeffizient  $\mu_s$  definieren:

$$\mu_s \equiv \frac{F_{R,s}}{F_N}. \quad (\text{Gl. 112})$$

$F_{R,s}$  stellt die statische Reibungskraft dar. Der statische Reibungskoeffizient  $\mu_s$  ist grundsätzlich größer oder gleich dem dynamischen  $\mu_d$ . Auch ist die statische Reibungskraft  $F_{R,s}$  eine Funktion der wahren Kontaktfläche  $A_w$ :

$$F_{R,s} = F_{R,s}(A_w). \quad (Gl. 113)$$

Hier tritt jedoch zusätzlich zur Normalkraft  $F_N$  und Zuggeschwindigkeit  $v$  auch die Kontaktzeit  $t$  als Parameter in einer Funktion auf:

$$A_w = A_w(F_N, v, t). \quad (Gl. 114)$$

Die Anwesenheit des Parameters  $t$  ist darauf zurückzuführen, daß es sich, wie bereits erwähnt, beim Verhaken und Anpassen des Elastomeren an die Oberflächenstruktur des massiven Reibpartners um einen elastischen Prozeß in Kombination mit van-der-Waals-Adhäsionskräften handelt. Dieser Gesamtprozeß besitzt charakteristische Relaxationszeiten. Damit ergeben sich ebenso Abhängigkeiten der statischen Reibungskraft  $F_{R,s}$  und des statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  von Normalkraft  $F_N$ , Zuggeschwindigkeit  $v$  und Kontaktzeit  $t$ . Ein Abhängigkeit des statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  von der Kontaktzeit  $t$  stellte beispielsweise schon Coulomb beim System Eichenholz / Eichenholz fest<sup>3</sup>.

Im einem Reibsystem Elastomer / massives Polymer, bei dem beide Reibpartner Polymere darstellen, kommen auch sterische Kräfte ins Spiel, die auf oberflächliche Verschlaufungen von Polymerketten zurückzuführen sind. Ein derartiger Interdiffusionsprozeß besitzt ebenso charakteristische Relaxationszeiten. Zusammenfassend sind somit bei der Präsenz von van-der-Waals-Adhäsionskräften und sterischen Kräften für das Reibsystem Elastomer / massives Polymer folgende Adhängigkeiten gegeben:

$$\begin{aligned} \mu_d &= \mu_d(F_N, v), \\ \mu_s &= \mu_s(F_N, v, t). \end{aligned} \quad (Gl. 115)$$

Bei der Präsenz von Haftreibung wird oftmals auch das Schwanken des dynamischen Reibungskoeffizienten um einen Mittelwert  $\mu_d$ , eine Haft-Rutsch-Bewegung (*stick-slip motion*), beobachtet. Beide Reibpartner halten ihre Position bis maximal der statische Reibungskoeffizient  $\mu_s$  überwunden ist (*stick*), dann rutschen die Reibpartner mit deutlich vermindertem Reibungskoeffizienten aneinander vorbei (*slip*), und der Prozess beginnt erneut.

#### 4.1.4 Ermittlung der Reibungseigenschaften der gegebenen Partner

Als Reibpartner für die tribologischen Messungen wurden Halogenbutylgummiplatten (Tab. 5) und massive spritzgegossene Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Platten verwendet. Zur Messung des makroskopischen Reibungskoeffizienten diente ein selbstentwickeltes Tribometer in Platte/Platte-Geometrie (Kap. 2.10).

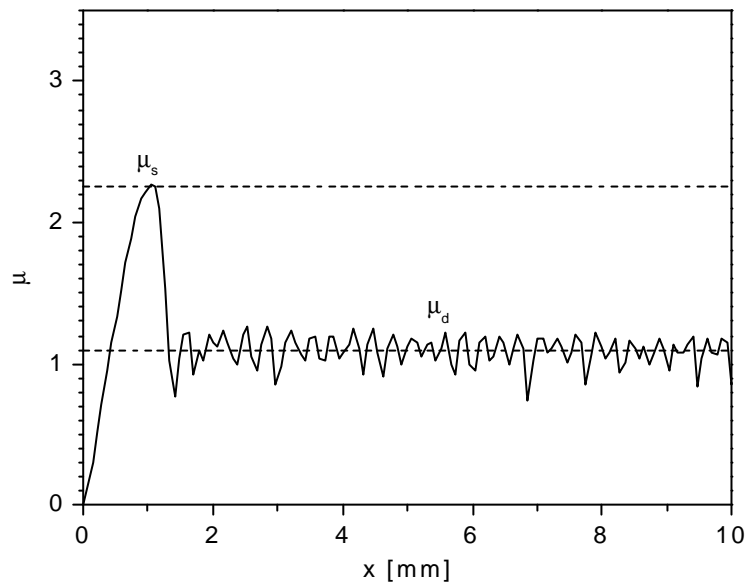


Abb. 92. Typische tribologische Messung am System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) mit  $F_N = 2.52 \text{ N}$ ,  $v = 20 \text{ mm/min}$  und  $t = 1 \text{ min}$ .

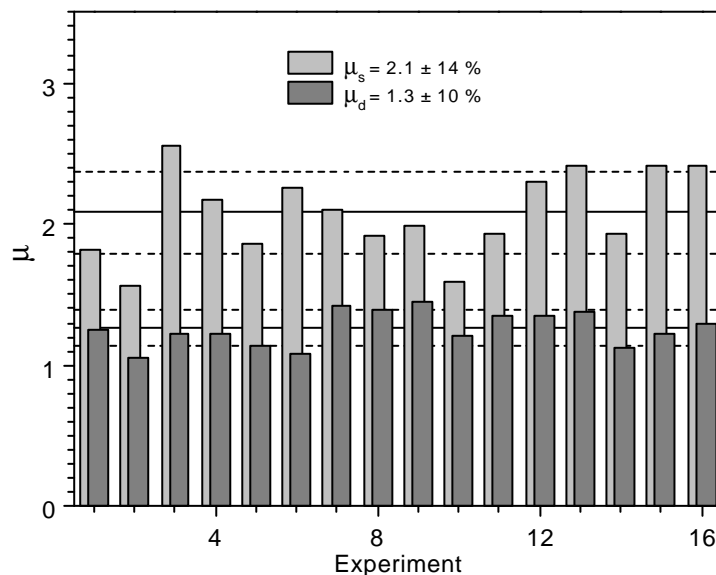


Abb. 93. Reproduzierbarkeit der tribologischen Messungen am System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) mit  $F_N = 2.52 \text{ N}$ ,  $v = 20 \text{ mm/min}$  und  $t = 1 \text{ min}$ .

Abb. 92 zeigt eine typische tribologische Messung am System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) bei einer Normalkraft von  $F_N = 2.52 \text{ N}$ , einer Zuggeschwindigkeit von  $v = 20 \text{ mm/min}$  und einer Kontaktzeit  $t = 1 \text{ min}$ . Jede Messung zeichnet sich durch einen anfänglichen deutlich erhöhten statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  und einen dynamischen Reibungskoeffizienten aus, der aufgrund eines schnellen Wechsels zwischen Haften und Rutschen im Verlauf des zurückgelegten Weges  $x$  um einen mittleren Wert  $\mu_d$  schwankt.

Die in Abb. 93 zusammengefaßten Ergebnisse von 16 unabhängigen Messungen unter den oben genannten Konditionen zeigen Standardabweichungen von  $\pm 10 \%$  für den dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  und von  $\pm 14 \%$  für den statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$ , was eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen durch das selbstkonstruierte Tribometer belegt. Die hier bestimmten relativen Fehler werden im folgenden grundsätzlich als die Fehler in einer Einzelmessung von  $\mu_d$  bzw.  $\mu_s$  angenommen.

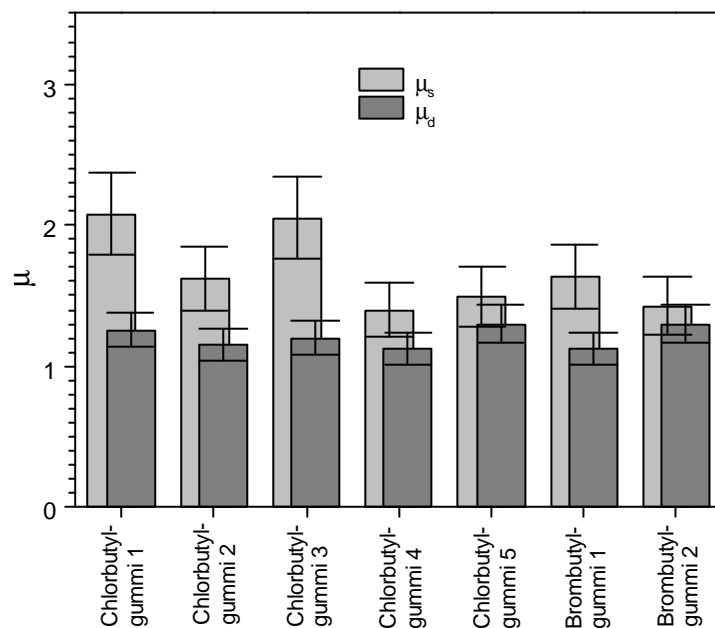


Abb. 94. Tribologische Messungen an den Systemen Elastomer / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) mit  $F_N = 2.52 \text{ N}$ ,  $v = 20 \text{ mm/min}$  und  $t = 1 \text{ min}$ .

In Abb. 94 sind die Reibungskoeffizienten der verschiedenen Elastomerproben auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) bei  $F_N = 2.52 \text{ N}$ ,  $v = 20 \text{ mm/min}$  und  $t = 1 \text{ min}$  einander gegenübergestellt. Es zeigen sich innerhalb der Fehlergrenzen keine Unterschiede im dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$ . Unterschiede sind jedoch bei den statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  zu erkennen. Es zeigt sich, daß die unter reibungsverringern Besonderheiten produzierten

Chlorbutylgummis 4 und 5 sowie der Brombutylgummi 2 durchaus die geringsten statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  aufweisen. Die ohne reibungsverringemde Besonderheiten produzierten Chlorbutylgummis 1 bis 3 sowie der Brombutylgummi 1 dagegen weisen die höchsten statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  auf (Tab. 5). Insbesondere zeigt der Chlorbutylgummi 1 mit dem höchsten statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  eine gute Trennbarkeit von  $\mu_s$  und  $\mu_d$  und bestätigt die in Kap. 4.1.2 getroffene Wahl als Standardelastomer für die folgenden Messungen, bei denen das Phänomen der Haftreibung durch Modifizierung des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) eliminiert werden soll.

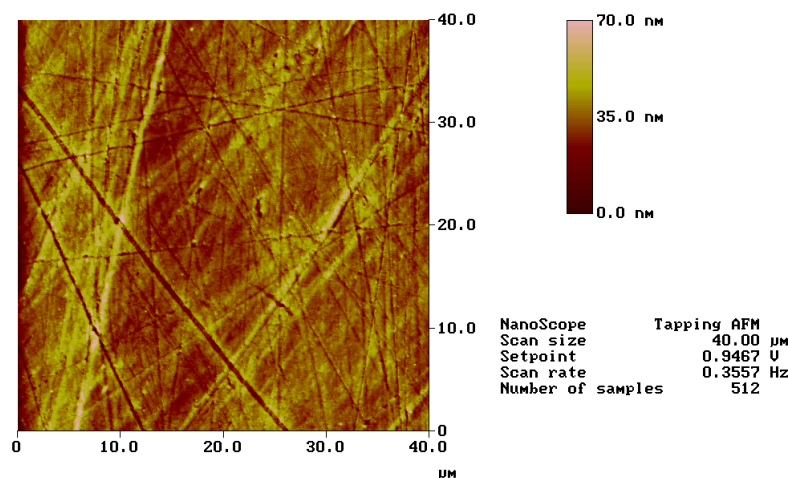


Abb. 95. Typische AFM-Aufnahme der Oberfläche von spritzgegossenem Poly(ethylen-*stat*-norbornen) im Klopfmodus. Auf einer Fläche von  $(40 \text{ nm})^2$  ergab sich eine Rauigkeit von  $\Delta d_{\text{rms}} = 76 \text{ \AA}$ .

Die bisher beobachteten Reibungskoeffizienten, beispielsweise  $\mu_d = 1.3$  und  $\mu_s = 2.1$  für das System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen), lagen deutlich oberhalb von Eins, dem maximalen Reibungskoeffizienten eines idealen Reibsystems. Diese Werte seien durch die typische Oberflächenrauigkeit von spritzgegossenem Poly(ethylen-*stat*-norbornen) ergänzt, die im Beispiel bei  $\Delta d_{\text{rms}} = 76 \text{ \AA}$  lag (Abb. 95). Ein Vergleich mit der Literatur<sup>3</sup> zeigt die realistische Größenordnung dieser Werte. Dort wurde unter ähnlichen Bedingungen für  $F_N$  und  $v$  im System Poly(acrylnitril-*co*-butadien)-Gummi / Glas ein dynamischer Reibungskoeffizient von  $\mu_d \approx 2.1$ , ebenso deutlich oberhalb von Eins, bei einer Rauigkeit des Glases von  $\Delta d_{\text{rms}} \approx 100 \text{ \AA}$  gefunden. Wie bereits einleitend erklärt worden ist, ist die Hauptursache für die hohen Reibungswerte in Systemen dieser Art auf van-der-Waals-Adhäsionskräfte in Kombination mit der Elastizität des einen Reibpartners und der nicht vernachlässigbaren Oberflächenrauigkeit des anderen Reibpartners zurückzuführen. Bei den

betrachteten Systemen Halogenbutylgummi / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) kann eine Mitursache auch in sterischen Kräften durch oberflächliche Kettenverschlaufung der beiden polymeren Reibpartner liegen. Denn die Interdiffusion von halogenierten, insbesondere chlorierten Polyolefinen, wie chloriertem Poly(propylen), in die Oberfläche von reinen Polyolefinen, wie Poly(propylen), ist bekannt und findet in der Industrie bei der Oberflächenmodifizierung von Stoßstangen Verwendung<sup>134,135,136,137</sup>.

Somit wurden am System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) unabhängig voneinander Normalkraft  $F_N$  (Abb. 96), Zuggeschwindigkeit  $v$  (Abb. 97) und Kontaktzeit  $t$  (Abb. 98) innerhalb experimentell realisierbarer Intervalle variiert. Ziel dieser Untersuchungen war neben der tribologischen Charakterisierung des Systems Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) die Festsetzung eines Parametertripels aus  $F_N$ ,  $v$  und  $t$ , bei dem in späteren Untersuchungen unmodifizierte und modifizierte Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrate in ihren tribologischen Eigenschaften miteinander verglichen werden sollten.

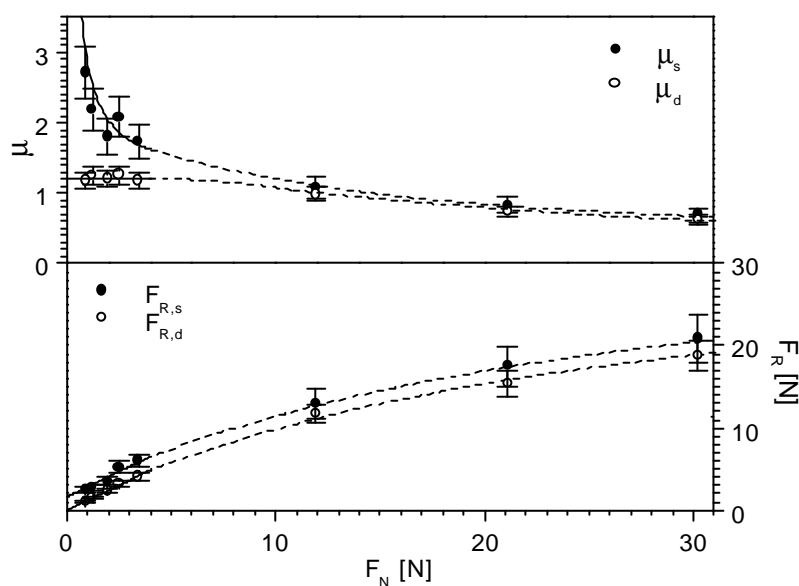


Abb. 96. Tribologische Messungen am System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) mit variabler  $F_N$ ,  $v = 20$  mm/min und  $t = 1$  min.

Zuerst erfolgten tribologische Messungen bei variabler Normalkraft  $F_N$ , einer Zuggeschwindigkeit  $v = 20$  mm/min und einer Kontaktzeit  $t = 1$  min. Abb. 96 zeigt einerseits die Auftragung von dynamischer Reibungskraft  $F_{R,d}$  und dynamischem Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  gegen  $F_N$ . Mit dem makroskopischen Tribometer konnte hin zu kleinen Normalkräften  $F_N$  keine Annäherung der dynamischen Reibungskraft  $F_{R,d}$  gegen einen minimalen Wert  $F_{R,d,min}$  und keine damit

verbundene Annäherung des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  gegen unendlich (Kap. 4.1.3) beobachtet werden. Es ist jedoch erkennbar, daß für mittlere Normalkräfte  $F_N$  die dynamische Reibungskraft  $F_{R,d}$  proportional zu Normalkraft  $F_N$  ist. Das Amontonssche Reibungsgesetz mit konstantem dynamischem Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  (Kap. 4.1.3) wird erfüllt. Es ist zu vermuten, daß sich hin zu großen Normalkräften  $F_N$  die dynamische Reibungskraft  $F_{R,d}$  einem Maximalwert  $F_{R,d,max}$  nähert. Gleichermaßen nähert sich  $\mu_d$  hin zu großen  $F_N$  einer Hyperbel (Kap. 4.1.3).

Andererseits nähert sich die statische Reibungskraft  $F_{R,s}$  hin zu kleinen  $F_N$  einer minimalen statischen Reibungskraft  $F_{R,s,min} \approx 1.6$  N und auch hin zu großen  $F_N$  ist eine Annäherung gegen eine maximale statische Reibungskraft  $F_{R,s,max}$  zu vermuten. Ein Vergleich der statischen Reibungskraft  $F_{R,s}$  und der dynamischen Reibungskraft  $F_{R,d}$  über den gesamten Bereich der Normalkraft  $F_N$  zeigt eine nahezu konstante Differenz der Größe  $F_{R,s,min} \approx 1.6$  N. Damit setzt sich die statische Reibungskraft  $F_{R,s}$  empirisch aus der dynamischen Reibungskraft  $F_{R,d}$  und einem festen Wert, der minimalen statischen Reibungskraft  $F_{R,s,min}$  zusammen:

$$F_{R,s}(F_N) \approx F_{R,d}(F_N) + F_{R,s,min} \quad (\text{Gl. 116})$$

Offenbar existiert ein feste Größe  $F_{R,s,min}$ , die die eigentlichen statischen Anteile an der Reibungskraft in sich vereint. Entsprechend der Definition des statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  (Kap. 4.1.3) beobachtet man ein Annähern desselben gegen unendlich hin zu kleinen Normalkräften  $F_N$  und dessen Fallen hin zu großen  $F_N$ . Man erkennt, daß sich  $\mu_s$  und  $\mu_d$  einander annähern. Damit ist grundsätzlich eine Untersuchung bei geringer Normalkraft, beispielsweise bei  $F_N = 2.52$  N, empfehlenswerter, da hier der für die Problemstellung wichtigere statische Reibungskoeffizient  $\mu_s$  vom dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  am besten trennbar ist. Dieser Wert der Normalkraft  $F_N$  entspricht zudem in etwa dem bereits bestimmten Wert für die Kraft  $F = 2.0$  N zwischen einem Chlorbutylgummi-6-Stopfen von  $d_s = 4.75$  mm Durchmesser und einem Spritzenzylinders von  $d_z = 4.51$  mm Innendurchmesser (Tab. 6).

In einer zweiten Serie erfolgten die tribologischen Messungen bei einer Normalkraft  $F_N = 2.52$  N, einer variablen Zuggeschwindigkeit  $v$  und einer Kontaktzeit  $t = 1$  min. Abb. 97 zeigt die Auftragung von dynamischem Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  und statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  gegen die Zuggeschwindigkeit  $v$ . Es ergaben sich innerhalb des experimentell gewählten Intervalls, bei dem die Zuggeschwindigkeiten  $v$  den typischen Applikationsgeschwindigkeiten von Spritzen nahe kommen, keine Abhängigkeiten der Reibungskoeffizienten von der Zuggeschwindigkeit  $v$ . Daher

wurde die geringste Zuggeschwindigkeit,  $v = 20 \text{ mm/min}$ , als fester Wert für weitere Experimente gewählt, da hier die Anzahl an Meßpunkten bei der gegebenen konstanten Auflösung von fünf Datenpunkten pro Sekunde am größten ist. Man hätte die Zuggeschwindigkeit  $v$  im Bereich mehrerer Zehnerpotenzen variieren müssen, um eine Abhängigkeit des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  von  $v$  zu erkennen<sup>3</sup>.

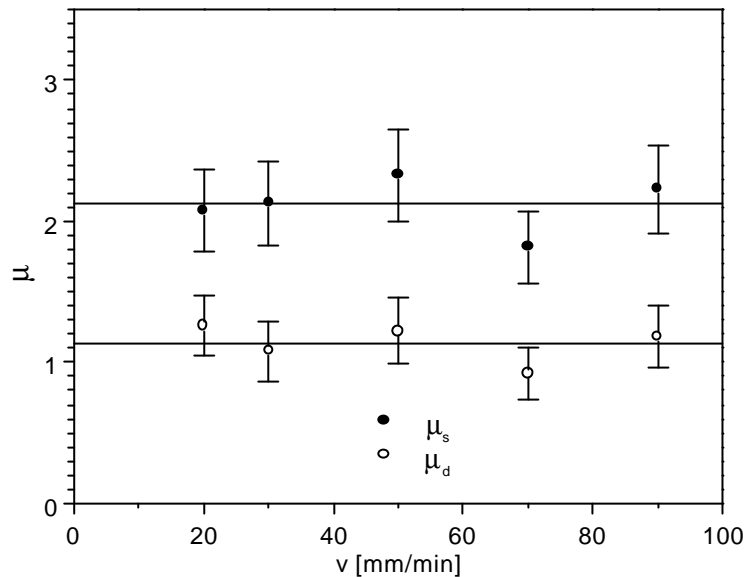


Abb. 97. Tribologische Messungen am System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-stannorbornen) mit  $F_N = 2.52 \text{ N}$ , variabler  $v$  und  $t = 1 \text{ min}$ .

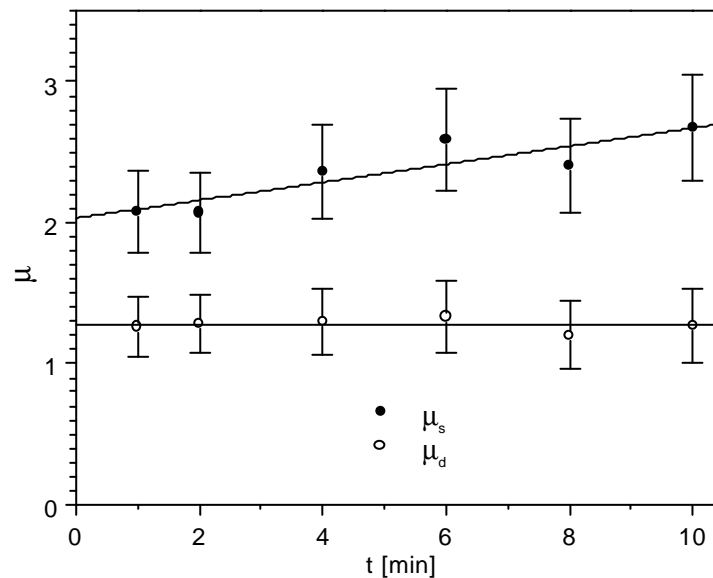


Abb. 98. Tribologische Messungen am System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-stannorbornen) mit  $F_N = 2.52 \text{ N}$ ,  $v = 20 \text{ mm/min}$  und variabler  $t$ .

---

In der letzten Serie erfolgten die tribologischen Messungen bei einer Normalkraft  $F_N = 2.52 \text{ N}$ , einer Zuggeschwindigkeit  $v = 20 \text{ mm/min}$  und einer variablen Kontaktzeit  $t$  (Abb. 98). Wie erwartet, ist der dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_d$  keine Funktion der Kontaktzeit  $t$ . Innerhalb des gewählten Intervalls für die Kontaktzeit  $t$  erkennt man jedoch eine Zunahme des statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  mit der Kontaktzeit  $t$ . Da der für die Problemstellung wichtigere statische Reibungskoeffizient  $\mu_s$  vom dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  auch schon bei geringen Kontaktzeiten  $t$  deutlich trennbar ist, wurde aus praktischen Gründen ein Kontaktzeit von lediglich  $t = 1 \text{ min}$  gewählt.

Damit war das Parametertripel aus  $F_N = 2.52 \text{ N}$ ,  $v = 20 \text{ mm/min}$  und  $t = 1 \text{ min}$ , bei dem unmodifizierte und modifizierte Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrate (Kap. 4.3 und Kap. 4.4) im Kontakt mit dem Reibpartner Chlorbutylgummi 1 in ihren tribologischen Eigenschaften miteinander verglichen werden sollten, festgelegt. Es galt nun, die deutlich erhöhten Reibwerte, die unter diesen Parametern bei  $\mu_d = 1.3$  und  $\mu_s = 2.1$  liegen (Abb. 92, Abb. 93), zu verringern.

### 4.1.5 Zusammenfassung

Das verwendete Poly(ethylen-*stat*-norbornen) hatte eine Glas temperatur von  $\vartheta_{G,PDMS} = 80$  °C und einen Norbornen-Molenbruch  $x_N = 0.34$ . Die Kräfte  $F$  zwischen Zylinder und einem Halogenbutylgummistopfen von durchschnittlichen Kompressionsmodul wurden in der Größe von 2 bis 14 N abgeschätzt.

Es wurde ein dem System angepaßtes Tribometer zur Messung des makroskopischen Reibungskoeffizienten  $\mu$  entwickelt. Die Reibungseigenschaften des Systems im trocknen, ungeschmierten Zustand zeigten einen erhöhten statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  sowie eine Haft-Rutsch-Bewegung des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$ . Beide Koeffizienten waren größer als Eins. Aufgrund des durchschnittlichen Kompressionsmoduls und der guten Trennbarkeit von statischem Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  und dynamischem Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  bei wurde Chlorbutylgummi 1 als Elastomer für die weiteren Untersuchungen gewählt. Im System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) war eine Abhängigkeit des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  von der Normalkraft  $F_N$  und des statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  von der Normalkraft  $F_N$  und der Kontaktzeit  $t$  gegeben. Für die noch folgenden Untersuchungen oberflächenmodifizierter Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrate wurde das Parametertripel aus Normalkraft  $F_N = 2.52$  N, Zuggeschwindigkeit  $v = 20$  mm/min und Kontaktzeit  $t = 1$  min gewählt. Die hohen Reibungskoeffizienten  $\mu_d = 1.3$  und  $\mu_s = 2.1$  wurden primär auf van-der-Waals-Adhäsionskräfte in Kombination mit einem Anpassen und Verhaken aufgrund der Elastizität des einen Reibpartners und der nicht vernachlässigbaren Oberflächenrauigkeit des anderen Reibpartners zurückzuführen. Sekundär wurden sterische Kräfte durch oberflächliche Kettenverschlaufung der beiden polymeren Reibpartner in Betracht gezogen.

## 4.2 Stand der Technik

Um den aktuellen Stand der Technik bezüglich des Einsatzes von Schmiermitteln bei Polymerpharmaverpackungen zu dokumentieren, wurde eine umfassende Patent- und Literaturrecherche durchgeführt.

### 4.2.1 Beschichtung mit freien Ölen

Bei der Beschichtung von Einwegspritzen kommen nahezu ausschließlich Siliconöle zum Einsatz. Ursache ist die geringe Toxizität und die gute Biokompatibilität von Siliconölen. Einige Hersteller bieten Silicone medizinischen Grades (*medical grade silicone*) an. Der einfachste Weg zur Auftragung von Siliconölen erfolgt durch Aufspritzen oder Eintauchen in reines Siliconöl, in Siliconölemulsionen oder -lösungen<sup>138</sup>. Es sind spezielle apparative Verfahren zum Applizieren der Öle sowohl auf dem Stempel<sup>139</sup> als auch auf dem Zylinder<sup>140</sup> entwickelt worden. Die Siliconöle werden meist auf die elastomeren Stempeloberflächen aufgetragen. Bei Polyolefinen wie Poly(ethylen) oder Poly(propylen) beobachtet man eine anschließende Erhöhung der Brüchigkeit<sup>138</sup>. Auch das Tauchen des zu beschichtenden Substrates aus natürlichem oder synthetischem Gummi, Poly(ethylen) oder Poly(propylen) in die Lösung einer Polyhydroxyverbindung im betreffenden Öl wie beispielsweise einem Siliconöl, Kohlenwasserstofföl oder Pflanzenöl und anschließende Abkühlung unter die Gelierungstemperatur wird beschrieben. Beim Abkühlen wird dabei durch die Polyhydroxyverbindungen, die Gelierungsmittel darstellen, ein physikalisches Netzwerk ausgebildet, in dem das betreffende Öl gelöst ist<sup>141</sup>.

Eine sogenannte interne Schmierung wird durch Mischen des Elastomeren mit Kohlenwasserstoffölen, das an die Oberfläche des Elastomeren wandert und dort für Schmierung sorgt, erreicht<sup>138</sup>. Ein anderer Weg wird durch längerfristige Exposition des Elastomeren aus natürlichem oder synthetischem Gummi in einer Lösung des Öls, beispielsweise eines Siliconöls, Kohlenwasserstofföls, Pflanzenöls, Fischöls oder Fluorkohlenstofföls, und der damit verbundenen Dispersion des Öls im Elastomeren beschränkt<sup>142</sup>.

Ein wesentliches Problem bei derartigen Beschichtungsprozessen durch Siliconöle ist die Bildung von aggregierten Partikeln aus freiem Siliconöl und dem späteren in wässrigem Medium gelösten Medikament<sup>138,143</sup>, was durch Trübung erkennbar ist. Auch das Ausspülen des auf der Oberfläche nicht fest verankerten Siliconöls in Form von kleinen Tröpfchen, die schließlich in den

Patienten übergehen, ist unerwünscht. In diesem Zusammenhang besteht daher der nach Europäischer Norm<sup>144,145</sup> festgelegte Grenzwert von  $0.25 \text{ mg/cm}^2$  für die Flächendichte an Siliconöl, was in etwa einer Schichtdicke von  $2.5 \mu\text{m}$  entspricht. Die Detektion von Siliconölspure, die bei einer Applikation mitausgespült werden, oder auch des Grades der Siliconisierung erfolgt durch Infrarotspektroskopie<sup>138,146</sup>. Nicht durchgesetzt dagegen hat sich die Detektion von Siliconöl durch Atomabsorptionsspektroskopie<sup>138,147</sup>. Ein praktischer Ausweg aus dieser Problematik ist die Verwendung eines Stempels, der aus einem nahen und einem dem Medikament fernen Elastomeren besteht. Nur letzterer wird hierbei mit einem Siliconöl benetzt<sup>148</sup>. Ein derartige hergestellter Stempel ist jedoch vergleichsweise aufwendig.

#### 4.2.2 Oberflächenmodifizierungsreaktionen

Plasmabehandlung in den verschiedensten Varianten ist ein weiterer Weg zur Präparation von chemisch modifizierten Oberflächen. So kann etwa nach Applikation des Siliconöls auf das Substrat, das aus Poly(ethylen), Poly(propylen), synthetischem oder natürlichem Kautschuk bestehen kann, eine anschließende Behandlung mit einem Luft-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff-, Ammoniak-, Helium-, Neon-, Argon-, Krypton- oder Xenonplasma zu einem vernetzten siliconhaltigen Plasmapolymere erfolgen<sup>149</sup>. Oder die Beschichtung des Elastomeren erfolgt durch den Fluß von gemischtem Stickstoff/Sauerstoff-Plasma über dimere Siloxane und Silazane, wobei sich ebenso ein vernetzter siliconhaltiger Plasmapolymere bildet<sup>150</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Oberflächenmodifizierung besteht darin, die zu modifizierende Oberfläche wie beispielsweise Poly(propylen) mit einem Basischmiermittel, sei es ein Siliconöl, Kohlenwasserstofföl oder Pflanzenöl, zu versehen, das durch Plasmabehandlung oder auch durch chemische Reaktion vernetzt wird. Diese vernetzte Schicht kann anschließend mit einem zweiten freien Schmiermittel, beispielsweise einem Siliconöl, beschichtet werden<sup>151</sup>. Des weiteren kann die Abscheidung eines vernetzten polymeren Films aus dem Plasma eines siliciumhaltigen Monomers wie Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan oder Tetramethylsilan auf die zu modifizierende Oberfläche, z. B. Poly(ethylen) oder Poly(propylen), erfolgen, wobei sich die Beschichtung mit einem freien Siliconöl anschließt<sup>152</sup>.

Unter den chemischen Reaktionen zur Oberflächenmodifizierung von Elastomeren in diesem Einsatzbereich ist auch die Chlorierung in Lösung zu nennen. Dabei wird eine inerte Oberfläche ausgebildet, die gute Reibungseigenschaften besitzen soll<sup>138</sup>.

### 4.2.3 Nichtölige Beschichtungen

Bei den Beschichtungen des elastomeren Stopfens oder des Spritzenzylinders mit einem zweiten nichtölgigen Polymeren, das günstigere Reibungseigenschaften aufweist, handelt es sich meist um Schichten aus Fluorkohlenstoffpolymeren oder Polyolefinen<sup>138</sup>, wobei die eigentliche Beschichtungstechnik in den recherierten Patenten meist nicht genau erläutert wird. So wird das Elastomere, beispielsweise ein Poly(isopren), Poly(butadien), Poly(styrol-*co*-butadien), Poly(ethylen-*co*-propylen) oder Poly(isopren-*co*-isobutylen), oft mit einem Harz aus Poly(tetrafluorethylen), Poly(ethylen-*co*-tetrafluorethylen) oder Poly(ethylen) beschichtet<sup>153</sup>. Auch Beschichtungen des Elastomeren mit Harzen von ultrahohem Molekulargewicht aus Poly(tetrafluorethylen) oder Poly(ethylen-*co*-tetrafluorethylen) sind bekannt<sup>154</sup>. Ebenso wurden z. B. mit Ultramarinblau gefärbte Poly(tetrafluorethylen)-Harzbeschichtungen des Elastomeren, der aus Poly(isopren), Poly(butadien), Poly(styrol-*co*-butadien), Poly(ethylen-*co*-propylen) oder Poly(isopren-*co*-isobutylen) bestehen kann, patentiert<sup>155</sup>. Auch von Beschichtungen des Elastomeren mit in der Hitze schrumpfendem Poly(hexafluorpropen-*co*-tetrafluorethylen) wird berichtet<sup>156</sup>.

### 4.2.4 Verwendung von Spezialmaterialien

Unbeachtet blieb in dieser Aufstellung bisher die Verwendung von reibungsverringernenden Spezialpolymeren, -polymermischungen oder -additiven, die das konventionelle Polyolefin des Spritzenkörpers oder das konventionelle Elastomer des Stempels vollständig ersetzen. So kann als Stempelmaterial auch ein Gummi auf Siliconbasis gewählt werden<sup>157</sup>. Oder der Stempel wird aus einem Gemisch von hydriertem Poly(butadien-*block*-styrol), Poly(propylen), Poly(ethylen-*co*-acrylsäureester) und Silicon hergestellt<sup>158</sup>. Der Spritzenzylinder kann unter anderem aus Poly(propylen-*co*-ethylen) mit gesättigten Fettsäureamiden als Zusatz hergestellt werden<sup>159,160</sup>. Auch halogenhaltige Harze finden als Zylindermaterial Verwendung<sup>161</sup>.

### 4.2.5 Zusammenfassung

Es zeigte sich, daß die biokompatiblen Siliconöle, insbesondere in freier Form aber auch als Bestandteil von Oberflächenmodifizierungsreaktionen unter Anwendung von Plasmaverfahren, das dominante Schmiermittel bei Polymerpharmaverpackungen darstellen. Die folgenden Modifizierungsansätze (Kap. 4.3, Kap. 4.4) werden daher auf dem in irgendeiner Form oberflächenverankerten Standardsiliconöl Poly(dimethylsiloxan) basieren. Die Wahl von

Poly(dimethylsiloxan) mit seiner geringen Oberflächenenergie erfolgt dabei insbesondere aufgrund leichter Verarbeitbarkeit und geringer Kosten im Vergleich zu anderen Materialien von geringer Oberflächenenergie wie beispielsweise Poly(tetrafluorethylen) (Kap. 4.1.3).

## 4.3 Interdiffusion von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan)

### 4.3.1 Einführung

Beim ersten Ansatz zur Oberflächenmodifizierung von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) wird einem eigenständig entwickelten Konzept nachgegangen, das nicht auf den Ergebnissen der vorausgegangenen Patent- und Literaturrecherche bezüglich des Einsatzes von Schmiermitteln bei Polymerpharmaverpackungen basiert. Ziel dieses Ansatzes ist es, Poly(dimethylsiloxan) auf der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche terminal zu verankern. In der Literatur wurden bereits einige Beispiele beschrieben, bei denen Poly(dimethylsiloxan) auf Modelloberflächen unter Verbesserung der Reibungseigenschaften terminal verankert wurde.

Die Präparation von an Siliciumoxid einseitig terminal gebundenem Poly(dimethylsiloxan) erfolgt dabei im wesentlichen nach zwei Methoden<sup>162</sup>. Entweder wird nach Silylierung der Siliciumoxidoberfläche mit einem Vinylsilan ein hydridoterminiertes Poly(dimethylsiloxan) unter Hydrosilylierung immobilisiert<sup>163</sup>. Umgekehrt kann nach Silylierung der Siliciumoxidoberfläche mit einem Hydridosilan auch ein vinylterminiertes Poly(dimethylsiloxan) verankert werden<sup>164</sup>. Oder ein monohydroxyterminiertes Poly(dimethylsiloxan) wird unter thermischer forcierter Kondensation direkt auf Siliciumoxid immobilisiert<sup>165</sup>. Wird ein dihydroxyterminiertes Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid gebunden, entstehen neben einseitig verankerten Strukturen auch beidseitig verankerte Schlaufen<sup>166,167</sup>. Diese Schlaufenbildung kann umgangen werden, indem das Siliciumoxid zunächst mit Pentanol partiell verethert wird. Bei der anschließenden Immobilisierung von dihydroxyterminiertem Poly(dimethylsiloxan) sollen nur einseitig verankerte Strukturen entstehen<sup>168</sup>. In diesem Zusammenhang wurde von reibungsverbessernden Eigenschaften des auf der Siliciumoxidoberfläche terminal gebundenen Poly(dimethylsiloxan) mit Poly(dimethylsiloxan)-Gummi als Reibpartner berichtet<sup>163</sup>.

Zur Präparation von auf einer Poly(styrol)-Oberfläche einseitig terminal verankertem Poly(dimethylsiloxan) wurde ein Verfahren unter Interdiffusion von Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) beschrieben. Auch hier wurde von reibungsverbessernden Eigenschaften der Poly(dimethylsiloxan)-Bojenblöcke auf der Poly(styrol)-Oberfläche mit Poly(dimethylsiloxan)-Gummi als Reibpartner berichtet<sup>15,16</sup>. Auch sei erwähnt, daß Poly(dimethylsiloxan)-Bojenblöcke im

Sinne einer Langmuir-Amphiphiles auf Flüssigkeitsoberflächen bekannt sind. So wurde z. B. von Untersuchungen zum Verhalten von Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) auf Benzoesäureethylester<sup>169</sup> oder Phthalsäuredioctylester<sup>170</sup> berichtet.

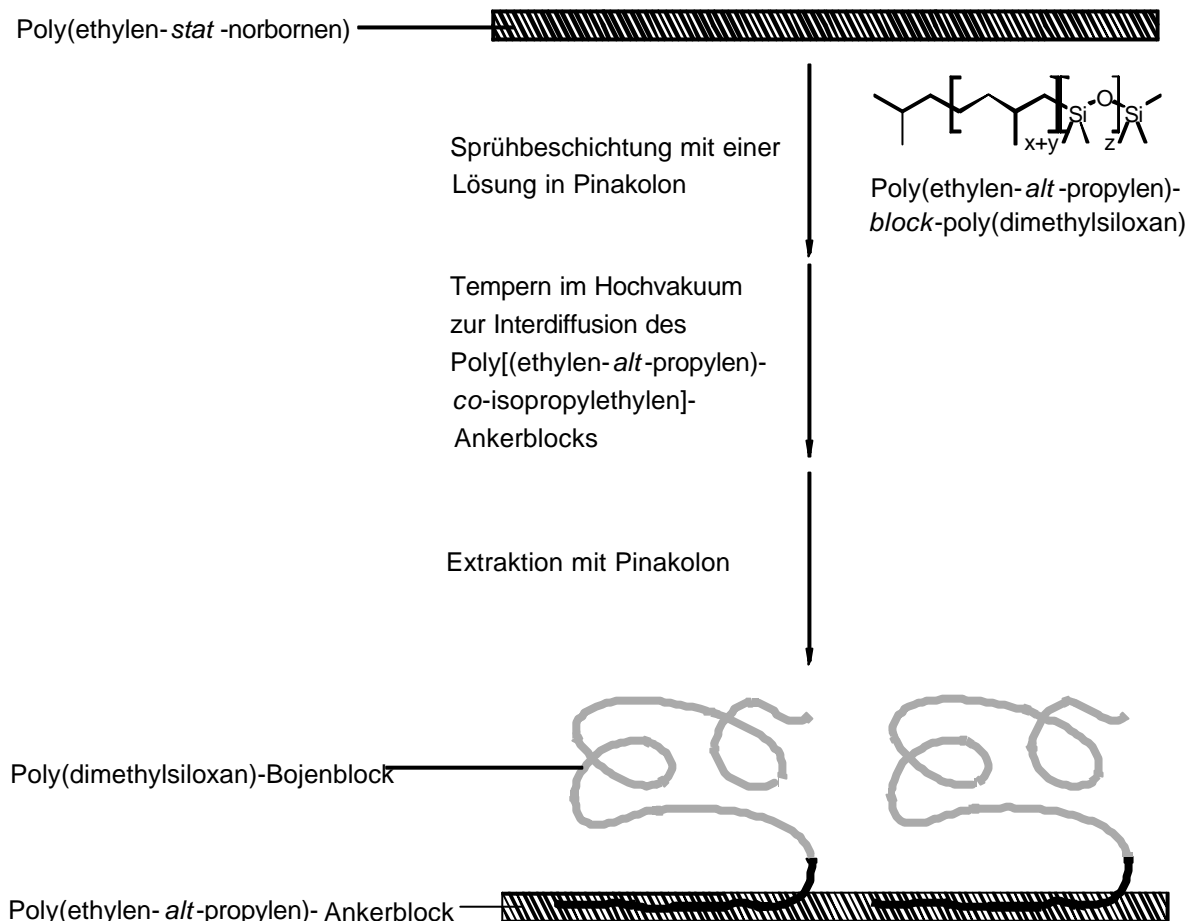


Abb. 99. Konzept zur Verankerung von Poly(dimethylsiloxan) auf der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche. Die Verankerung erfolgt durch thermische Interdiffusion des Poly(ethylen-*alt*-propylen), eines chemisch ähnlichen, ebenso gesättigten, rein aliphatischen Polyolefins, das einen Diblockcopolymer mit Poly(dimethylsiloxan) bildet.

Da Poly(ethylen-*stat*-norbornen) keine Oberflächenfunktionalitäten besitzt, soll mit dem Hintergrund des oben geschilderten Wissens nun dessen Oberfläche durch ein *ex-situ* anionisch polymerisiertes Diblockcopolymer beschichtet werden. Dabei soll ein dem Substrat chemisch möglichst ähnlicher Ankerblock nach Interdiffusion in die Substratoberfläche durch Tempern den Bojenblock, das Schmiermittel Poly(dimethylsiloxan), immobilisieren. Um thermischen Abbau durch Oxidation zu vermeiden, erfolgt dies im Hochvakuum. Die Wahl des Ankerblockes als mit dem Substratmaterial Poly(ethylen-*stat*-norbornen) identisch ist nicht möglich, da Poly(ethylen-*stat*-norbornen) nicht anionisch polymerisierbar ist<sup>85</sup>. Vorgeschlagen wird daher als Ankerblock das

---

chemisch ähnliche Poly(ethylen-*alt*-propylen), das wie das Substratmaterial ein gesättigtes, rein aliphatisches Polyolefin ist. Zur anfänglichen Beschichtung des Substrates durch Aufsprühen des Diblockcopolymeren als auch für das abschließende Herunterextrahieren von unverankertem Diblockcopolymeren muß ein Lösungsmittel für Poly(propylen-*alt*-ethylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) gefunden werden, das gleichzeitig ein Nichtlösungsmittel für das Substrat Poly(ethylen-*stat*-norbornen) darstellt. Pinakolon (2,2-Dimethyl-3-butanon) erfüllt diese Anforderungen. Abb. 99 verdeutlicht das Konzept.

### 4.3.2 Synthese von Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) und Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan)

Zur Synthese des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) mußten sowohl dessen zahlengemittelttes Molekulargewicht  $M_{n,PEP-PDMS}$  als auch der Massenbruch  $W_{EP}$ , also der Quotient aus zahlengemitteltem Molekulargewicht  $M_{n,PEP}$  des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-Ankerblocks und  $M_{n,PEP-PDMS}$ , festgelegt werden:

$$W_{EP} = \frac{M_{n,PEP}}{M_{n,PEP-PDMS}}, \quad (Gl. 117)$$

Bei dem literaturbekannten Beispiel zur Interdiffusion von Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) in die Oberfläche eines Poly(styrol)-Substrates wurde der Massenbruch des Ankerblockes an der Gesamtmasse bei etwa 40 % und das zahlengemittelte Molekulargewicht des Diblockcopolymeren bei 89 000 g/mol gewählt<sup>15,16</sup>. Andererseits ist aus dem vergleichbaren Zusammenhang der Physisorption von amphiphilen Diblockcopolymeren an polare Oberflächen bekannt, daß nur dann eine maximale Schichtdicke erreicht wird, wenn der Massenbruch des polaren Ankerblockes etwa 10 bis 30 % beträgt und das zahlengemittelte Molekulargewicht des Diblockcopolymeren möglichst hoch ist (Kap. 3.1.1). Ziel war es somit, ein Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) von vergleichbarem Massenbruch  $W_{EP}$  im Bereich von etwa 10 bis 40 % und von möglichst hohem Molekulargewicht  $M_{n,PEP-PDMS}$  zu synthetisieren.

Die Synthese von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) erfolgte durch anionische Blockcopolymerisation zum Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) und anschließende Hydrierung (Abb. 100). Die Synthese von Polyolefin-Polysiloxan-Blockcopolymeren durch anionische Polymerisation wurde beispielsweise für Poly(butadien)-*block*-poly(diethylsiloxan)<sup>171</sup> aber auch für das zu synthetisierende Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan)<sup>172</sup> bereits beschrieben. Der im folgenden beschriebene Syntheseweg ähnelt den beiden genannten Synthesewegen. Zunächst wurde durch *sec*-Butyllithium die Polymerisation von Isopren in Cyclohexan gestartet. Dabei entstanden im wesentlichen konfigurationsisomere *cis*-1,4- und *trans*-1,4-Wiederholungseinheiten, worauf im folgenden noch weiter eingegangen wird. Das lebende Poly(isoprenyl)lithium wurde nun genutzt, um den zweiten Block durch Zugabe von Hexamethylcyclotrisiloxan in einem Cyclohexan/THF-Gemisch aufwachsen zu lassen. Der

Polymerisationsabbruch des lebenden Lithiumsilanolates erfolgte schließlich durch Umsatz mit Trimethylchlorsilan (Abb. 100).

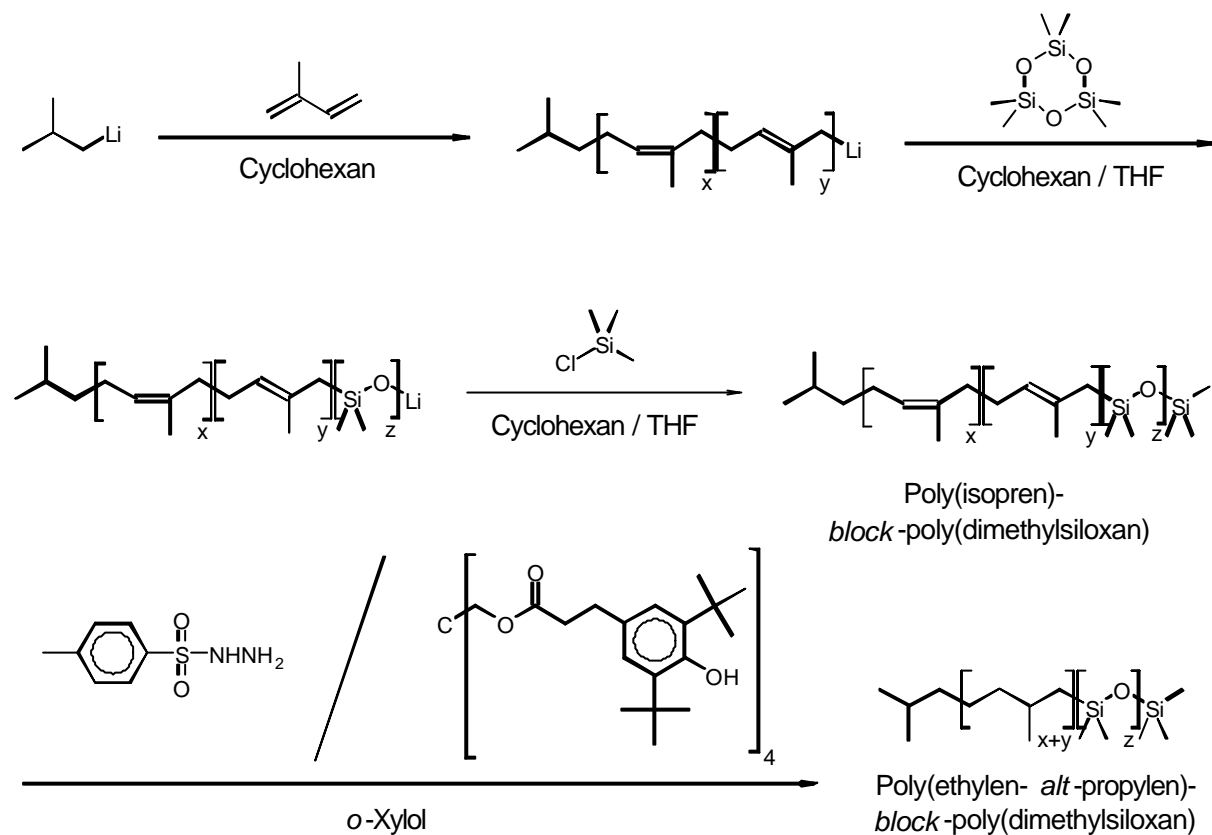


Abb. 100. Anionische Synthese von Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) und Hydrierung zum Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan).

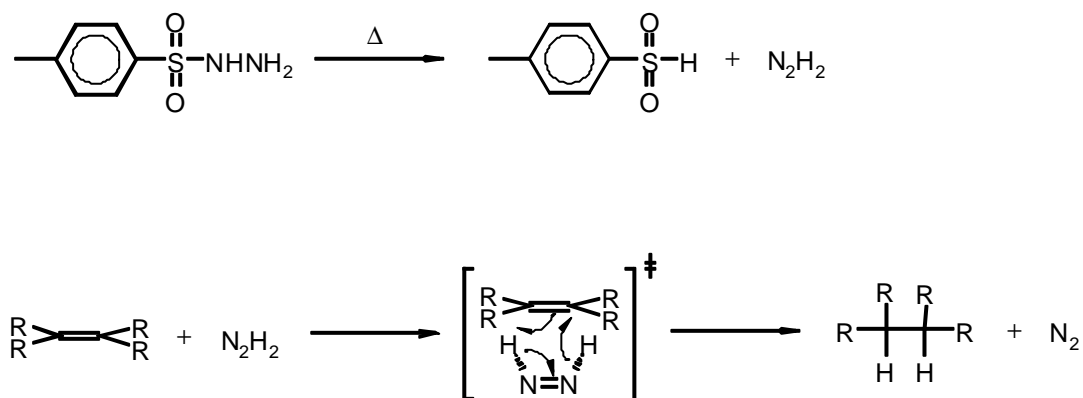


Abb. 101. Mechanismus der Hydrierung durch *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid.

Die Hydrierung von Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) zu Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) wurde in der Literatur bereits beschrieben. Dabei erfolgte die Hydrierung in einem Autoklaven mit Wasserstoffgas in Gegenwart eines Palladium/Calciumcarbonat-Katalysators<sup>172</sup>. Zur Hydrierung von Poly(isopren) wurde jedoch bereits eine Synthese beschrieben,

bei der die Verwendung eines Autoklaven gänzlich vermieden werden kann. Bei diesem Ansatz erfolgt die Hydrierung in aromatischen Lösungsmitteln mit Hilfe von *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid, das in der Hitze in *p*-Toluolsulfinsäure und Diimid, auch Diazen genannt, zerfällt. Eine Doppelbindung wird in Gegenwart von Diimid *in-situ* glatt hydriert, wobei Stickstoff als Nebenprodukt entsteht<sup>173,174,175</sup> (Abb. 101).

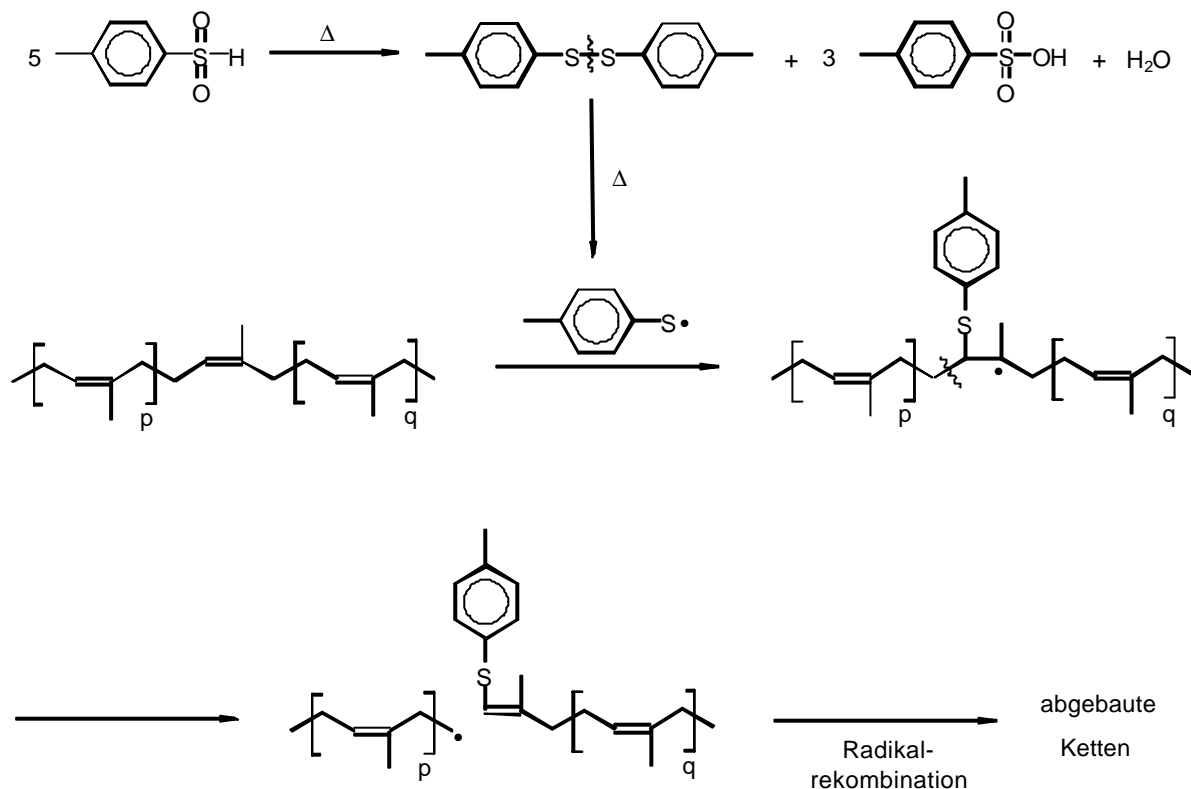


Abb. 102. Möglicher Mechanismus des Kettenabbaus durch *p*-Toluolsulfinsäure.

Als Nachteil dieses Prozesses wurde jedoch von Kettenabbau berichtet<sup>174</sup>. Dabei wurden sowohl ionische als auch radikalische Prozesse postuliert. Beim ionischen Prozeß wird der Kettenabbau auf Folgeprozesse nach der Protonierung einer Doppelbindung durch *p*-Toluolsulfinsäure zurückgeführt. Die Zugabe der Base Tri-*n*-propylamin zum Reaktionsgemisch soll die Nebenreaktion vermeiden<sup>176</sup>. Beim im allgemeinen anerkannten radikalischen Prozeß jedoch ist ein *p*-Toluolsulfidradikal die reaktive Spezies, die sich an die Doppelbindung addiert und in Folgeprozessen zu einem Kettenabbau führen kann. Dieses *p*-Toluolsulfidradikal entsteht durch homolytische Spaltung der  $\sigma$ -Disulfidbindung im Bis(*p*-toluyl)disulfid. Letzteres ist aus der Disproportionierung der *p*-Toluolsulfinsäure in Bis(*p*-toluyl)disulfid, *p*-Toluolsulfonsäure und Wasser hervorgegangen (Abb. 102). Es wurde gezeigt, daß die Zugabe des Radikalfängers Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) den Kettenabbau

erfolgreich unterdrücken kann<sup>177,178,179</sup>. Aus diesem Grunde wurde auch die Hydrierung des Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) durch *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in *o*-Xylol in Gegenwart von Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) durchgeführt (Abb. 100). Dabei wurden literaturbekannte Konzentrationen angesetzt, insbesondere ein fünffacher molarer Überschuß an *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid gegenüber der Doppelbindung<sup>177,178</sup>.

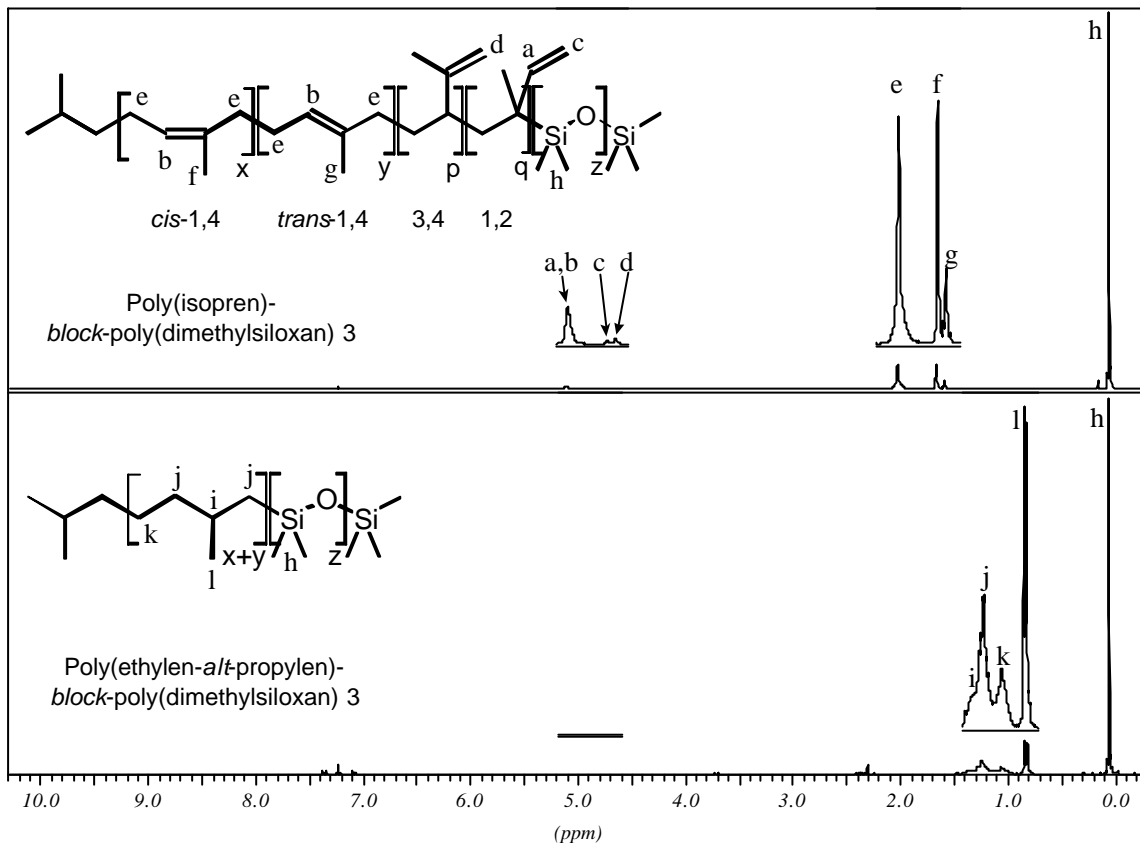


Abb. 103. Typische <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vor und nach der Hydrierung. Normierung auf die Intensität der Protonen h.

Eine qualitative Charakterisierung der synthetisierten Diblockcopolymeren anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigt Abb. 103. Sowohl für Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) als auch für Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) ließen sich die wesentlichen Resonanzen anhand der Literatur<sup>83,84,175</sup> zuordnen. Für das Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) ließen sich sogar alle Konfigurationsisomere des Poly(isopren)-Blocks, d. h. im wesentlichen *cis*-1,4- und *trans*-1,4- sowie eine geringe Menge an 3,4- und 1,2-Isoprenwiederholungseinheiten, unterscheiden. Deutlich zu erkennen ist das quantitative Verschwinden der Resonanzen von ungesättigten Methin- und Methylenprotonen sowie die

allgemeine Hochfeldverschiebung der gesättigten Methylen- und Methylprotonen nach erfolgreicher Hydrierung. Weitere qualitative Charakterisierung durch IR-Spektroskopie (Abb. 104) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Spektren der Diblockcopolymeren vor bzw. nach der Hydrierung mit den Spektren der Homopolymere. Die quantitative Hydrierung ist insbesondere gut am Verschwinden der Valenzschwingungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen zu erkennen. Die Bandenzuweisung selbst erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

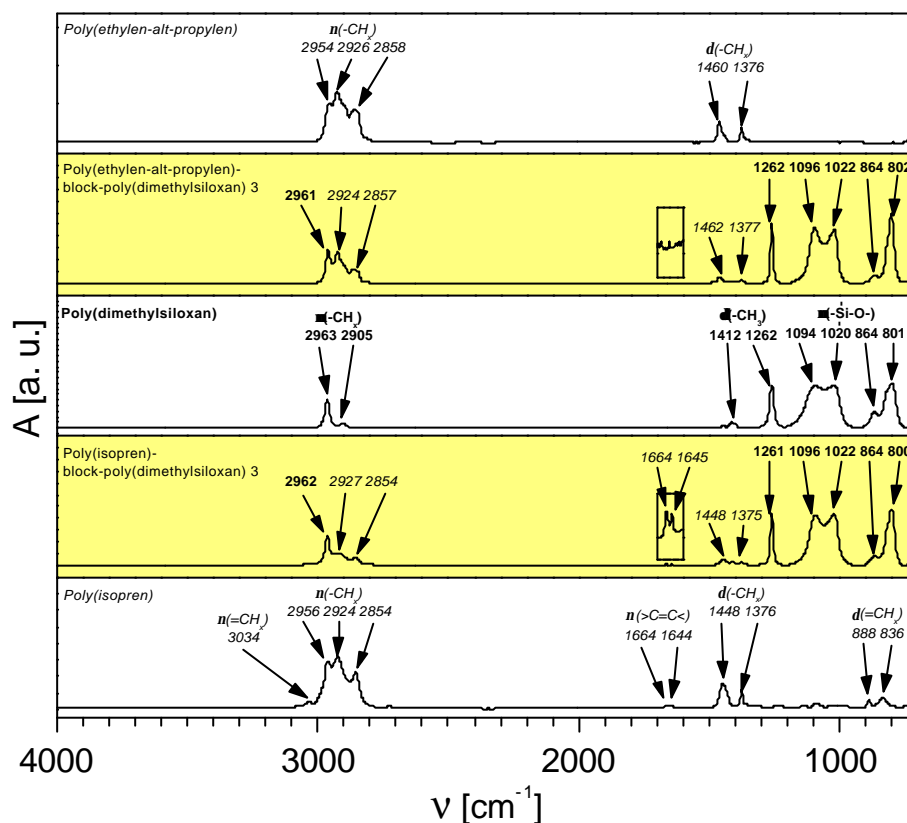


Abb. 104. Typische IR-Spektren der Blockcopolymeren vor und nach der Hydrierung. Normierung auf die Intensität der Silicium-Sauerstoff-Valenzschwingungen bei 1096 und 1022 cm<sup>-1</sup>. Gegenübergestellt sind die Spektren der Homopolymere.

Im folgenden wird die quantitative Charakterisierung der synthetisierten Blockcopolymeren beschrieben. Es gab drei Ansätze zur Synthese des Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan). Die Zielgrößen jedes Ansatzes, also das zahlengemittelte Molekulargewicht  $M_{n,PIP-PDMS}$  sowie der Massenbruch  $W_{IP}$  als Quotient aus zahlengemitteltem Molekulargewicht  $M_{n,PIP}$  des Poly(isopren)-Blocks und  $M_{n,PIP-PDMS}$

$$W_{IP} = \frac{M_{n,PIP}}{M_{n,PIP-PDMS}}, \quad (Gl. 118)$$

sind in Tab. 7 gegeben. Aufgrund der nur geringfügig höheren Molmasse  $M_{EP}$  der Ethylen-*alt*-propylenwiederholungseinheit im Vergleich zur Molmasse  $M_{IP}$  einer Isoprenwiederholungseinheit ist die eigentlich Zielgröße, d. h. der Massenbruch  $W_{EP}$  nach der Hydrierung, nahezu identisch mit dem Massenbruch  $W_{IP}$  vor der Hydrierung. Nach den Regeln der anionischen Blockcopolymersynthese ließen sich nun  $M_{n,PIP}$  bzw. das zahlengemittelten Molekulargewicht  $M_{n,PDMS}$  des Poly(dimethylsiloxan)-Blocks unabhängig voneinander durch das Verhältnis der Masse an Isopren  $m_{IP}$  bzw. der Masse an Dimethylsiloxan  $m_{DMS}$  und der Stoffmenge an Initiator  $n_I$  einstellen:

$$M_{n,PIP} = \frac{m_{IP}}{n_I} \quad \text{bzw.} \quad M_{n,PDMS} = \frac{m_{DMS}}{n_I}. \quad (\text{Gl. 119})$$

Es sei angemerkt, daß im folgenden zur Vereinfachung generell mit der hypothetischen Einheit Dimethylsiloxan statt des Moleküls Hexamethylcyclotrisiloxan gearbeitet wird.

Ansatz			GPC							MO	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie					
			Poly(isopren)/THF				Poly(dimethylsiloxan)/Toluol				$M_{n,PIP-PDMS}$ [g/mol]	$X_{IP}$ [%]	$W_{IP}$ [%]	$x_{cis-1,4}$ [%]	$x_{trans-1,4}$ [%]	$x_{3,4}$ [%]
#	$M_{n,PIP-PDMS}$ [g/mol]	$W_{IP}$ [%]	$M_{n,PIP}$ [g/mol]	$D_{PIP}$	$M_{n,PIP-PDMS}$ [g/mol]	$D_{PIP-PDMS}$	$W_{IP}$ [%]	$M_{n,PIP-PDMS}$ [g/mol]	$D_{PIP-PDMS}$ [g/mol]	$M_{n,PIP-PDMS}$ [g/mol]						
1	20 000	10.0	2400	1.08	14 300	1.04	16.8	12 500	1.06	9 650	15.1	14.0	67.1	27.6	2.9	2.4
2	20 000	0.20	4800	1.05	15 700	1.04	30.5	14 100	1.06	12 200	28.8	27.1	66.7	27.0	2.9	3.4
3	40 000	0.25	-	-	23 200	1.08	-	25 300	1.17	24 000	36.1	34.2	64.8	28.5	3.8	2.9

Tab. 7. Molekulargewichte und Zusammensetzungen der verschiedenen Ansätze an Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan).

In Tab. 7 sind die quantitativen Ergebnisse bezüglich der Molekulargewichte und der Zusammensetzungen der verschiedenen Ansätze an Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) zusammengefaßt. Zwar ist bekannt, daß die durch GPC-Messungen für Blockcopolymere bestimmten Molekulargewichte oft nicht den wahren Sachverhalt widerspiegeln<sup>97</sup>, jedoch wurde hier gezeigt, daß die Molekulargewichtsbestimmung durch GPC für Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) anwendbar ist. Denn die GPC-Messungen zeigten, daß unabhängig von der Verwendung einer Poly(isopren)/THF- oder einer Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve im wesentlichen die gleichen zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PIP-PDMS}$  und Polydispersitäten  $D_{PIP-PDMS}$  bestimmt wurden. Die zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PIP-PDMS}$  wurden auch durch MO, eine Absolutmethode zur Molekulargewichtsbestimmung, bestätigt. Des weiteren wurde mit Hilfe der zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PIP}$  und  $M_{n,PIP-PDMS}$  aus GPC-Messungen gegen

eine Poly(isopren)/THF-Eichkurve ein experimenteller Massenbruch  $W_{IP}$  bestimmt. Es sei angemerkt, daß sowohl die Polydispersitäten  $D_{PIP}$  des Poly(isopren)-Blocks als auch die Polydispersitäten  $D_{PIP-PDMS}$  des Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) allesamt unter 1.1 lagen, wie es von der anionischen Polymerisation bekannt<sup>180</sup> ist.

Durch <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse (Tab. 7) konnte der Molenbruch an Isoprenwiederholungseinheiten  $X_{IP}$  ermittelt werden, da alle Isoprenprotonen von den Dimethylsiloxanprotonen trennbar waren:

$$X_{IP} = \frac{(a+b+c+d+e+f+g)/8}{(a+b+c+d+e+f+g)/8+h/6}, \quad (Gl. 120)$$

wobei a, b, c, d, e, f, g und h den integralen Protonenintensitäten aus Abb. 103 entsprechen. Mit diesen Werten konnte erneut der Massenbruch an Isoprenwiederholungseinheiten  $W_{IP}$  bestimmt werden:

$$W_{IP} = \frac{(a+b+c+d+e+f+g)/8 \cdot M_{IP}}{(a+b+c+d+e+f+g)/8 \cdot M_{IP} + h/6 \cdot M_{DMS}}, \quad (Gl. 121)$$

wobei  $M_{IP} = 68.12$  g/mol bzw.  $M_{DMS} = 74.16$  g/mol die Molmassen einer Isopren- bzw. einer Dimethylsiloxanwiederholungseinheit darstellen. Es zeigte sich, daß die durch GPC und durch <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse bestimmten Massenbrüche  $W_{IP}$  gut übereinstimmen.

Ein Vergleich der durch GPC und MO bestimmten Molekulargewichte  $M_{n,PIP-PDMS}$  sowie der durch GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse bestimmten Massenbrüche  $W_{IP}$  mit den entsprechenden Zielgrößen des Ansatzes zeigt, daß die beabsichtigten Molekulargewichte  $M_{n,PIP-PDMS}$  nicht ganz erreicht wurden und die beabsichtigten Massenbrüche  $W_{IP}$  höher ausfielen (Tab. 7). Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß zwar die gewollten Molekulargewichte  $M_{n,PIP}$  erzielt wurden, jedoch die Molekulargewichte  $M_{n,PDMS}$  offenbar kleiner als gewollt ausfielen, was die Massenbrüche  $W_{IP}$  erhöhte. Dies ist auf die bei der anionischen Blockcopolymersynthese oft beobachteten Einschränkung zurückzuführen, daß ein geringer Teil des bereits fertig synthetisierten lebenden ersten Blockes, hier des Poly(isoprenyl)lithiums, noch vor Zugabe des zweiten Monomeren stirbt.

Wie bereits weiter oben angedeutet, entstanden bei der anionischen Synthese konfigurationsisomere *cis*-1,4-, *trans*-1,4- und 3,4- und 1,2-Isoprenwiederholungseinheiten. Durch

<sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse (Tab. 7) konnten die Molenbrüche  $x_{\text{cis-1,4}}$ ,  $x_{\text{trans-1,4}}$ ,  $x_{3,4}$  und  $x_{1,2}$  der verschiedenen Konfigurationsisomere bezüglich aller Isoprenwiederholungseinheiten ermittelt werden. In Abb. 103 erkennt man, daß die Integrale (a+b), c, d, f und g trennbar sind. Damit ergab sich:

$$x_{\text{cis-1,4}} = \frac{f}{f+g} \cdot \frac{(a+b) - c/2}{(a+b) + d/2} \quad (\text{Gl. 122})$$

$$x_{\text{trans-1,4}} = \frac{g}{f+g} \cdot \frac{(a+b) - c/2}{(a+b) + d/2} \quad (\text{Gl. 123})$$

$$x_{3,4} = \frac{d/2}{(a+b) + d/2} \quad (\text{Gl. 124})$$

$$x_{1,2} = \frac{c/2}{(a+b) + d/2} \quad (\text{Gl. 125})$$

Es zeigte sich, daß die *cis*-1,4- und *trans*-1,4-Isomere mit Molenbrüchen von  $x_{\text{cis-1,4}} = 66 \%$ , und von  $x_{\text{trans-1,4}} = 28 \%$ , d. h. mit zusammen mehr als 90 %, den weitaus größten Anteil darstellten. Vernachlässigbar geringe Anteile der 3,4- und 1,2-Isomeren lagen mit  $x_{3,4} = 3 \%$  und mit  $x_{1,2} = 3 \%$  vor. Dies ist konsistent mit literaturbekanntem<sup>181</sup> Ergebnissen der Polymerisation von Isopren in unpolaren Lösungsmitteln durch Lithiumalkylate.

Ansatz #	GPC				MO	<sup>1</sup> H-NMR- spektroskopie	
	Poly(isopren)/THF		Poly(dimethylsiloxan)/Toluol				
	$M_{n,PEP-PDMS}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$D_{PEP-PDMS}$	$M_{n,PEP-PDMS}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$D_{PEP-PDMS}$	$M_{n,PEP-PDMS}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$X_{EP}$ [%]	$W_{EP}$ [%]
1	7200	1.40	8300	1.37	-	18.2	17.4
2	12800	1.13	11500	1.21	16400	32.8	31.6
3	23300	1.16	21700	1.36	24400	43.2	41.8

Tab. 8. Molekulargewichte und Zusammensetzungen der verschiedenen Ansätze an Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan).

Tab. 8 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Molekulargewichte und die Zusammensetzungen der verschiedenen Ansätze an Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan). Erneut zeigten die GPC-Messungen, daß unabhängig von der Verwendung einer Poly(isopren)/THF- oder einer Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve im wesentlichen die gleichen zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PEP-PDMS}$  und Polydispersitäten  $D_{PEP-PDMS}$  bestimmt

wurden. Die zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_{n,PEP-PDMS}$  wurden erneut durch MO bestätigt. Somit ist die Molekulargewichtsbestimmung durch GPC auch auf Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) anwendbar.

Mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse (Tab. 8) konnte der Molenbruch  $X_{EP}$  an Ethylen-*alt*-propylenwiederholungseinheiten ermittelt werden, da alle Ethylen-*alt*-propylenprotonen und alle Dimethylsiloxanprotonen trennbar waren:

$$X_{EP} = \frac{(i + j + k + 1)/10}{(i + j + k + 1)/10 + h/6}, \quad (\text{Gl. 126})$$

wobei  $i$ ,  $j$ ,  $k$ ,  $l$  und  $h$  den integralen Protonenintensitäten aus Abb. 103 entsprechen. Ebenso konnte auch der Massenbruch  $W_{EP}$  an Ethylen-*alt*-propylenwiederholungseinheiten bestimmt werden:

$$W_{EP} = \frac{(i + j + k + 1)/10 \cdot M_{EP}}{(i + j + k + 1)/10 \cdot M_{EP} + h/6 \cdot M_{DMS}}. \quad (\text{Gl. 127})$$

Hierbei repräsentieren  $M_{EP} = 70.13 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_{DMS} = 74.16 \text{ g/mol}$  die Molmassen einer Ethylen-*alt*-propylen- bzw. einer Dimethylsiloxanwiederholungseinheit.

Eine Gegenüberstellung mit Tab. 7 zeigt, daß die Molekulargewichte  $M_{n,PEP-PDMS}$  und Polydispersitäten  $D_{PEP-PDMS}$ , verglichen mit  $M_{n,PIP-PDMS}$  bzw.  $D_{PIP-PDMS}$ , bei nahezu unveränderten Molenbrüchen  $X_{EP}$ , verglichen mit  $X_{IP}$ , im wesentlichen erhalten geblieben sind. Aufgrund der nur geringfügig höheren Molmasse  $M_{EP}$  im Vergleich zu  $M_{IP}$  wäre ohnehin eine nicht meßbare Molekulargewichtszunahme für  $M_{n,PEP-PDMS}$  im Vergleich zu  $M_{n,PIP-PDMS}$  zu erwarten gewesen. Damit wurde nachgewiesen, daß ein potentiell möglicher Kettenabbau innerhalb des Poly(isopren)-Blockes während der Hydrierung des Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) erfolgreich unterdrückt werden kann.

Abb. 105 schließlich dokumentiert graphisch anhand der GPC-Molekulargewichtsverteilungen für Ansatz 3 die wesentlichen oben geschilderten Zusammenhänge. Eine Auswertung sowohl durch die Poly(isopren)/THF- als auch durch die Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve liefert vergleichbare Molekulargewichte und Polydispersitäten. Dies gilt sowohl für Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) als auch für Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan). Während der Hydrierung bleiben

Molekulargewicht  $M_{n,PEP-PDMS}$  bzw. Polydispersität  $D_{PEP-PDMS}$  im Vergleich zu  $M_{n,PIP-PDMS}$  bzw.  $D_{PIP-PDMS}$  im wesentlichen unverändert.

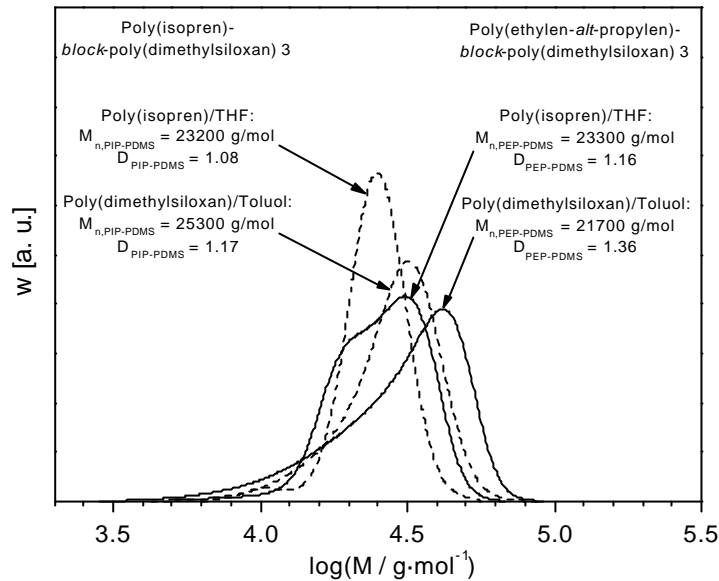


Abb. 105. Typische GPC-Molekulargewichtsverteilungen vor und nach der Hydrierung. Auswertung sowohl durch eine Poly(isopren)/THF-Eichkurve als auch durch eine Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve. Normierung auf identische Flächen.

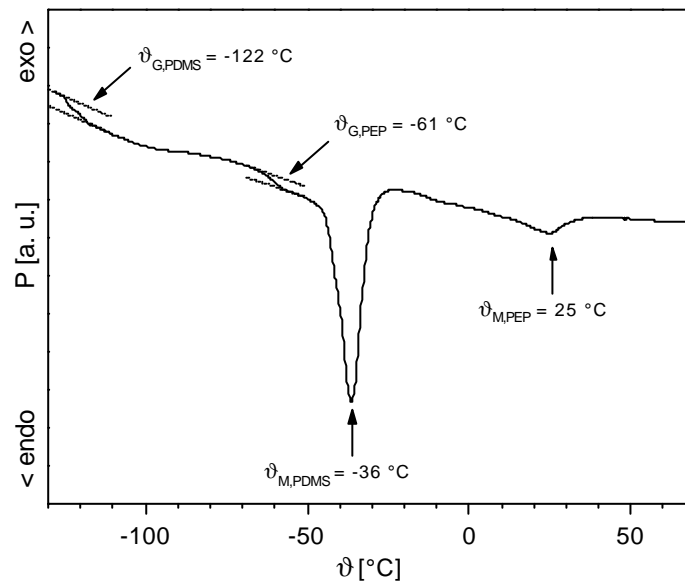


Abb. 106. DSC-Heizkurve von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) 3 aufgenommen mit einer Heizrate von 10 °C/min.

Abb. 106 zeigt die DSC-Heizkurve für Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) 3. Man erkennt deutlich die Glasübergangstemperatur  $\vartheta_{G,PDMS} = -122$  °C und die Schmelztemperatur  $\vartheta_{M,PDMS} = -36$  °C des Poly(dimethylsiloxan)-Blocks. Diese Werte sind in guter

Übereinstimmung mit den für das Homopolymer literaturbekannten Werten<sup>85</sup> von  $\vartheta_{G,PDMS} = -127$  °C und  $\vartheta_{M,PDMS} = -40$  °C. Auch für den Poly(ethylen-*alt*-propylen)-Block lassen sich eine Glasktemperatur von  $\vartheta_{G,PEP} = -61$  °C und eine Schmelztemperatur von  $\vartheta_{M,PEP} = 25$  °C bestimmen. Der Wert für die Glasktemperatur ist dabei in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert<sup>181</sup> für Poly(ethylen-*alt*-propylen) von  $\vartheta_{G,PEP} = -62$  °C. Der Literaturwert<sup>182</sup> der Schmelztemperatur liegt für konfigurationsisomerreines Poly(ethylen-*alt*-propylen) bei  $\vartheta_{M,PEP} = 55$  °C. Die Schmelzpunkterniedrigung im gegebenen Fall ist auf das Vorhandensein von geringen Mengen an hydrierten 3,4- und 1,2-Isoprenwiederholungseinheiten zurückzuführen.

Die erhaltenen Blockcopolymeren aus den Ansätzen 1, 2 und 3 erfüllten den Zielbereich für den Massenbruch  $W_{EP}$ . Aufgrund seines hohen zahlengemittelten Molekulargewichtes von  $M_{n,PEP-PDMS} = 23\,100$  g/mol (Mittel aus GPC- und MO-Messungen) wurde Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) 3 in den folgenden Untersuchungen zur Interdiffusion weiterverwendet. Aus dessen Massenbruch  $W_{EP} = 41.8$  % ergaben sich die zahlengemittelten Molekulargewichte des Poly(ethylen-*alt*-propylen) als  $M_{n,PEP} = 9\,700$  g/mol und des Poly(dimethylsiloxan) als  $M_{n,PDMS} = 13\,400$  g/mol.

### 4.3.3 Thermische Interdiffusion

Die Parameter, Temperatur  $\vartheta$  und Temperzeit  $t$ , zur erfolgreichen thermischen Interdiffusion von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-Ankerblöcken in die Oberfläche eines Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrates waren nicht bekannt. Daher sollten zunächst die Werte für die Temperatur und die Temperzeit, die bei vergleichbaren Literaturbeispielen zur erfolgreichen Interdiffusion erforderlichen sind, zusammengestellt werden.

Ein derartiger Ansatz, bei dem ein Diblockcopolymer durch Interdiffusion des Ankerblockes in die Oberfläche des Substratmaterials immobilisiert wird, wurde bisher nur für Systeme gezeigt, bei denen Ankerblock und Substratmaterial identisch sind. So wurde beispielsweise die Interdiffusion zwischen einem Poly(styrol)-Substrat und den Poly(styrol)-Ankerblöcken des Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan)<sup>15,16</sup> bzw. des Poly(styrol)-*block*-poly(isopren)<sup>17,18</sup> beschrieben. Die zahlengemittelten Molekulargewichte des Poly(styrol)-Substrates lagen in beiden Beispielen bei etwa 160 000 g/mol<sup>15,16,17,18</sup>. Für den Poly(styrol)-Ankerblock lagen die zahlengemittelten Molekulargewichte bei etwa 35 000 g/mol<sup>15,16</sup> bzw. bei 60 000 g/mol<sup>17,18</sup>. Die Glasstemperatur von Poly(styrol) liegt bei  $\vartheta_{G,PS} = 100 \text{ °C}$ <sup>85</sup>. In den beschriebenen Beispielen wurde für eine Temperzeit von 1 h auf eine Temperatur von  $170 \text{ °C} = \vartheta_{G,PS} + 70 \text{ °C}$ <sup>15,16</sup> bzw. für 2 h auf  $120 \text{ °C} = \vartheta_{G,PS} + 20 \text{ °C}$ <sup>17</sup> erhitzt.

Die Interdiffusion zwischen zwei Schichten ein und desselben Polymers wurde bereits durch Neutronenreflektometrie nachgewiesen, z. B. für zwei Schichten aus protoniertem und deuteriertem Poly(methylmethacrylat)<sup>183</sup>. Das zahlengemittelte Molekulargewicht der beiden Proben betrug dabei jeweils etwa 140 000 g/mol. Die Glasstemperatur von Poly(methylmethacrylat) liegt bei  $\vartheta_{G,PMMA} = 105 \text{ °C}$ <sup>85</sup>. Es wurde nach Erhitzen auf eine Temperatur von  $150 \text{ °C} = \vartheta_{G,PMMA} + 45 \text{ °C}$  für eine Zeit von 3 h eine Dicke der Interphase von etwa 100 Å bestimmt.

Will man die Interdiffusion zwischen zwei verschiedenen Polymeren beobachten, so wird man zunächst an den bekannten Sachverhalt erinnert, daß die meisten binären Polymergemische inkompatibel sind und zum Entmischen neigen. Wenn überhaupt besteht nur in einem begrenzten Bereich an Massenbrüchen und Temperaturen Kompatibilität<sup>180</sup>. Trotzdem wurde auch von der Interdiffusion zwischen zwei Schichten aus gänzlich inkompatiblen Polymeren, beispielsweise zwischen Poly(styrol) und Poly(methylmethacrylat), berichtet<sup>184</sup>. Das zahlengemittelte Molekulargewicht des Poly(styrol) betrug hier 90 000 g/mol, das des Poly(methylmethacrylat) betrug

76 000 g/mol. Mit  $\vartheta_{G,PS} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Glas­temperatur des Poly(styrol) etwas kleiner als die Glas­temperatur  $\vartheta_{G,PMMA} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$  des Poly(methylmethacrylat)<sup>85</sup>. Nach Erhitzen auf eine Temperatur von  $170 \text{ }^\circ\text{C} = \vartheta_{G,PMMA} + 65 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Zeit von 24 h wurde eine Dicke der Interphase von etwa  $100 \text{ \AA}$  bestimmt. Dies ist ein Wert, der weiter oben auch für die Interdiffusion zwischen miteinander kompatiblen Schichten aus protoniertem und deuteriertem Poly(methylmethacrylat) gefunden wurde.

Anhand der oben geschilderten Literaturbeispiele zeigte sich, daß die erforderliche Temperatur im allgemeinen  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  oberhalb der gemeinsamen Glas­temperatur bzw. oberhalb der höheren der beiden Glas­temperaturen und die Tem­perzeit zwischen 1 h und 24 h gewählt werden muß, um einen Interdiffusionsprozess zu ermöglichen. Im gegebenen System sollte in die Oberfläche eines Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrates die Interdiffusion von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-Ankerblöcken erfolgen. Mit  $\vartheta_{G,PEN} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Glas­temperatur des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) (Abb. 86) deutlich höher als die Glas­temperatur  $\vartheta_{G,PEP} = -61 \text{ }^\circ\text{C}$  des Poly(ethylen-*alt*-propylen) (Abb. 106). In Anlehnung an die Literaturbeispiele wurde somit die Temperatur zwischen  $90 \text{ }^\circ\text{C} = \vartheta_{G,PEN} + 10 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $150 \text{ }^\circ\text{C} = \vartheta_{G,PEN} + 70 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert. Die Tem­perzeit  $t$  wurde in analog den Literaturbeispielen zwischen 1 h und 24 h variiert. Da die zahlengemittelten Molekulargewichte der Interdiffusionspartner,  $M_{n,PEN} = 26\,300 \text{ g/mol}$  (Kap. 4.1.1) und  $M_{n,PEP} = 9\,700 \text{ g/mol}$  (Kap. 4.3.2) kleiner als in den Literaturbeispielen waren, sollten die gewählten Parameterbereiche ausreichend zur erfolgreichen Interdiffusion sein, da der Interdiffusionskoeffizient mit fallenden Molekulargewichten steigt.

Generell ist bekannt, daß sich Poly(dimethylsiloxan)-Blöcke in Blockcopolymeren, in denen das Poly(dimethylsiloxan) einen Block darstellt, aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie bevorzugt an der Oberfläche anordnen<sup>185</sup>. Auch für das gegebene System des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen), läßt sich die zu erwartende Phasen­anordnung der Blöcke  $i/k/j$  auf der Oberfläche nach erfolgreicher Interdiffusion anhand der Hamaker-Konstante  $A_{ikj}$  abschätzen (Kap. 4.1.3):

$$A_{ikj} \propto (n_i^2 - n_k^2)(n_j^2 - n_k^2). \quad (\text{Gl. 128})$$

Hierbei sind  $n_i$ ,  $n_k$  und  $n_j$  die Brechungsindizes der drei Phasen. Die Brechungsindizes von Poly(ethylen-*stat*-norbornen), Poly(ethylen-*alt*-propylen) bzw. Poly(dimethylsiloxan) sind bekannt als  $n_{PEN} = 1.530$ <sup>30</sup>,  $n_{PEP} = 1.477$ <sup>186</sup> bzw.  $n_{PDMS} = 1.404$ <sup>98</sup>. Zwei Möglichkeiten der

Phasenordnung i/k/j sind möglich, Poly(ethylen-*stat*-norbornen) / Poly(dimethylsiloxan) / Poly(ethylen-*alt*-propylen) oder Poly(ethylen-*stat*-norbornen) / Poly(ethylen-*alt*-propylen) / Poly(dimethylsiloxan). Einfaches Einsetzen zeigt, daß erstere Anordnung eine negative Hamaker-Konstante A nach sich zieht und eine abstoßende Wechselwirkung in einem instabilen System beschreibt. Die zweite Anordnung hingegen zieht eine positive Hamaker-Konstante A nach sich und beschreibt eine attraktive Wechselwirkung in einem stabilen System. Damit sollte im gegebenen System die Anordnung der Poly(dimethylsiloxan)-Blöcke an der Oberfläche bevorzugt sein.

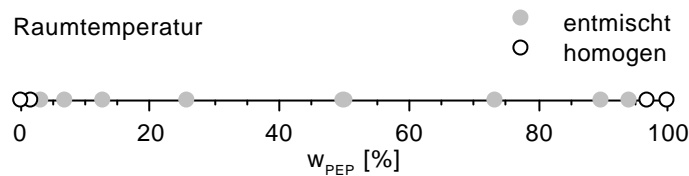


Abb. 107. Phasenerscheinung eines Gemisches aus Poly(ethylen-*stat*-norbornen) ( $M_{n, PEN} = 26\,300\text{ g/mol}$ ,  $D_{PEN} = 2.09$  durch GPC gegen eine Poly(butadien)/Toluol-Eichkurve) und Poly(ethylen-*alt*-propylen) ( $M_n = 300\,900\text{ g/mol}$ ,  $D = 1.11$  durch GPC gegen eine Poly(isopren)/THF-Eichkurve).

Das gegebene Interdiffusionssystem ist inkompatibel (Abb. 107). Zwar sind Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und Poly(ethylen-*alt*-propylen) chemisch ähnlich, da beide gesättigte, rein aliphatische Polyolefine darstellen, jedoch zeigen einfache visuelle Trübungsmessungen, daß Poly(ethylen-*stat*-norbornen)/Poly(ethylen-*alt*-propylen)-Gemische bei Raumtemperatur über einen weiten Massenbruchbereich  $w_{PEP}$ ,

$$w_{PEP} = \frac{m_{PEP}}{m_{PEN} + m_{PEP}}. \quad (Gl. 129)$$

entmischen. Hierbei stellen  $m_{PEN}$  bzw.  $m_{PEP}$  die eingesetzten Massen an Poly(ethylen-*stat*-norbornen) bzw. an Poly(ethylen-*alt*-propylen) dar. Nur für sehr geringe oder sehr hohe Massenbrüche  $w_{PEP}$  ist das untersuchte Polymergemisch homogen. Es sei angemerkt, daß auch Poly(ethylen-*alt*-propylen)/Poly(dimethylsiloxan)-Gemische sowie Poly(dimethylsiloxan)/Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Gemische inkompatibel sind, wie in einfachen Experimenten bei gleichen Massenanteilen durch visuelle Trübungsmessungen bei Raumtemperatur gezeigt wurde.

Ziel der folgenden Experimente war es nun, die besten Konditionen zur Interdiffusion innerhalb der oben gewählten Parameterbereiche zu finden. Um den Erfolg der Interdiffusion

quantitativ durch Ellipsometrie bzw. qualitativ durch IR-Spektroskopie unter streifendem Einfall verfolgen zu können, wurden  $d_{\text{PEN}} \approx 580 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{\text{PEN}} \approx 120 \text{ \AA}$  dicke auf Goldoberflächen aufgeschleuderte Filme des Poly(ethylen-*alt*-propylen) untersucht. Im Referenzprozeß, der nur aus Tempern bei maximalen Parametern,  $\vartheta = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie  $t = 24 \text{ h}$ , und Extraktion bestand (Abb. 99), zeigte sich, daß aufgeschleuderte Poly(ethylen-*alt*-propylen)-Filme stabil sind (Abb. 108). Im Gesamtprozeß, der aus Sprühbeschichtung, Tempern und Extraktion bestand (Abb. 99), wurde jedoch bei Variation der Temperatur von  $\vartheta = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  über  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  hin zu  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie der Temperzeit von  $t = 1 \text{ h}$  über  $12 \text{ h}$  hin zu  $24 \text{ h}$  innerhalb der Meßfehler der Ellipsometrie keine Schichtdickenzunahme  $\Delta d$  beobachtet (Abb. 108). Eine signifikante Schichtdickenzunahme hätte auf die erfolgreiche Interdiffusion des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) gedeutet.

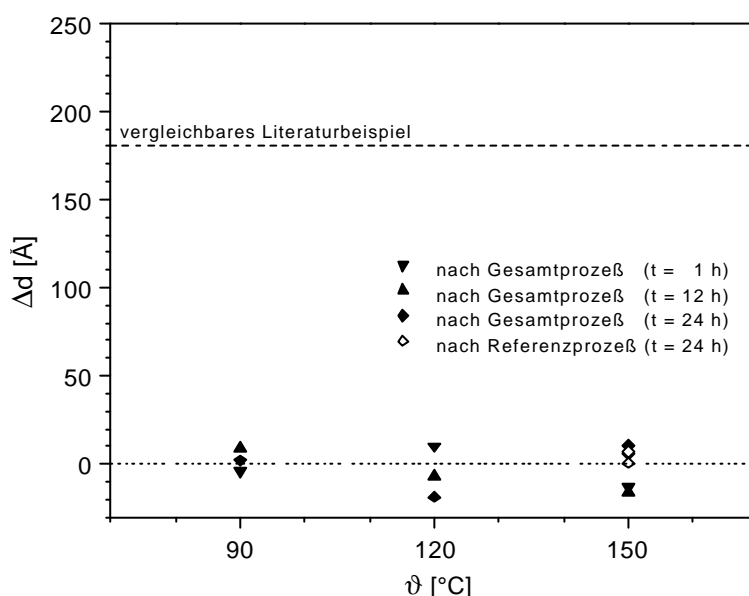


Abb. 108. Schichtdickenveränderung  $\Delta d$ , die auf Interdiffusion während des Gesamtprozesses zurückgeführt hätte. Im Referenzprozeß ohne Sprühbeschichtung blieb die Schichtdicke unverändert. Das Literaturbeispiel<sup>15,16</sup> zeigt, daß bei derartigen Prozessen eine signifikante Schichtdickenveränderung prinzipiell möglich ist.

Es kann jedoch das Literaturbeispiel<sup>15,16</sup> angeführt werden, bei dem Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) durch Interdiffusion auf einer Poly(styrol)-Oberfläche verankert wurde. Hier wurde gezeigt, daß bei einem derartigen Prozeß eine signifikante Schichtdickenzunahme, im Beispiel Fall  $180 \text{ \AA}$ , prinzipiell möglich ist (Abb. 108). Es sei jedoch angemerkt, daß das zahlengemittelte Molekulargewicht des Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan)  $89\,000 \text{ g/mol}$  mit einem Massenbruch an Styrolwiederholungseinheiten von etwa  $40 \text{ \%}$  betrug, während im hier untersuchten

Fall das Molekulargewicht bei nur  $M_{n,PEP-PDMS} = 23\,100$  g/mol mit einem nahezu identischen Massenbruch von  $W_{EP} = 41.8$  % lag.

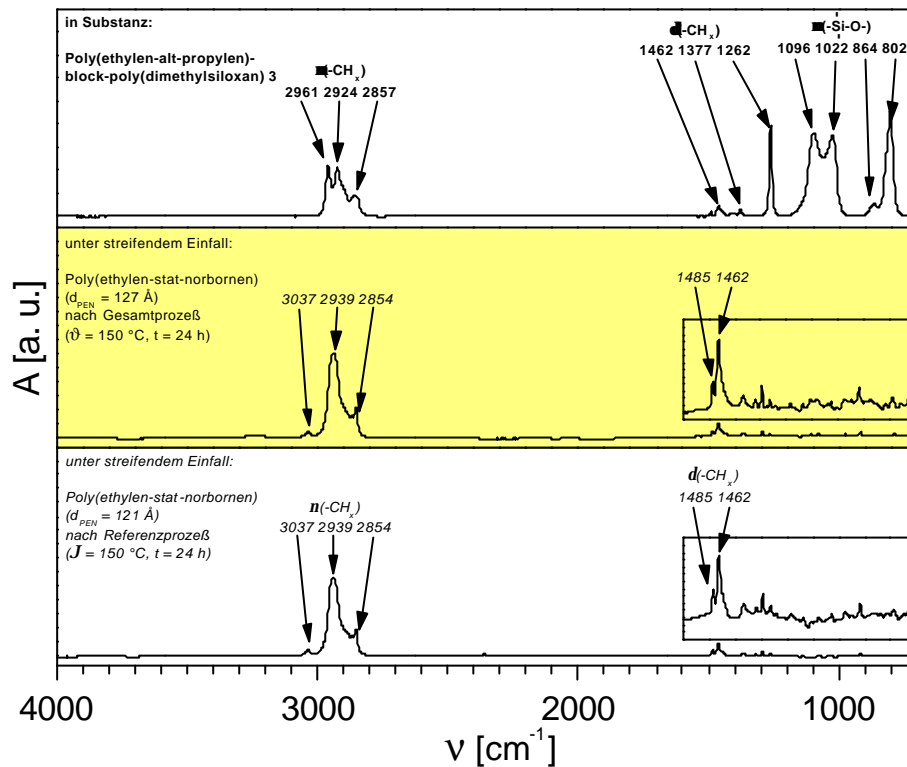


Abb. 109. IR-Spektrum unter streifendem Einfall auf einen Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Film nach erfolgtem Gesamtprozess. Gegenübergestellt ist das entsprechende Spektrum nach erfolgtem Referenzprozess ohne Sprühbeschichtung. Normierung auf die Intensität der Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen bei 3037, 2939 und 2854  $\text{cm}^{-1}$ . Ferner ist das IR-Spektrum in Substanz für Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) gegenübergestellt.

Die quantitative Aussage, daß offenbar keine Interdiffusion stattfand, läßt sich auch qualitativ durch IR-Spektroskopie bestätigen. Abb. 109 zeigt das IR-Spektrum unter streifendem Einfall eines Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Films nach erfolgtem Gesamtprozess aus Sprühbeschichtung, Tempern bei maximalen Parametern,  $\vartheta = 150$  °C sowie  $t = 24$  h, und Extraktion. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum nach erfolgtem Referenzprozess ohne Sprühbeschichtung, zeigt auch im *fingerprint*-Bereich keine Veränderung. Bei erfolgreicher Interdiffusion hätten z. B. die starken Silicium-Sauerstoff-Valenzschwingungen, wie sie für das Substanzspektrum des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) im *fingerprint*-Bereich erkennbar sind, auftreten müssen. Die Bandenzuweisung selbst erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

Als Grund für die nicht erfolgte Interdiffusion konnte thermischer Abbau sowohl für das Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-dimethylsiloxan als auch für das Poly(ethylen-*stat*-propylen) in Referenzexperimenten ausgeschlossen werden. Analysen nach Erhitzen im Hochvakuum auf  $\vartheta = 150\text{ °C}$  für  $t = 24\text{ h}$  zeigten für beide Substanzen keinen Kettenabbau in der GPC. Hierbei wurde für Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-dimethylsiloxan eine Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve und für Poly(ethylen-*stat*-norbornen) eine Poly(butadien)/Toluol-Eichkurve verwendet. Auch zeigten sich für beide Substanzen keine relativen Massenverluste  $\Delta m/m_0$  beim Erhitzen auf  $150\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ °C/min}$  in der TGA (Tab. 9).

Substanz	GPC vor		GPC nach		TGA
	$M_n$ [g/mol]	D	$M_n$ [g/mol]	D	$\Delta m/m_0$ [%]
Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)- <i>block</i> -poly(dimethylsiloxan) 3	21 700	1.36	22 100	1.29	-0.39
Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)	26 300	2.09	26 100	2.13	+0.19

Tab. 9. Analysen des Kettenabbaus nach Erhitzen auf  $150\text{ °C}$  für 24 h durch GPC und des relativen Massenverlustes beim Erhitzen auf  $150\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ °C/min}$  durch TGA.

Die Gründe für den Mißerfolg der Interdiffusion mußten vielmehr woanders gesucht werden. Weiter oben ist erwähnt worden, daß Poly(ethylen-*alt*-propylen) und Poly(dimethylsiloxan) nicht mischbar sind. Ebenso ist bereits bekannt, daß Poly(ethylen-*alt*-norbornen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) mit seinen chemisch stark unterschiedlichen Blöcken in Substanz mikrophasensepariert in Micellen vorliegt<sup>172,187,188,189</sup>. Derartige Micellen, bei denen die Poly(dimethylsiloxan)-Blöcke aufgrund ihrer geringen Oberflächenspannung<sup>21</sup> die Hülle bilden und damit die Poly(ethylen-*alt*-norbornen)-Blöcke abschirmen, könnten den Interdiffusionsprozeß gänzlich verhindert haben. Aus dem vergleichbaren Zusammenhang der Physisorption von amphiphilen Diblockcopolymeren aus der Lösung an polare Oberflächen ist bekannt, daß eine micellares Vorliegen der gelösten Diblockcopolymeren oft auch zu adsorbierten Micellen auf der Oberfläche, nicht aber zu homogenen Diblockcopolymermonolagen führt (Kap. 3.1.1). Aufgrund der schwachen unpolar-unpolar-Wechselwirkung im untersuchten Fall konnten jedoch offenbar nicht einmal Poly(ethylen-*alt*-norbornen)-*block*-poly(dimethylsiloxan)-Micellen verankert werden. Es sei angemerkt, daß auch die weiter oben beschriebene Inkompatibilität von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und Poly(ethylen-*alt*-norbornen) den Interdiffusionsprozeß zusätzlich erschwerte.

---

Schließlich sei bemerkt, daß im untersuchten Fall bei der Extraktion mit Pinakolon ein Lösungsmittel für Poly(ethylen-*alt*-norbornen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) benutzt wurde, daß ein Nichtlösungsmittel für Poly(ethylen-*stat*-norbornen) darstellt. In dem oben vielfach zitierten Literaturbeispiel<sup>15,16</sup> zur Interdiffusion von Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) auf Poly(styrol)-Substrate konnte aufgrund der Identität von Ankerblock und Substrat kein solches ausschließendes Lösungsmittel gefunden werden. Die Verwendung von Cyclohexan<sup>15,16</sup>, das bei Raumtemperatur ein Nichtlösungsmittel für Poly(styrol) darstellt<sup>190</sup>, konnte möglicherweise zu einem nicht vollständigen Herunterlösen von freiem Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) führen. Eben dieses freie Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) könnte die Ursache der beschriebenen Schichtdickenzunahme und der verbesserten Reibungeigenschaften sein, denn es ist bekannt, daß auch Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) ein gutes Schmiermittel<sup>191</sup> sein kann. Daher fand möglicherweise aufgrund der ebenso bekannten Micellenbildung<sup>191</sup> von Poly(styrol)-*block*-poly(dimethylsiloxan) auch im Literaturbeispiel<sup>15,16</sup> gar kein Interdiffusionsprozeß statt.

#### 4.3.4 Zusammenfassung

Im ersten Modifizierungsansatz sollte die Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche mit thermisch interdiffundierten Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) versehen werden. Dazu wurde zunächst Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) durch anionische Polymerisation in Molekulargewichtsbereichen  $M_{\text{PIP-PDMS}}$  bis etwa 25 000 g/mol und mit Massenbrüchen  $W_{\text{IP}}$  im Bereich 10 - 40 % synthetisiert. Der Poly(isopren)-Block bestand dabei nahezu ausschließlich aus *cis*-1,4- und *trans*-1,4-Wiederholungseinheiten mit den Molenbrüchen  $x_{\text{cis-1,4}} = 66 \%$  und  $x_{\text{trans1,4}} = 28 \%$  bezüglich aller Isoprenwiederholungseinheiten. Die *in-situ* Hydrierung mit Hilfe von *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid verlief quantitativ und ohne Kettenabbau. Die Schmelz- und Glastemperaturen des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) entsprachen denen der Homopolymere.

Die thermische Interdiffusion von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) in die Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche war nicht durchführbar, wie quantitativ und qualitativ nachgewiesen wurde. Als Ursache wurde die literaturbekannte Micellenbildung des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) angenommen. Derartige Micellen, bei denen die Poly(dimethylsiloxan)-Blöcke aufgrund ihrer geringen Oberflächenspannung die Hülle bilden und damit die Poly(ethylen-*alt*-norbornen)-Blöcke abschirmen, verhindern aufgrund der ohnehin nur schwachen unpolar-unpolar-Wechselwirkung zwischen Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und Poly(ethylen-*alt*-norbornen) jede Interdiffusion offenbar gänzlich. Auch die Inkompatibilität von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und Poly(ethylen-*alt*-norbornen) erschwerte den Interdiffusionsprozeß zusätzlich.

## 4.4 Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid

### 4.4.1 Einführung

Beim zweiten Ansatz zur Oberflächenmodifizierung von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) wird einem Konzept nachgegangen, das auf einem Ergebnis der vorausgegangenen Patent- und Literaturrecherche bezüglich des Einsatzes von Schmiermitteln bei Polymerpharmaverpackungen basiert. 1993 wurde durch die Firma Becton, Dickinson and Company ein Verfahren<sup>152</sup> patentiert, das im folgenden sinngemäß und detailliert wiedergegeben werden soll:

1. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche eines Polymeren, bevorzugt aus Poly(ethylen), Poly(propylen), Polyurethan, Poly(styrol), Poly(vinylchlorid), Poly(tetrafluorethylen) oder fluoriertem Poly(ethylen-*co*-propylen) modifiziert. Diese Oberfläche ist typischerweise Bestandteil eines medizinischen Gerätes, typischerweise eines Katheters, einer Kannüle oder einer Spritze. Potentielle Reibpartner werden nicht definiert.

2. Zunächst erfolgt die PECVD-Plasmabscheidung (Kap. 3.2.2) eines vernetzten siliciumhaltigen Polymeres, wobei vermutet wird, daß diese plasmapolymerisierte Schicht auch mit dem Polymersubstrat selbst vernetzt. Dabei werden als Monomere bevorzugt Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Tetramethylsilan, Trimethylvinylsilan, Trimethyltriethylsiloxan bzw. deren fluor-, chlor-, nitro- oder anderweitig substituierten Derivate verwendet. Die Plasmagenerierung erfolgt hierbei typischerweise bei einer Radiowellenfrequenz im Bereich 0.05 - 50 MHz und einer Spitzenleistung bis 1000 W. Die Abscheidungszeit variiert im Bereich 36 - 43200 s. Der Druck liegt im Bereich 0.13 - 130 mbar. Der Gasfluß wird bevorzugt auf 1 - 200 sccm geregelt. Alle Parameter werden so gewählt, insbesondere wird der Druck so niedrig gewählt, daß die Arbeitstemperatur unterhalb der Glastemperatur des Polymersubstrats liegt, jedoch typischerweise im Bereich 0- 200 °C. Es wird somit bevorzugt bei kalter Glühentladung, weniger bei hohen Drücken unter Erwärmung durch heiße Koronaentladung gearbeitet. Die dabei abgeschiedenen Dicken an Plasmapolymer liegen typischerweise im Bereich 100 - 100000 Å.

3. Als eigentliche Schmierschicht wird zusätzlich eine Schicht an linearem oder zyklischem Poly(dialkylsiloxan) in Substanz oder mit Hilfe eines Lösungsmittels, bevorzugt durch Sprühen,

Streichen oder Tauchen, aufgebracht. Das Lösungsmittel wird verdunstet. Es wird angenommen, daß das Poly(dialkylsiloxan) in die erste plasmapolymersierte Schicht hineinadsorbiert und dadurch immobilisiert wird. Die beiden Alkylrestlängen des Poly(dialkylsiloxan) variieren unabhängig voneinander typischerweise im Bereich 1 - 20 Kohlenstoffatome. Das zahlengemittelte Molekulargewicht des Poly(dialkylsiloxan) variiert bevorzugt im Bereich 100 - 1 000 000 g/mol. Diese zweite Schicht an Poly(dialkylsiloxan) wird dabei so dünn wie nötig aufgebracht, da für höhere Schichtdicken keine weitere Verbesserung der Reibungseigenschaften zu erkennen ist. Grundsätzlich wird nicht von einem möglichen Herunterextrahieren des überschüssigen, unfixierten Poly(dialkylsiloxan) berichtet.

Das hier beschriebene Konzept (Abb. 110) ähnelt dem oben vorgestellten Patent in der Grundidee. Dessen Neuerungen jedoch liegen in drei wesentlichen Unterschieden bzw. Verbesserungen:

1. Das zu modifizierende Polymer besteht in dem erst seit 1994 bekannten<sup>25</sup> Poly(ethylen-*stat*-norbornen). Den Reibpartner stellt Halogenbutylgummi, insbesondere Chlor- und Brombutylgummi, dar.
2. Es wird kein organisches Plasmapolymere, sondern eine rein anorganische Siliciumoxidschicht mit definierten oberflächlichen Silanolfunktionalitäten auf dem Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrat abgeschieden und mit ihm vernetzt werden. Diese Schicht wird unter Verwendung von Hexamethyldisiloxan, jedoch in einem Gemisch mit Sauerstoff bei definiertem Molenbruch  $x_{\text{HMDS}}$  innerhalb seines Definitionsbereiches von 0- 1, bei deutlich unterschiedlichen Plasmabedingungen abgeschieden. Diese Unterschiede liegen erstens in der Verwendung einer Mikrowellenfrequenz ( $\nu = 2.45 \text{ GHz}$ ) und zweitens in einer gepulsten Abscheidung, also einem PICVD-Verfahren (Kap. 3.2.2) mit diskreten Pulslängen  $t_{\text{an}}$  und Pulspausen  $t_{\text{aus}}$  im Millisekundenbereich.
3. Die bekannte irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) aus der Schmelze an diese definierten Silanolfunktionalitäten des plasmaabgeschiedenen Siliciumoxids wird zur Verankerung des Poly(dimethylsiloxan) genutzt. Die anfängliche Beschichtung durch Aufsprühen als auch das abschließende Herunterextrahieren von unverankertem Material erfolgt durch Ethylacetat, das ein Lösungsmittel für Poly(dimethylsiloxan) und gleichzeitig ein Nichtlösungsmittel für das Substratmaterial Poly(ethylen-*stat*-norbornen) darstellt (Kap. 4.1.1). Nach der Extraktion verbleibt



#### 4.4.2 Plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid

Das PECVD-Verfahren (Kap. 3.2.2) zur Abscheidung von plasmapolymersiertem Hexamethyldisiloxan aus einem Radiowellenplasma auf Glassubstrate ist seit längerem bekannt<sup>192</sup>. Auch vom PECVD-Verfahren zur Abscheidung von siliciumoxidähnlichen Filmen aus einem Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff-Radiowellenplasma auf Siliciumwafer wurde berichtet<sup>193</sup>. Das PICVD-Verfahren zur Abscheidung von reinem Siliciumoxid aus einem Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff-Mikrowellenplasma auf Glassubstrate wurde durch die Firma Schott Glas mehrfach patentiert<sup>6</sup>. Ebenso ist bekannt, daß siliciumoxidische Oberflächen Silanolgruppen tragen können. Die Oberflächendichte auf Kieselgel<sup>21,22</sup> beträgt 2- 12 Silanolgruppen pro  $(10 \text{ \AA})^2$ . Trotzdem ist nicht bekannt, ob durch das PICVD-Verfahren abgeschiedene Siliciumoxidschichten an der Oberfläche Silanolfunktionalitäten besitzen, und falls ja in welcher Menge. Für planare Substrate besteht die einfachste Möglichkeit zur Quantifizierung der Silanolgruppendichte im Umsatz mit Trimethylchlorsilan in einer Gasphasenreaktion. Der ermittelte Grad an Hydrophobizität in Wasserkontaktwinkelmessungen nach der Silanisierung quantifiziert die ursprüngliche Silanolgruppendichte<sup>194</sup>. Jedoch besteht bei dieser Methode kein trivialer, beispielsweise ein linearer, Zusammenhang von Kontaktwinkel und Silanolgruppendichte.

Eine Möglichkeit zur quantitativen Charakterisierung der Silanolgruppen, ist in einem literaturbekanntem<sup>195</sup> Verfahren gegeben, bei dem an die natürliche Siliciumoxidschicht eines Siliciumwafers ein UV-aktiver Anker, das 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon, immobilisiert wird (Abb. 111). Dies erfolgt typischerweise in Gegenwart eines Säurefängers, z. B. Pyridin oder Triethylamin, in einem leicht trockenbaren Lösungsmittel, z. B. Acetonitril oder auch Toluol. Dieser UV-aktive Anker kann aufgeschleudertes Poly(styrol) durch UV-Belichtung verankern. Sowohl die Schleuderbeschichtung als auch das erforderliche Herunterextrahieren von unverankerten Material erfolgen dabei aus bzw. mit Toluol, einem guten<sup>190</sup> Lösungsmittel für Poly(styrol). Damit ist eine Methode zur quantitativen Charakterisierung der Silanolgruppen auf plasmaabgeschiedenen Siliciumoxid geboren, denn die Dicke des verankerten Poly(styrol)  $d_{PS}$  ist zur Silanolgruppendichte proportional. Als Substrate werden zweiseitig polierte Siliciumwafer aufgrund ihrer Praktikabilität zur gleichzeitigen qualitativen bzw. quantitativen Analyse durch IR-Spektroskopie in Transmission, Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie und AFM verwendet. Die Tatsache, daß

diese Substrate grundsätzlich eine etwa 30 Å dicke Schicht aus natürlichem Siliciumoxid mit Silanolgruppen an ihren Oberflächen tragen, stört dabei nicht.

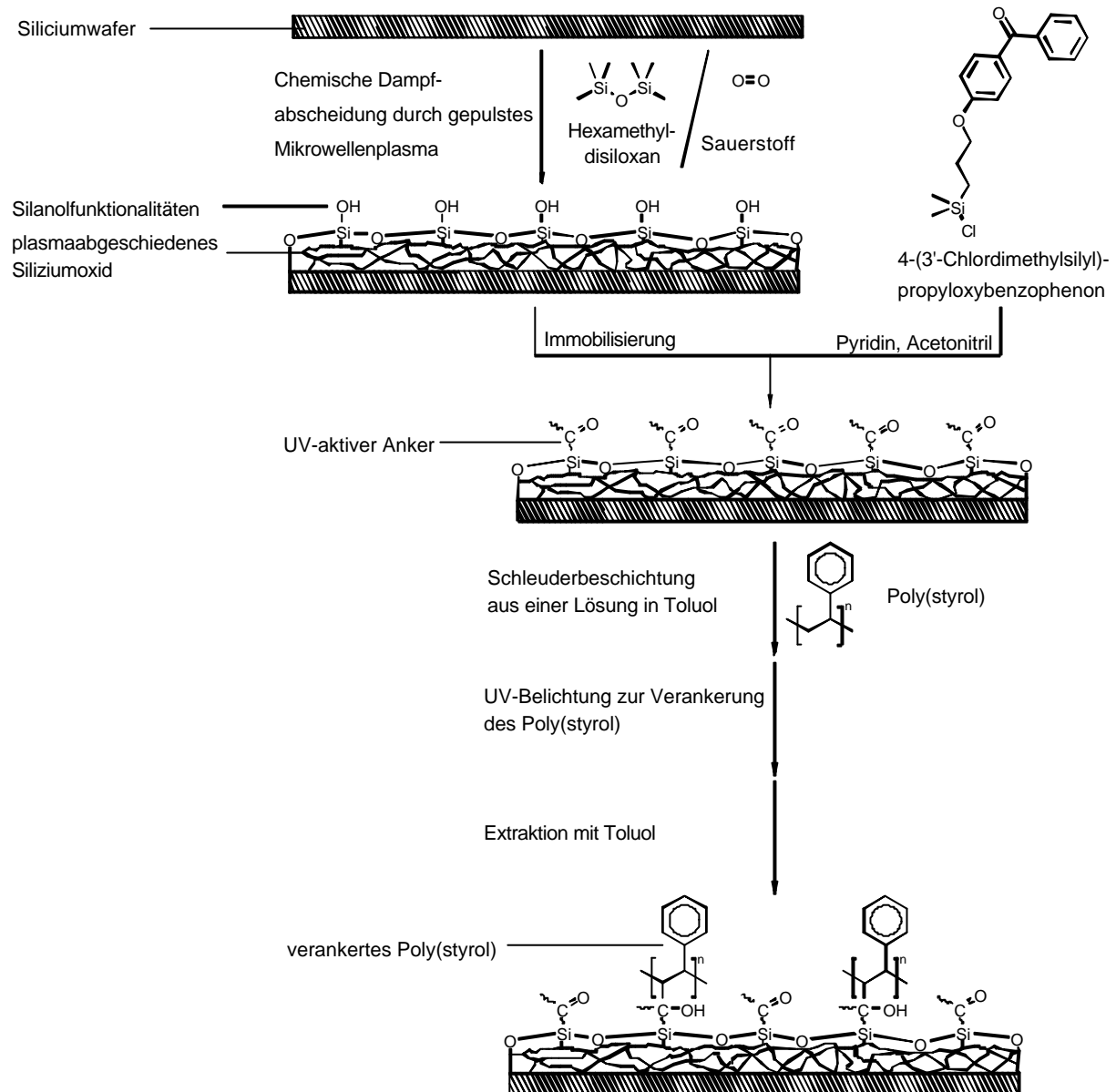


Abb. 111. Methode zur quantitativen Charakterisierung der Silanolgruppen auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid. Nach Immobilisierung eines UV-aktiven Ankers erfolgt die Verankerung von Poly(styrol) unter UV-Belichtung.

Die Synthese des 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propoxybenzophenon erfolgte nach einer bekannten<sup>195</sup> Vorschrift. Zunächst wurde 4-Hydroxybenzophenon in einer Williamson-Ethersynthese mit Allylbromid in Aceton in 4-Allyloxybenzophenon umgewandelt. Dabei diente Kaliumcarbonat als Säurefänger. Dann wurde das 4-Allyloxybenzophenon mit Dimethylchlorsilan in Gegenwart von



Pulsdauer  $t_{\text{an}}$ , Pulspause  $t_{\text{aus}}$ , Molenbruch an Hexamethyldisiloxan  $x_{\text{HMDS}}$ , Gesamtdruck  $p$ , Gesamtfluß  $J$ <sup>vii</sup>, läßt sich das PICVD-Verfahren so steuern, daß bei der Mikrowellenfrequenz  $\nu = 2.45 \text{ GHz}$  reines Siliciumoxid aus einem Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff-Gemisch abgeschieden wird. Das Plasma besteht dabei vermutlich aus einfach geladenen Siliciummonooxidkationen, einfach geladenen Methylanionen, zweifach geladenen Oxidationen und Elektronen, wobei sich im Idealfall<sup>6</sup> reines Siliciumdioxid niederschlägt und die organischen Komponenten in Form von Kohlendioxid und Wasser den Reaktor verlassen (Abb. 114). Die Parameter wurden zusätzlich so angepaßt, daß die Arbeitstemperaturen  $\vartheta$  die Glasktemperatur  $\vartheta_{\text{G,PDMS}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  des später zu modifizierenden Substrates Poly(ethylen-*stat*-norbornen) nicht überschritten. Die Spitzenleistung  $P_s$ , der Gesamtdruck  $p$  und der Gesamtfluß  $J$  wurden konstant gehalten.

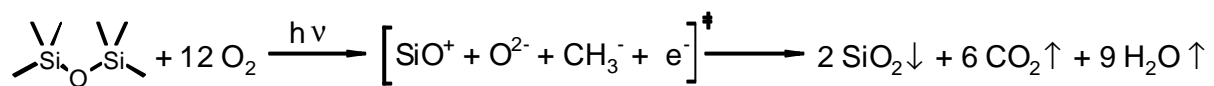


Abb. 114. Idealer chemischer Umsatz bei der Plasmaabscheidung von Siliciumoxid.

Im Vorfeld wurde für die Dicke an plasmapolymersiertem Siliciumoxid  $d_{\text{SiO}_x}$ , die über die Abscheidungszeit  $t$  bestimmt wird, ein Fenster festgelegt. Dabei war der Minimalwert  $200 \text{ \AA}$ , der Maximalwert lag bei  $600 \text{ \AA}$ . Der Mittelwert war somit  $400 \text{ \AA}$ . Auch für die Größen Pulsdauer  $t_{\text{an}}$ , Pulspause  $t_{\text{aus}}$  und Molenbruch  $x_{\text{HMDS}}$  wurde jeweils ein Fenster festgelegt. Für alle Parameter entsprach „0“ dem jeweiligen Minimalwert, „1“ dem jeweiligen Maximalwert. Der jeweilige Mittelwert wurde durch „1/2“ repräsentiert. Die Parameter wurden unabhängig voneinander in ihrem Maximalwerten variiert. Es wurden neun Parametersätze gewählt, von denen einer der Mittelpunktsparmetersatz ( $1/2^{1/2}/1/2^{1/2}/1/2$ ) war. Ziel war es, mindestens einen Parametersatz ( $d_{\text{SiO}_x}/t_{\text{an}}/t_{\text{aus}}/x_{\text{HMDS}}$ ) zu finden, bei dem überhaupt Silanolgruppen vorhanden sind bzw., falls dies bei mehreren der Fall ist, bei dem die Oberflächenkonzentration maximal ist.

Es zeigte sich, daß sich die IR-Spektren der unter verschiedenen Parametersätzen abgeschiedenen Siliciumoxidschichten untereinander nicht unterscheiden. Abb. 115 zeigt ein typisches IR-Spektrum in Transmission einer Schicht an plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid, das

<sup>vii</sup>Die PICVD-Beschichtungen wurden durch Dr. L. Klippe bei der Firma Schott Glas ausgeführt. Die meisten verwendeten Parameter waren identisch mit Parametern für die Produktion von kommerziellen Produkten<sup>6</sup> und unterlagen der Geheimhaltung.

keinerlei Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen um  $2900\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Der Vergleich zum IR-Spektrum von Kieselgel, auch einem Siliciumoxid, in diffuser Reflexion zeigt die Silicium-Sauerstoff-Valenzschwingungen als grundsätzliche Gemeinsamkeit. Jedoch sind beim Kieselgel aufgrund des höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses die Sauerstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen der Silanolgruppen bei  $3748\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen. Das IR-Spektrum in Transmission von plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid nach Immobilisierung des 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon und erfolgreicher UV-Verankerung von Poly(styrol) zeigt Banden wie sie für Poly(styrol) in Substanz typisch sind. Man erkennt die Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen bei  $3026$  und  $2925\text{ cm}^{-1}$  sowie die Ringdeformationsschwingung bei  $699\text{ cm}^{-1}$ . Die Bandenzuweisung selbst erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

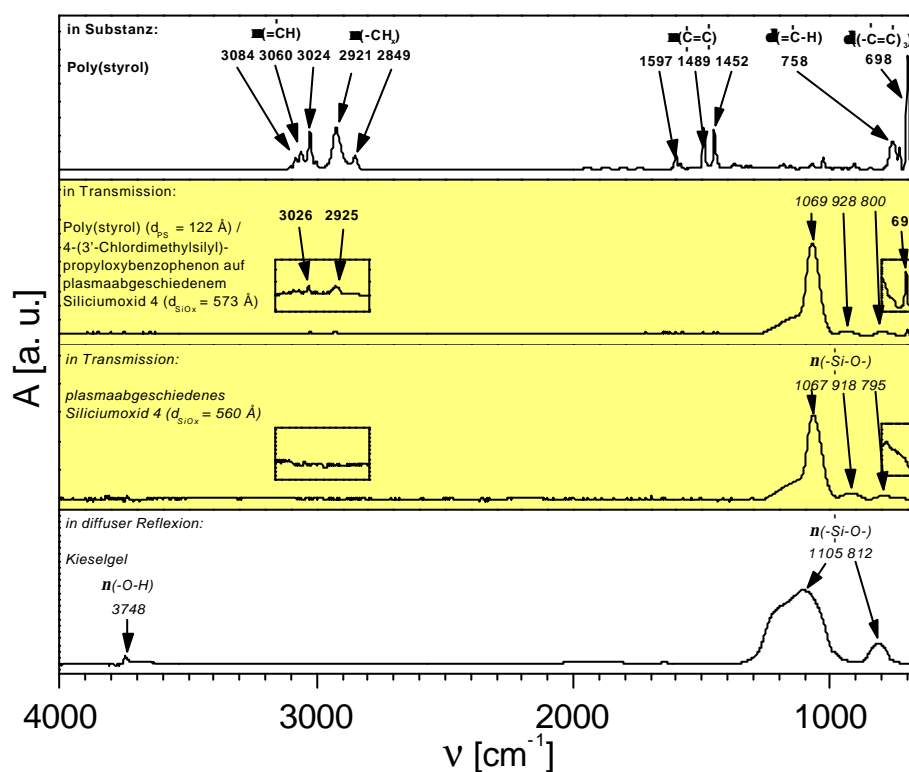


Abb. 115. Typisches IR-Spektrum von plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid, das dem von Kieselgel, ebenfalls ein Siliciumoxid, ähnelt. Das Spektrum in Transmission von plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid nach Immobilisierung und UV-Verankerung von Poly(styrol) ( $M_{n,PS} = 2\,010\,000\text{ g/mol}$ ) zeigt Banden, wie sie für Poly(styrol) typisch sind.

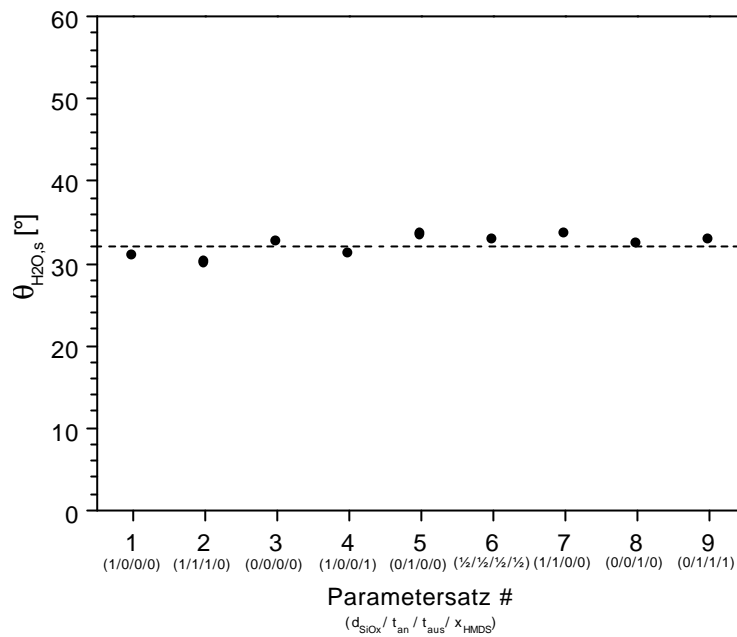


Abb. 116. Sitzender Wasserkontaktwinkel auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid.

Oberfläche	$\theta_{H_2O,f}$ [°]	$\theta_{H_2O,s}$ [°]	$\theta_{H_2O,r}$ [°]
plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid 8 ( $d_{SiO_x} = 273 \text{ \AA}$ ) / Siliciumwafer	36	32	21
Siliciumwafer (Referenzoberfläche)	21	16	3
4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid 8 ( $d_{SiO_x} = 251 \text{ \AA}$ ) / Siliciumwafer	75	72	60
4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) / Siliciumwafer (Referenzoberfläche)	66	64	53
Poly(styrol) ( $M_{n,PS} = 2\,010\,000 \text{ g/mol}$ , $d_{PS} = 209 \text{ \AA}$ ) / 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid 8 ( $d_{SiO_x} = 272 \text{ \AA}$ ) / Siliciumwafer	93	88	73
aufgeschleudertes Poly(styrol) ( $>1000 \text{ \AA}$ ) (Referenzoberfläche)	94	88	75

Tab. 10. Typische Wasserkontaktwinkel auf den verschiedenen modifizierten Oberflächen. Vergleich zu jeweils einer Referenzoberfläche.

Auch die sitzenden Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O,s}$  für die unter verschiedenen Parametersätzen abgeschiedenen Siliciumoxidschichten unterschieden sich nicht. Im Mittel fand man  $\theta_{H_2O,s} = 32^\circ$  (Abb. 116). Typische fortschreitende  $\theta_{H_2O,f}$ , sitzende  $\theta_{H_2O,s}$  und rückziehende Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O,r}$  der verschiedenen modifizierten Oberflächen sind in Tab. 10 zusammengestellt. Es zeigte sich,

daß keine extremen Hysteresen vorliegen. Daher sollen die weiteren Vergleiche auf den sitzenden Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O},\text{s}}$  eingeschränkt werden. Der Kontaktwinkel stieg von  $\theta_{\text{H}_2\text{O},\text{s}} = 32^\circ$  für plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid über  $\theta_{\text{H}_2\text{O},\text{s}} = 72^\circ$  nach Immobilisierung des 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon hin zu  $\theta_{\text{H}_2\text{O},\text{s}} = 88^\circ$  für verankertes Poly(styrol). Er wurde jeweils mit einer Referenzoberfläche verglichen. Hierbei zeigte sich, daß das plasmaabgeschiedene Siliciumoxid eine geringere Polarität als ein Siliciumwafer aufweist. Diese Tatsache ist auch noch nach Immobilisierung einer monomolekular dünnen Schicht an 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon auf das plasmabgeschiedene Siliciumoxid im Vergleich zur Immobilisierung auf einen Siliciumwafer erkennbar. Hinreichend dickes verankertes Poly(styrol) und aufgeschleudertes Poly(styrol) hingegen zeigen keine Unterschiede im Kontaktwinkel mehr.

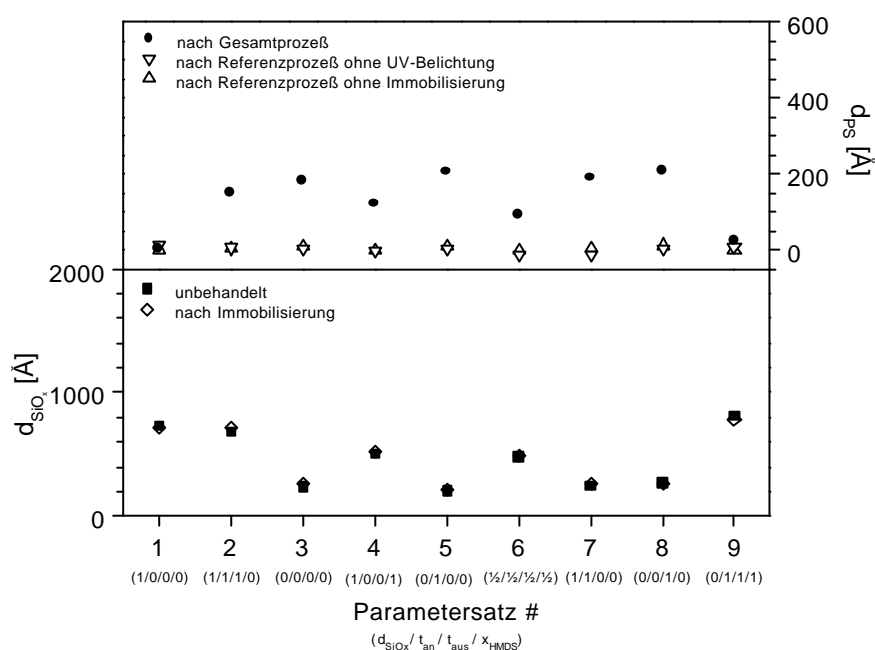


Abb. 117. Abhängigkeit der Schichtdicken an plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid und an verankertem Poly(styrol) ( $M_{n,PS} = 2\,010\,000$  g/mol) vom gewählten Parametersatz.

Abb. 117 zeigt die unter den neun verschiedenen Parametersätzen dargestellten Dicken an plasmaabgeschiedenen Siliciumoxid  $d_{\text{SiO}_x}$ , die im wesentlichen die Zielvorgaben zwischen 200 und 600 Å widerspiegeln. Nach Immobilisierung des 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon ergab sich keine signifikante Schichtdickenveränderung. Die geringe Schichtdicke des immobilisierten Chlorsilans, typischerweise etwa 4 Å auf Siliciumwafern, ging in den leichten Schichtdickeninhomogenitäten des plasmaabgeschiedenen Siliciumoxids unter und wurde in die Größe  $d_{\text{SiO}_x}$  mitaufgenommen. Des weiteren wurde gezeigt, daß für die meisten Parametersätze

Poly(styrol) gebunden werden kann (Abb. 117). Für die Parametersätze 5, 7 und 8 wurden Schichtdicken  $d_{PS}$  von etwa 200 Å gebunden, für die Parametersätze 1 und 9 wurde jedoch keine Schichtdickenzunahme beobachtet. Referenzprozesse, bei denen entweder keine UV-Belichtung oder keine Immobilisierung erfolgte, zeigten grundsätzlich keine Schichtdickenveränderung. Somit sind die beobachtete Schichtdickenveränderungen auf den in Abb. 111 gezeigten Gesamtprozeß zurückzuführen. Die höchste Schichtdicke  $d_{PS} = 208$  Å für Parametersatz 8 lag sogar höher als der Literaturwert<sup>195</sup> von 160 Å, bei dem Poly(styrol) desselben Molekulargewichts unter vergleichbaren Bedingungen auf Siliciumwafern verankert wurde. Damit wurde gezeigt, daß plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid auf der Oberfläche Silanolgruppen tragen kann. Die Oberflächendichte an Silanolgruppen auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid lag für die meisten Parametersätze in derselben Größenordnung wie bei Siliciumwafern. Eine Zusammenhang der Silanolgruppendichte mit den Parametersätzen konnte jedoch nicht hergestellt werden. Die Parametersätze 5, 7 und 8 werden daher aufgrund der höchsten Silanolgruppendichte zur später beschriebenen Modifizierung des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) herangezogen (Kap. 4.4.4). Als Zusatzinformation implizieren die Schichtdickenergebnisse, daß das plasmaabgeschiedene Siliciumoxid gegen Lösungsmittelbehandlung (Acetonitril, Toluol) stabil ist.

Eine Variation des zahlengemittelten Molekulargewichtes  $M_{n,PS}$  ergab, daß sich die Schichtdicke  $d_{PS}$  proportional zur Wurzel des zahlengemittelten Molekulargewichtes  $M_{n,PS}$  verhält (Abb. 118). Zur Erklärung dieses Ergebnisses wird die Proportionalität von Schichtdicke  $d_{PS}$  und zahlengemitteltem Gyrationradius  $R_{G,n,PS}$  der UV-verankerten grenzflächennächsten Lage an aufgeschleuderten Poly(styrol)-Knäueln angenommen:

$$d_{PS} \propto R_{G,n,PS} \quad (Gl. 130)$$

Jede Poly(styrol)-Kette befindet sich, so wie die meisten Polymere, in der Konformation einer frei verbundenen Kette (statistischer Gauß-Knäuel). Es ist bekannt, daß der zahlengemittelte Gyrationradius  $R_{G,n,PS}$  dann mit der Wurzel aus dem zahlengemittelten Molekulargewicht  $M_{n,PS}$  skaliert<sup>180</sup>. So wurde beispielsweise durch Neutronenstreuung an Poly(styrol) in Substanz ein vergleichbarer Zusammenhang zwischen z-gemitteltem Gyrationradius  $R_{G,z,PS}$  und massengemitteltem Molekulargewicht  $M_{w,PS}$  hergestellt<sup>198</sup>:

$$R_{G,z,PS} = \frac{0.28 \text{ \AA}}{\sqrt{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \sqrt{M_{w,PS}} \quad (Gl. 131)$$

Es wird angenommen, daß diese Proportionalität in etwa auch für die zahlengemittelten Größen  $R_{G,n,PS}$  und  $M_{n,PS}$  gelte. Die beiden dargelegten Zusammenhänge erklären somit den experimentellen Befund:

$$d_{PS} \propto R_{G,n,PS} \approx \frac{0.28 \text{ \AA}}{\sqrt{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \sqrt{M_{n,PS}} \quad (\text{Gl. 132})$$

In Abb. 118 ist die Auftragung von  $d_{PS}$  gegen  $M_{n,PS}$  und  $R_{G,n,PS}$  zu sehen. Man erkennt, daß die Schichtdicke  $d_{PS}$  an verankertem Poly(styrol) sich in derselben Größenordnung wie der zahlengemittelte Gyrationradius  $R_{G,n,PS}$  bewegt und somit eine Monolage darstellt. Ein derartiger Zusammenhang wurde bereits zuvor<sup>195</sup> bei der UV-Verankerung von Poly(styrol) auf Siliciumwafern gefunden.

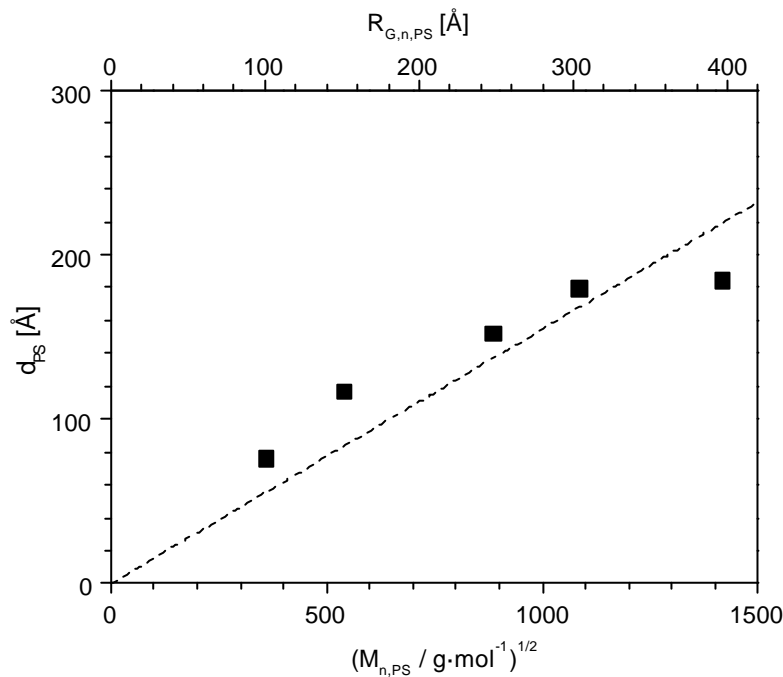


Abb. 118. Abhängigkeit der Schichtdicke an verankertem Poly(styrol) von dessen zahlengemitteltem Molekulargewicht bzw. dessen Gyrationradius. Immobilisierung und UV-Verankerung auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid 3.

Abschließende AFM-Untersuchungen (Abb. 119) zeigen, daß die Substratrauhigkeit  $\Delta d_{\text{rms}}$  von 0.9 Å für einen Siliciumwafer als Referenzsubstrat hin zu 6.9 Å für plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid und 10.6 Å für verankertes Poly(styrol) auf plasmabgeschiedenem Siliciumoxid steigt. Trotzdem stellen die beiden Werte der modifizierten Substrate geringe Rauigkeiten dar und implizieren, daß relativ glatte, homogene Schichten vorliegen.

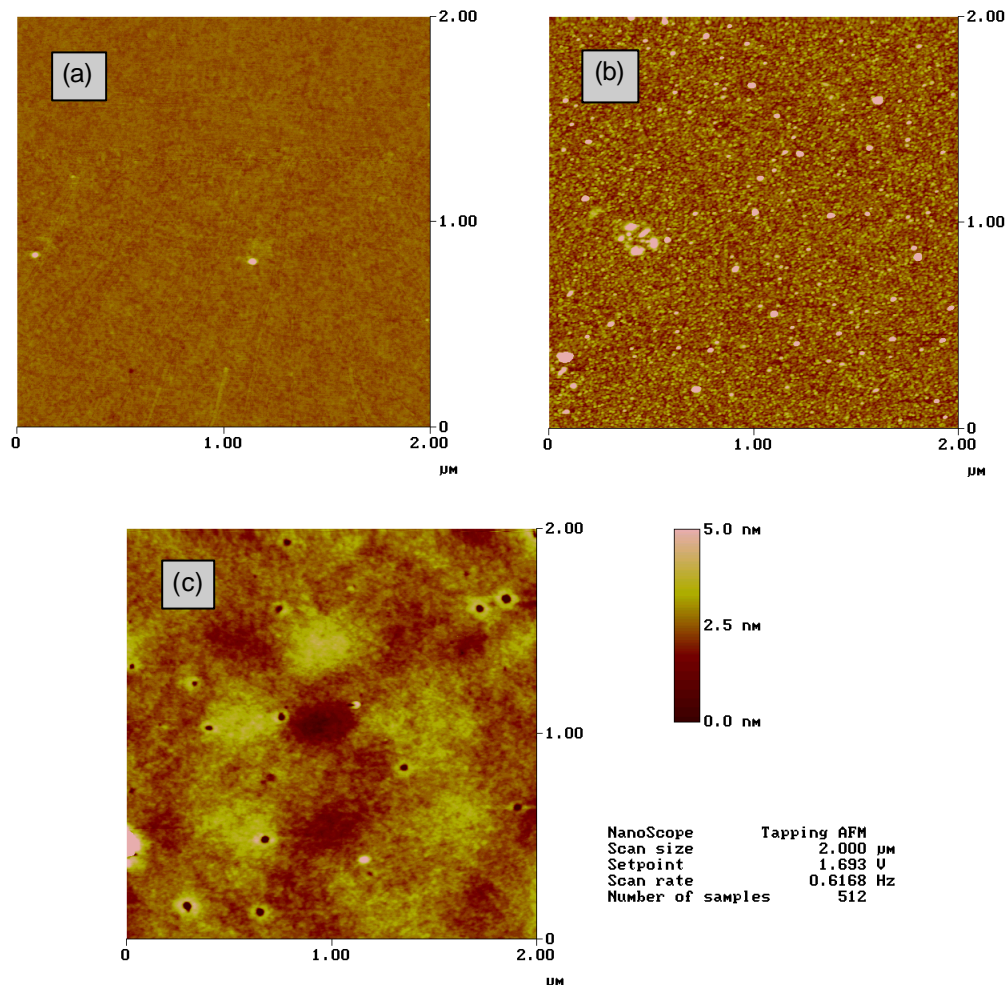


Abb. 119. AFM-Aufnahmen von  $(2\ \mu\text{m})^2$ -Oberflächen im Klopfmodus bei einer gemeinsamen minimalen Rauheitskala der Größe  $50\ \text{\AA}$ . (a) Siliciumwafer als Referenzsubstrat ( $Dd_{\text{rms}} = 0.9\ \text{\AA}$ ). (b) Plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid 7 ( $Dd_{\text{rms}} = 6.9\ \text{\AA}$ ,  $d_{\text{SiO}_2} = 235\ \text{\AA}$ ). (c) Verankertes Poly(styrol) auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid 7 ( $Dd_{\text{rms}} = 10.6\ \text{\AA}$ ,  $d_{\text{PS}} = 190\ \text{\AA}$ ,  $M_{n,\text{PS}} = 2\ 010\ 000\ \text{g/mol}$ ,  $d_{\text{SiO}_2} = 272\ \text{\AA}$ ).

Die dargestellten Untersuchungen demonstrieren, daß durch die Immobilisierung von 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon unter nachfolgender UV-Verankerung von Poly(styrol) ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung der relativen Silanolgruppendifichte auf siliciumoxidischen Oberflächen, beispielsweise auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid, gegeben ist. Das Substrat in Abb. 111 könnte jedoch auch ein beliebiges anorganisches oder gar organisch polymeres Material darstellen. Die Plasmaabscheidung von Siliciumoxid ist prinzipiell auf jede Substratoberfläche, auch auf organisch polymere Substrate, möglich<sup>7,199</sup>. Auch die Immobilisierung von 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon wäre für organisch polymere Substrate möglich. Im oben beschriebenen Fall wurde bewußt das polare Lösungsmittel/Säurefänger-Paar Acetonitril/Pyridin

anstatt des literaturbekannt<sup>195</sup> unpolaren Paares Toluol/Triethylamin verwendet. Denn bei Verwendung dieses Paares würden viele organisch polymere Substrate während des Immobilisierungsprozesses unangetastet bleiben. Die UV-Verankerung durch das immobilisierte 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon ist für jeden Polymer mit aliphatischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Funktionalitäten praktikabel. Nur zur Beschichtung mit einem zweiten Polymeren und zum Herunterextrahieren desselben müßte ein entsprechendes Lösungsmittel gefunden werden. Somit wurde nebenbei ein potentiell möglicher Weg zur Oberflächenmodifizierung eines beliebigen anorganischen oder organisch polymeren Substrates mit einer fest verankerten Schicht eines beliebigen zweiten Polymeren gefunden.

### 4.4.3 Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid

Die Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid aus der Lösung, beispielsweise aus *n*-Heptan, wurde in der Literatur nur selten beschrieben. Es wurde beispielsweise von der Adsorption auf pulverförmiges Glas<sup>200</sup> und auf das natürliche Siliciumoxid eines planaren Siliciumwafers<sup>201</sup> berichtet. Der in der Literatur viel bekanntere Adsorptionsprozeß ist jedoch die Adsorption aus der Schmelze<sup>21,22,35,36</sup>, frei von jedem Lösungsmittel. In diesem Zusammenhang wird meist von der Adsorption auf Kieselgel als vielverwendeter Füllstoff für Poly(dimethylsiloxan) gesprochen. Die Adsorption aus der Schmelze wurde bisher immer streng von der Adsorption aus der Lösung getrennt<sup>21</sup>. Erst kürzlich wurde ein Zusammenhang zwischen der Adsorption aus der Lösung und aus der Schmelze für das natürliche Siliciumoxid auf der Oberfläche eines planaren Siliciumwafers hergestellt<sup>162</sup>. Hier wurde ein Skalierungsgesetz beschrieben, bei dem die adsorbierte trockene Schichtdicke an Poly(dimethylsiloxan)  $d_{\text{PDMS}}$  mit dem Volumenbruch  $\phi_{\text{PDMS}}^{7/8}$  an Poly(dimethylsiloxan) in Lösung skaliert:

$$d_{\text{PDMS}} \propto \phi_{\text{PDMS}}^{7/8}. \quad (\text{Gl. 133})$$

Ein derartiger Zusammenhang wurde bereits generell für terminal verankerte Polymermonolagen theoretisch dargelegt<sup>202</sup>. Das Skalierungsgesetz impliziert, daß für Adsorptionsprozesse aus der Schmelze ( $\phi_{\text{PDMS}} = 1$ ) die höchsten adsorbierten Schichtdicken  $d_{\text{PDMS}}$  erreicht werden. In der Lösung ist der Gyrationradius der Poly(dimethylsiloxan)-Kette höher als in der Schmelze (Knäuelaufweitung). Dies erniedrigt die erzielbare Oberflächendichte an adsorbierten Ketten, was zu einer Reduzierung der trockenen Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  führt. Um maximale Schichtdicken  $d_{\text{PDMS}}$  zu erreichen, wurden auch bei den folgenden Untersuchungen nur Adsorptionen aus der Schmelze durchgeführt. Man hat auf diesem Wege bereits Schichtdicken bis zu  $d_{\text{PDMS}} \approx 400 \text{ \AA}$  erhalten<sup>162</sup>. Dieser Wert ist deutlich höher als Schichtdicken von 30 - 50  $\text{\AA}$ , die typischerweise bei Polymeradsorptionen aus der Lösung erhalten werden (Kap. 3.1.1). Dies ist zum einen auf die Tatsache der Adsorption aus einer hochkonzentrierten Schmelze, bei der die Diffusionsbarriere aufgrund fehlender Knäuelaufweitung umgangen wird, zum anderen auf die einzigartige Wechselwirkung von Poly(dimethylsiloxan) mit Siliciumoxid, die im folgenden beschrieben wird, zurückzuführen.

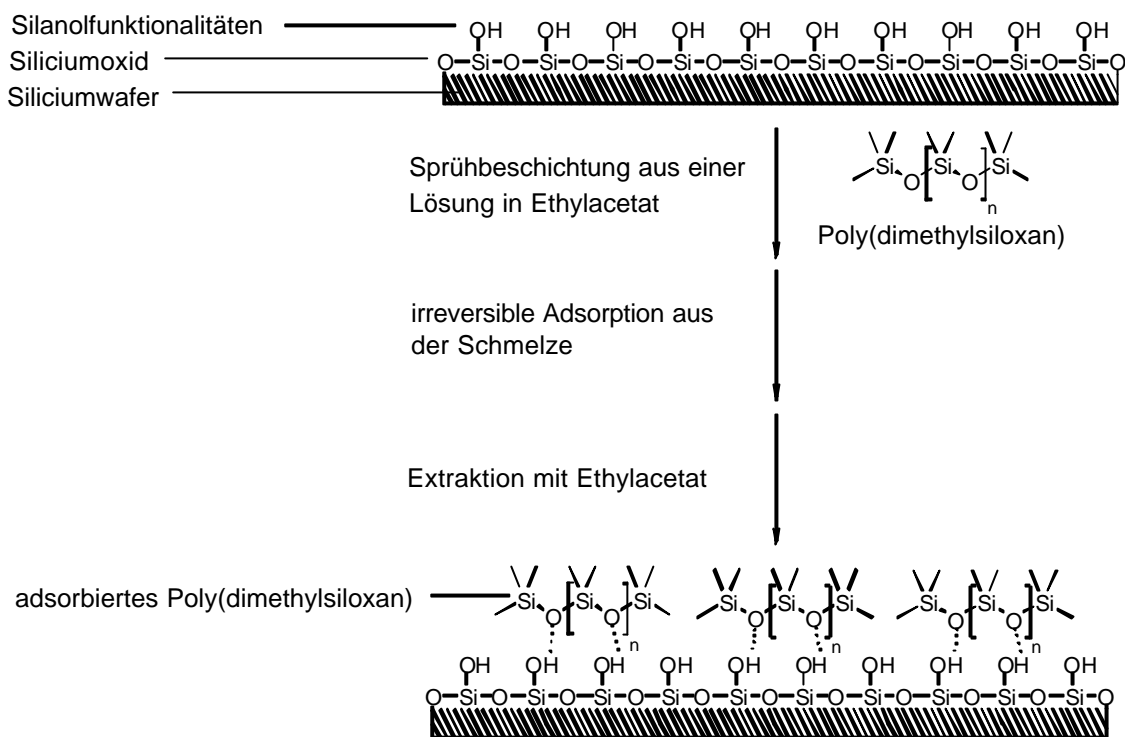


Abb. 120. Untersuchung der irreversiblen Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid. Der Prozeß erfolgt unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen des Poly(dimethylsiloxan) und den Silanolfunktionalitäten des Siliciumoxids.

Abb. 120 zeigt das einfache Konzept zur Untersuchung der Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf die Silanolgruppen des Siliciumoxids. Als Substrate werden zweiseitig polierte Siliciumwafer mit einer etwa 30 Å dicken Schicht aus natürlichem Siliciumoxid verwendet. Dies erfolgt aufgrund ihrer Praktikabilität zur gleichzeitigen qualitativen bzw. quantitativen Analyse durch IR-Spektroskopie in Transmission, Kontaktwinkelmessungen und Ellipsometrie. Sehr lange wurde diskutiert, ob die einzigartige Wechselwirkung von Poly(dimethylsiloxan) und Siliciumoxid auf einer physikalischen Bindung (Physisorption) oder einer chemischen Bindung (Chemisorption) basiert. Mittlerweile ist allgemein anerkannt worden, daß es sich bei der Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid um eine spontane irreversible Physisorption<sup>162</sup> unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen des Poly(dimethylsiloxan) und den Silanolfunktionalitäten des Siliciumoxids<sup>21,162,22</sup> handelt. Das Poly(dimethylsiloxan) wird aus einer Lösung in Ethylacetat aufgesprüht. Nach erfolgter Adsorption wird überschüssiges, nicht adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan) durch Extraktion mit Ethylacetat beseitigt, so daß nur die molekular dünne Schicht an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) verbleibt. Das Lösungsmittel

Ethylacetat wird gewählt, da es ein Lösungsmittel<sup>79,93</sup> für Poly(dimethylsiloxan), aber ein Nichtlösungsmittel für Poly(ethylen-*stat*-norbornen), das eigentliche zu modifizierende Substrat, darstellt.

In den folgenden Untersuchungen wird ausschließlich ditrimethylsilylterminiertes Poly(dimethylsiloxan) verwendet. Es sei angemerkt, daß bei der Adsorption von hydroxyterminiertem Poly(dimethylsiloxan) zusätzlich echte terminale Oberflächenverankerungen durch Kondensation der endständigen Hydroxygruppen mit den Silanolgruppen des Siliciumoxid erfolgen können<sup>162</sup> (Kap. 4.3.1).

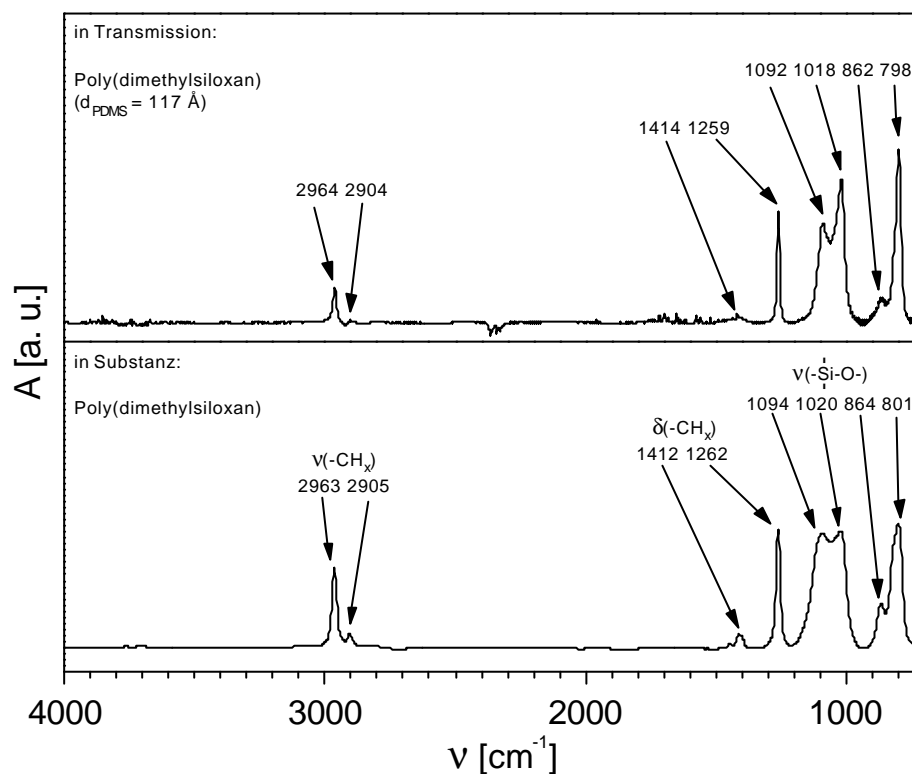


Abb. 121. IR-Spektrum in Transmission von auf einen Siliciumwafer adsorbierten Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,PDMS} = 131\,400$  g/mol,  $t = 72$  h,  $J = 20$  °C) im Vergleich zum Spektrum von Poly(dimethylsiloxan) in Substanz.

Oberfläche	☉H <sub>2</sub> O,f	☉H <sub>2</sub> O,s	☉H <sub>2</sub> O,r
	[°]	[°]	[°]
Siliciumwafer	21	16	3
Poly(dimethylsiloxan) (d <sub>PDMS</sub> = 153 Å) / Siliciumwafer	115	105	93

Tab. 11. Wasserkontaktwinkel vor und nach der Adsorption ( $M_{n,PDMS} = 131\,400$  g/mol,  $t = 72$  h,  $J = 20$  °C).

Der qualitative Nachweis der Präsenz von Poly(dimethylsiloxan) ist durch das IR-Spektrum in Transmission von auf einen Siliciumwafer adsorbierten Poly(dimethylsiloxan) gegeben, das gut mit dem IR-Spektrum in Substanz übereinstimmt (Abb. 121). Die Bandenzuweisung selbst erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>. Die Kontaktwinkel, die eine typische leichte Hysterese zeigen, demonstrieren den dramatischen Unterschied zwischen dem natürlichen hydrophilen Siliciumoxid eines Siliciumwafers mit einem sitzenden Wasserkontaktwinkel von  $\theta_{\text{H}_2\text{O},s} = 16^\circ$  und dem hydrophoben adsorbierten Poly(dimethylsiloxan) mit  $\theta_{\text{H}_2\text{O},s} = 105^\circ$ , wie er aus der Literatur<sup>31</sup> bekannt ist (Tab. 11).

Um für die spätere Modifizierung des Poly(ethylen-*stat*-norbornen), d. h. für die Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid, die günstigsten Parameter zu wählen, wurden die wesentlichen Parameter<sup>21</sup> des Adsorptionsprozesses variiert. Diese sind das zahlengemittelte Molekulargewicht  $M_{n,\text{PDMS}}$  des Poly(dimethylsiloxan), die Adsorptionszeit  $t$  und die Adsorptionstemperatur  $\vartheta$ . Die Variation des zahlengemittelten Molekulargewichtes  $M_{n,\text{PDMS}}$  bei konstanten Parametern  $t = 72 \text{ h}$  und  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$  ergab, daß sich die Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) proportional zur Wurzel des zahlengemittelten Molekulargewichtes  $M_{n,\text{PDMS}}$  verhält (Abb. 122). Für das höchste Molekulargewicht  $M_{n,\text{PDMS}} = 131\,400 \text{ g/mol}$  wurde eine maximale adsorbierte Schichtdicke bis zu  $d_{\text{PDMS,max}} \approx 150 \text{ \AA}$  erhalten. Zur Erklärung der beschriebenen Gesetzmäßigkeit wird die Proportionalität von Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  und zahlengemitteltem Gyrationradius  $R_{G,n,\text{PDMS}}$  der adsorbierten grenzflächennächsten Lage an Poly(dimethylsiloxan)-Knäueln angenommen:

$$d_{\text{PDMS}} \propto R_{G,n,\text{PDMS}} \quad (\text{Gl. 134})$$

Jede Poly(dimethylsiloxan)-Kette befindet sich, so wie die meisten Polymere, in der Konformation einer frei verbundenen Kette (statistischer Gauß-Knäuel). Es ist bekannt, daß der zahlengemittelte Gyrationradius  $R_{G,n,\text{PDMS}}$  dann mit der Wurzel aus dem zahlengemittelten Molekulargewicht  $M_{n,\text{PDMS}}$  skaliert<sup>180</sup>. Für Poly(styrol) in Substanz ist ein vergleichbarer Zusammenhang von  $z$ -gemitteltem Gyrationradius  $R_{G,z,\text{PS}}$  und massengemitteltem Molekulargewicht  $M_{w,\text{PS}}$  bekannt<sup>198</sup>:

$$R_{G,z,\text{PS}} = \frac{0.28 \text{ \AA}}{\sqrt{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \sqrt{M_{w,\text{PS}}} \quad (\text{Gl. 135})$$

Es wird angenommen, daß dieser Zusammenhang in etwa auch für die zahlengemittelten Größen  $R_{G,n,PDMS}$  und  $M_{n,PDMS}$  des Poly(dimethylsiloxan) gelte. Die beiden dargelegten Zusammenhänge erklären den experimentellen Befund:

$$d_{PDMS} \propto R_{G,n,PDMS} \approx \frac{0.28 \text{ \AA}}{\sqrt{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \sqrt{M_{n,PDMS}} \quad (\text{Gl. 136})$$

Man vergleiche auch mit Kap. 4.4.2. In Abb. 122 ist die Auftragung von  $d_{PDMS}$  gegen  $M_{n,PDMS}$  und  $R_{G,n,PDMS}$  zu sehen. Man erkennt, daß die Schichtdicke  $d_{PDMS}$  an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) sich in derselben Größenordnung wie der zahlengemittelte Gyrationradius  $R_{G,n,PDMS}$  bewegt und somit eine Monolage darstellt. Ein derartiger Zusammenhang wurde bereits zuvor<sup>21,203</sup> bei der Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Kieselgel gefunden.

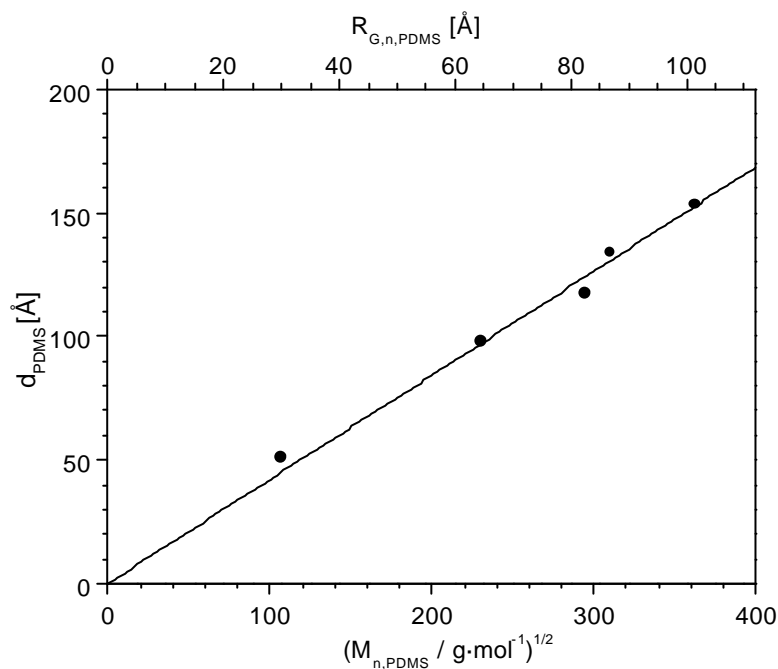


Abb. 122. Molekulargewichtsabhängigkeit der Schichtdicke ( $t = 72 \text{ h}$ ,  $J = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Auch die Kinetik der Adsorption auf Kieselgel wurde schon vielfach untersucht. Die beiden in der Literatur diskutierten Modelle, einerseits ein Diffusionsmodell und andererseits ein Modell einer Kinetik zweiter Ordnung, sollen hier kurz erläutert werden. Das erste und vielfach verbreitete Diffusionsmodell<sup>21,203,204,205</sup> resultiert aus einem konventionellen Diffusionsproblem. Da Siliciumoxid grundsätzlich durch eine molekular dünne Schicht von Wasser bedeckt ist<sup>1</sup>, muß vor der Adsorption des Poly(dimethylsiloxan) eine Dehydratisierung der Oberfläche und Diffusion des Wassers durch das Poly(dimethylsiloxan) hindurch erfolgen. Hierfür ist  $\tau$  eine charakteristische Zeitkonstante. Es wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption sich damit als  $(t \cdot \tau)^{-1/2}$  ergibt<sup>204</sup>,

wobei  $t$  die Adsorptionszeit darstellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde zusätzlich als proportional zur unbedeckten Oberfläche des Siliciumoxid angesetzt. Diese wiederum wurde durch die Differenz aus maximaler Oberflächenkonzentration an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan)  $c_{\text{aPDMS,max}}$  nach unendlicher Adsorptionszeit und der Oberflächenkonzentration  $c_{\text{aPDMS}}$  zum Zeitpunkt  $t$  ausgedrückt. Damit ergab sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption als:

$$\frac{dc_{\text{aPDMS}}(t)}{dt} = \frac{1}{\sqrt{t \cdot \tau}} \cdot (c_{\text{aPDMS,max}} - c_{\text{aPDMS}}(t)). \quad (\text{Gl. 137})$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist durch

$$c_{\text{aPDMS}}(t) = c_{\text{aPDMS,max}} \cdot \left(1 - \exp\left(-\left(t/\tau\right)^{1/2}\right)\right) \quad (\text{Gl. 138})$$

gegeben<sup>204</sup>. Im geschilderten Fall wurden jedoch planare Siliciumwafer als Substrate verwendet, daher war die Oberflächenkonzentration durch die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) gegeben:

$$d_{\text{PDMS}}(t) = d_{\text{PDMS,max}} \cdot \left(1 - \exp\left(-\left(t/\tau\right)^{1/2}\right)\right) \quad (\text{Gl. 139})$$

Hierbei stellt  $d_{\text{PDMS,max}}$  die maximale Schichtdicke nach unendlicher Adsorptionszeit dar.

Die oben geschilderte Kontrolle des Adsorptionsprozesses durch eine molekulare Schicht von Wasser wurde jedoch auch angezweifelt. Ein zweites jüngeres Modell<sup>206</sup> geht von einer Kinetik zweiter Ordnung aus. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit, also die Veränderung der Oberflächenkonzentration  $c_{\text{aPDMS}}$  an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) mit der Adsorptionszeit  $t$ , gegeben durch die Oberflächenkonzentration  $c_{\text{OH}}$  an Silanolfunktionalitäten und  $c_{\text{fPDMS}}$  an freiem Poly(dimethylsiloxan):

$$\frac{dc_{\text{aPDMS}}(t)}{dt} = k \cdot c_{\text{OH}}(t) \cdot c_{\text{fPDMS}}(t), \quad (\text{Gl. 140})$$

wobei  $k$  die Geschwindigkeitskonstante darstellt. Es wird angenommen, daß jedes freie Poly(dimethylsiloxan)-Molekül an  $N$  Silanolfunktionalitäten adsorbiert:

$$c_{\text{OH},0} = N \cdot c_{\text{fPDMS},0}. \quad (\text{Gl. 141})$$

Dabei stellen  $c_{\text{OH},0}$  und  $c_{\text{fPDMS},0}$  die entsprechenden Oberflächenkonzentrationen zu Beginn des Adsorptionprozesses dar. Mit Hilfe der Substitutionen

$$c_{\text{OH}}(t) = c_{\text{OH},0} - N \cdot c_{\text{aPDMS}}(t) \quad (\text{Gl. 142})$$

$$c_{\text{fPDMS}}(t) = c_{\text{fPDMS},0} - c_{\text{aPDMS}}(t) \quad (\text{Gl. 143})$$

ergibt sich folgende Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dc_{\text{aPDMS}}(t)}{dt} = k \cdot N \cdot \left( c_{\text{fPDMS},0} - c_{\text{aPDMS}}(t) \right)^2. \quad (\text{Gl. 144})$$

Deren Lösung ist durch

$$c_{\text{aPDMS}}(t) = c_{\text{fPDMS},0} \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + k \cdot N \cdot c_{\text{fPDMS},0} \cdot t} \right) \quad (\text{Gl. 145})$$

gegeben<sup>206</sup>. Es wurden jedoch planare Substrate verwendet. Eine entsprechende Formulierung für die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) lautet daher

$$d_{\text{PDMS}}(t) = d_{\text{PDMS,max}} \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + k \cdot N \cdot d_{\text{PDMS,max}} \cdot t} \right), \quad (\text{Gl. 146})$$

wobei  $d_{\text{PDMS,max}}$  die maximale Schichtdicke nach unendlich langer Adsorptionszeit darstellt. Abb. 123 zeigt die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  in Abhängigkeit der Adsorptionszeit  $t$  bei konstanten Parametern  $M_{\text{n,PDMS}} = 131\,400$  g/mol und  $\vartheta = 20$  °C. Es zeigt sich ein anfängliches rasches Steigen und ein erkennbares Annähern gegen einen Maximalwert, wie es bereits für die Adsorption auf Kieselgel<sup>32,203,204,205,206</sup> beschrieben wurde. Nach 72 h wird eine maximale adsorbierte Schichtdicke  $d_{\text{PDMS,max}} \approx 150$  Å erhalten. Die experimentellen Werte lassen sich sowohl mit dem Diffusionsmodell als auch mit dem Modell einer Kinetik zweiter Ordnung im untersuchten Bereich für die Adsorptionszeit  $t$  gut anpassen. Mit dem Diffusionsmodell wird eine Zeitkonstante von  $\tau = 11$  h ermittelte. In der Literatur ist für die Adsorption auf Kieselgel bei  $M_{\text{n,PDMS}} = 227\,000$  g/mol und bei  $\vartheta = 70$  °C eine Zeitkonstante von  $\tau = 144$  h bekannt<sup>205</sup>. Für die Adsorption auf Kieselgel wurde gezeigt, daß die Zeitkonstante  $\tau$  vom Molekulargewicht  $M_{\text{n,PDMS}}$  nahezu unabhängig ist<sup>21,205</sup> und mit fallender Adsorptionstemperatur  $\vartheta$  steigt<sup>205</sup>. Somit sollte die Zeitkonstante  $\tau$  bei  $\vartheta = 20$  °C sogar noch größer als 144 h sein. Diese Diskrepanz zur Adsorption auf Siliciumwafer ist auf die Art des Substrates zurückzuführen, denn es ist einsichtig, daß die Adsorption an die nahezu ideal planare Oberfläche eines Siliciumwafers deutlich schneller verläuft als innerhalb eines mechanisch vermengten, heterogenen Gemisches aus hochviskosem Poly(dimethylsiloxan) und Kieselgelpartikeln. Für das Modell einer Kinetik zweiter Ordnung wird

eine Geschwindigkeitskonstante von  $k \cdot N \cdot d_{\text{PDMS}} = 0.16 \text{ s}^{-1}$  bei  $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt. Auch diese große Abweichung zum Literaturwert von  $k \cdot N \cdot d_{\text{PDMS}} = 0.016 \text{ s}^{-1}$  bei  $\vartheta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  ist auf denselben oben geschilderten Zusammenhang zurückzuführen.

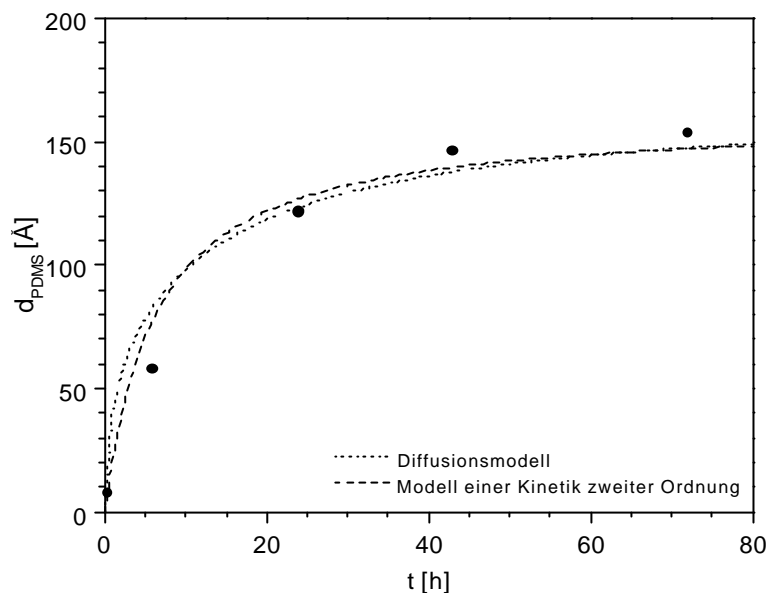


Abb. 123. Zeitabhängigkeit der Schichtdicke ( $J = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M_{n,\text{PDMS}} = 131\,400 \text{ g/mol}$ ). Es erfolgte eine Anpassung mit dem Diffusionsmodell ( $d_{\text{PDMS,max}} = 160 \text{ \AA}$ ;  $t = 11 \text{ h}$ ) und mit dem Modell einer Kinetik zweiter Ordnung ( $d_{\text{PDMS,max}} = 160 \text{ \AA}$ ;  $k \cdot N = 0.0010 \text{ \AA}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Eine Steigerung der Adsorptionstemperatur  $\vartheta$  bei konstanten Parametern  $M_{n,\text{PDMS}} = 131\,400 \text{ g/mol}$  und  $t = 0.5 \text{ h}$  an der Luft zeigt eine Zunahme der adsorbierten Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$ , bis sie bei  $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  ihr Maximum mit  $d_{\text{PDMS,max}} \approx 150 \text{ \AA}$  erreicht (Abb. 124). D. h. bei deutlich geringerer Adsorptionszeit  $t$  wird durch Erhöhung der Temperatur  $\vartheta$  dieselbe maximale Schichtdicke wie bei  $t = 72 \text{ h}$  und  $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Nebenbei sei erwähnt, daß die Konditionen  $t = 0.5 \text{ h}$  und  $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  die typischen Konditionen zur Siliconisierung von Glasoberflächen<sup>31,32,33,34</sup> sind. Bei weiterer Erhöhung der Adsorptionstemperatur  $\vartheta$  zeigt sich jedoch wieder eine Abnahme der Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$ , da oberhalb von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ein oxidativer Kettenabbau<sup>35</sup> im Poly(dimethylsiloxan) erfolgt. Parallel zu den adsorbierten Schichtdicken wurden auch die sitzenden Wasserkontaktwinkel bestimmt. Es zeigen sich bei  $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und oberhalb von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  Kontaktwinkel, die kleiner sind als  $\theta_{\text{H}_2\text{O,s}} = 105 \text{ }^\circ$  für adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan) (Tab. 11). Die erste Abweichung ist einfach auf eine noch zu geringe Schichtdicke zurückzuführen. Viel interessanter ist jedoch das Fallen des Kontaktwinkels oberhalb von  $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hier werden durch Oxidation<sup>35</sup> vergleichsweise polare Sauerstofffunktionalitäten in das Poly(dimethylsiloxan)

eingebaut, die den Kontaktwinkel erniedrigen. Das beschriebene Fallen des Wasserkontaktwinkels oberhalb von  $\vartheta = 300\text{ °C}$  wurde auch schon bei der Siliconisierung von Glasoberflächen<sup>31</sup> beobachtet.

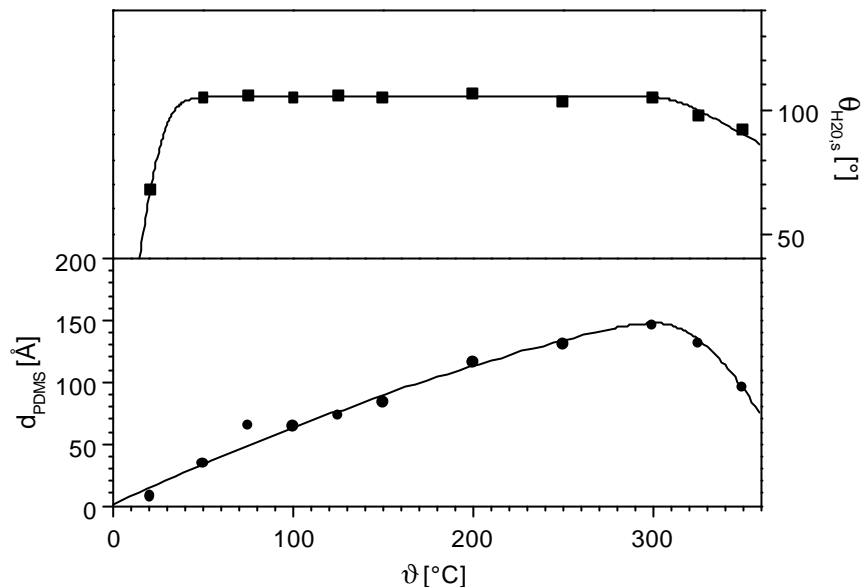


Abb. 124. Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke ( $t = 0.5\text{ h}$ ,  $M_{n,PDMS} = 131\,400\text{ g/mol}$ ). Zusätzlich ist die Veränderung des sitzenden Wasserkontaktwinkels angegeben.

Aus dem Vergleich der Variationen des Molekulargewichtes  $M_{n,PDMS}$  (bei  $t = 72\text{ °C}$  und  $\vartheta = 20\text{ °C}$ ), der Adsorptionszeit  $t$  (bei  $M_{n,PDMS} = 131\,400\text{ g/mol}$  und  $\vartheta = 20\text{ °C}$ ) und der Adsorptionstemperatur  $\vartheta$  (bei  $t = 0.5\text{ h}$  und  $M_{n,PDMS} = 131\,400\text{ g/mol}$ ) geht somit zusammenfassend hervor, daß die nach unendlich langer Adsorptionszeit  $t$  erreichbare maximale Schichtdicke  $d_{PDMS}$  zwar eine Funktion des zahlengemittelten Molekulargewichtes  $M_{n,PDMS}$ , jedoch keine Funktion der Adsorptionstemperatur ist:

$$d_{PDMS,max} = d_{PDMS,max}(M_{n,PDMS}). \quad (Gl. 147)$$

Im Falle des Molekulargewichtes  $M_{n,PDMS} = 131\,400\text{ g/mol}$  ist für  $\vartheta = 20\text{ °C}$  bzw.  $\vartheta = 300\text{ °C}$  die unendlich lange Adsorptionszeit mit  $t = 72\text{ h}$  bzw.  $t = 0.5\text{ h}$  gut angenähert. Hier werden maximale adsorbierte Schichtdicken von  $d_{PDMS,max} \approx 150\text{ Å}$  erreicht. Die Parameter  $M_{n,PDMS} = 131\,400\text{ g/mol}$ ,  $t = 72\text{ h}$  und  $\vartheta = 20\text{ °C}$  werden zugleich die Konditionen für die spätere Modifizierung des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) (Kap. 4.4.4) sein, da ein Prozeß bei Raumtemperatur am einfachsten zu handhaben ist.

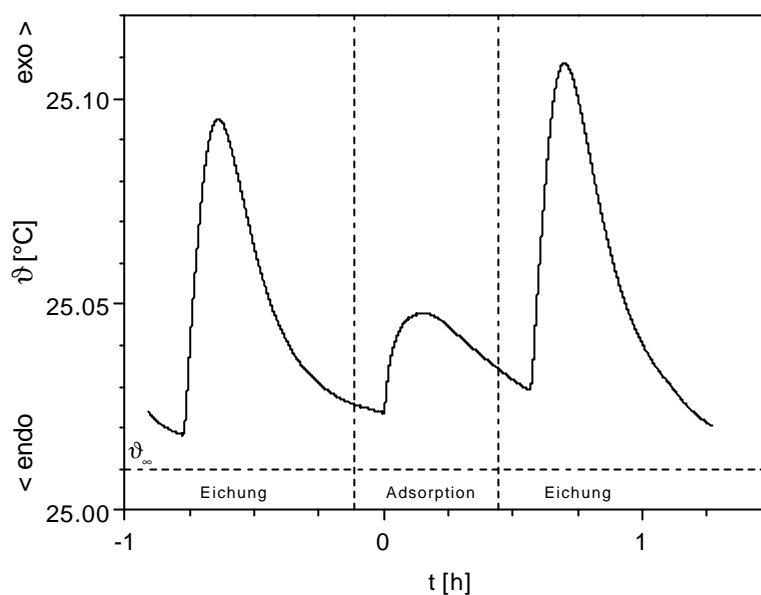


Abb. 125. Temperatursprung aufgrund beginnender Adsorption für Ansatz 2 bei der Vermischung von Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,PDMS} = 11\,400\text{ g/mol}$ ) und Kieselgel. Das Signal ist von je einer Eichung der Energie  $Q_E = 5\text{ J}$  umgeben. Die Asymptote  $J_{\infty}$  liegt aufgrund der zugeführten Rührenergie etwa  $0.01\text{ °C}$  oberhalb von  $25\text{ °C}$ .

Die Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid wurde auch mit Hilfe semiadiabatischer Adsorptionskalorimetrie untersucht. In diesem Fall wurden aufgrund der geringen Oberfläche keine planaren Siliciumwafer sondern Kieselgel von hoher spezifischer Oberfläche  $A_{\text{spez,SiO}_2} = 285\text{ m}^2/\text{g}$  verwendet. Für eine Messung wurden eine Masse  $m_{PDMS,0} \approx 1\text{ g}$  an Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,PDMS} = 11\,400\text{ g/mol}$ ) und eine Masse  $m_{SiO_2} \approx 1\text{ g}$  an Kieselgel unter semiadiabatischen Bedingungen bei  $25\text{ °C}$  miteinander vermischt. Abb. 125 zeigt einen dafür typischen Verlauf der Temperatur  $\vartheta$  gegen die Adsorptionszeit  $t$ . Die beginnende Adsorption ist durch einen deutlichen exothermen Temperatursprung zu erkennen. Die zur vollständigen Adsorption erforderliche Zeit von  $t \approx 72\text{ h}$  liegt jedoch deutlich oberhalb der semiadiabatischen Zeitkonstante  $\tau_s = 2.22\text{ h}$ <sup>53</sup> des Kalorimeters. Daher repräsentiert dieser Temperatursprung nur eine Adsorptionszeit von  $t \approx \tau_s/10 \approx 0.25\text{ h}$ , bevor die semiadiabatische Zeitkonstante  $\tau_s$  den Temperaturverlauf wieder bestimmt<sup>53</sup>. Die diesem Temperatursprung entsprechende Wärmetönung  $\Delta H$  ist somit gleich der Schmelzadsorptionenthalpie  $\Delta H_{SA}$  der innerhalb von  $t \approx 0.25\text{ h}$  adsorbierten Ketten. Die bezüglich Dimethylsiloxanwiederholungseinheiten molare Schmelzadsorptionenthalpie von Poly(dimethylsiloxan) auf Kieselgel ist mit  $\Delta H_{SA,mol} = -27.7\text{ kJ/mol}$  bekannt<sup>207</sup>.  $|\Delta H_{SA,mol}|$  liegt sogar höher als die typische Bindungsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung, die mit  $10\text{ kJ/mol}$

angegeben wird<sup>21</sup>. Damit lassen sich die innerhalb von  $t \approx 0.25$  h adsorbierte Masse  $m_{\text{PDMS},a}$  und die Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  an Poly(dimethylsiloxan) abschätzen:

$$m_{\text{PDMS},a} = \frac{\Delta H_{\text{SA}} \cdot M_{\text{DMS}}}{\Delta H_{\text{SA},\text{mol}}}, \quad (\text{Gl. 148})$$

$$d_{\text{PDMS}} = \frac{m_{\text{PDMS},a} / \rho_{\text{PDMS}}}{m_{\text{SiO}_x} \cdot A_{\text{spez,SiO}_x}}. \quad (\text{Gl. 149})$$

Hierbei stellen  $M_{\text{DMS}} = 74.16$  g/mol die Molmasse einer Dimethylsiloxanwiederholungseinheit und  $\rho_{\text{PDMS}} = 0.98$  g/ml<sup>98</sup> die Dichte von Poly(dimethylsiloxan) dar. Die deutliche exotherme Wärmetönung  $\Delta H_{\text{SA}}$  ist somit aufgrund der hohen molaren Schmelzadsorptionsenthalpie  $|\Delta H_{\text{SA},\text{mol}}|$  auf die Adsorption einer Masse von lediglich  $m_{\text{PDMS},a} \approx 0.005$  g, was einer nominellen adsorbierten Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$  von nicht einmal 1 Å entspricht, innerhalb von  $t \approx 0.25$  h zurückzuführen (Tab. 12).

Ansatz #	$m_{\text{SiO}_x}$ [g]	$m_{\text{PDMS},0}$ [g]	$\Delta H_{\text{SA}}$ [J]	$m_{\text{PDMS},a}$ [g]	$d_{\text{PDMS}}$ [Å]
1	1.002	0.932	-1.93	~0.005	<1
2	1.001	0.992	-1.95	~0.005	<1

Tab. 12. Einwaagen, Schmelzadsorptionsenthalpie, abgeschätzte adsorbierte Masse und Schichtdicke für zwei unabhängige Messungen durch semiadiabatische Adsorptionskalorimetrie ( $M_{n,\text{PDMS}} = 11\,400$  g/mol,  $t \gg 0.25$  h,  $J = 25$  °C).

Obwohl es sich bei der untersuchten Adsorption lediglich um eine Physisorption unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken handelt, ist die Stabilität der adsorbierten Schichten sehr hoch. In der Literatur<sup>162</sup> wurde davon berichtet, daß einmal adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan) in anderen, jedoch nicht näher bezeichneten Medien nicht wieder heruntergewaschen werden kann. Dies wurde anhand mehrerer Behandlungsschritte mit ausgewählten Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen unter ausgewählten Konditionen und Temperaturen überprüft. Abb. 126 zeigt zunächst die auf einen Siliciumwafer adsorbierte Schichtdicke ( $M_{n,\text{PDMS}} = 131\,400$  g/mol,  $t = 72$  h,  $\vartheta = 20$  °C) nach standardmäßiger Extraktion im Lösungsmittel Ethylacetat für 16 h. Weitere Extraktion mit Ethylacetat führt zu keiner Schichtdickenveränderung. Daher schließen sich mehrere Extraktionen mit Cyclohexan, einem guten<sup>190</sup> Lösungsmittel, an. Die Schichtdicke bleibt jedoch sowohl nach kontinuierlicher Extraktion für 16 h, nach Extraktion bei dessen Siedepunkt von 81 °C<sup>132</sup> für 16 h

als auch nach Extraktion unter Ultraschall bei 30 °C für 2 h konstant. Desweiterm wird keine Veränderung der Schichtdicke nach Extraktion mit Hexamethyldisiloxan, einem poly(dimethylsiloxan)ähnlichen Lösungsmittel, bei dessen Siedepunkt von 101 °C<sup>208</sup> für 16 h, beobachtet. Dasselbe gilt für die Immersion in Acetonitril, einem Nichtlösungsmittel, das in der Literatur als ein Desorptionsmittel<sup>200</sup> für auf Glaspulver adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan) beschrieben wurde, bei dessen Siedepunkt von 82 °C<sup>132</sup> für 16 h. Auch die Immersion in Wasser, einem bekannten Desorptionsmittel<sup>14</sup> für auf Siliciumoxid adsorbierte Polymere, für 16 h bringt keine Veränderung. Schließlich kann auch die Immersion in einem Wasser/THF-Gemisch im Volumenverhältnis 1 : 9, bei dem das Wasser als Desorptionsmittel und das THF als Lösungsmittel fungieren soll, beim Siedepunkt 66 °C<sup>132</sup> des THF für 16 h die Schichtdicke nicht verringern. Anhand dieser ausgewählten Beispiele wird somit bestätigt, daß adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan) durch Lösungsmittelbehandlung nicht herunterwaschbar ist.

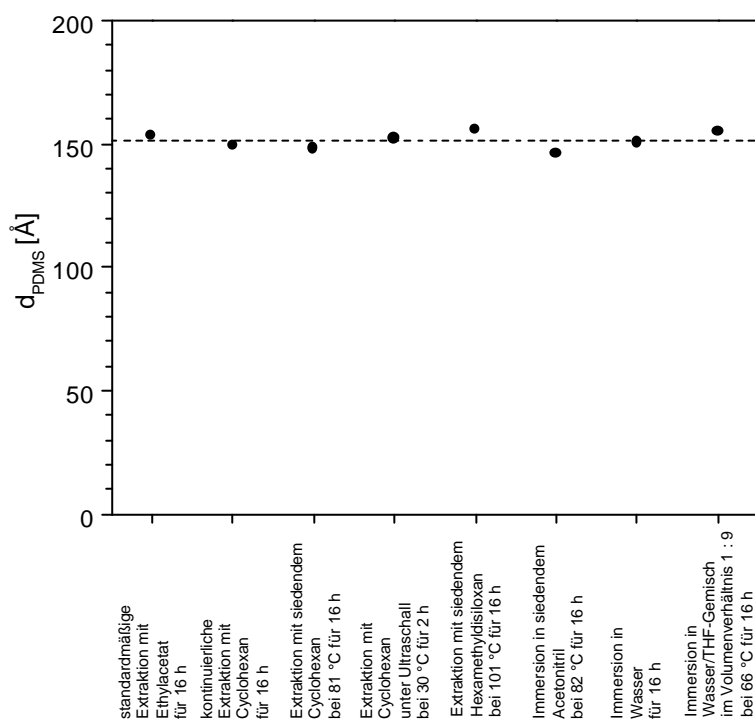


Abb. 126. Schichtdicke ( $M_{n,PDMS} = 131\,400$  g/mol,  $t = 72$  h,  $J = 20$  °C) nach im Verlauf verschiedener Behandlungsschritte.

Es wurde bereits angemerkt, daß die Siliconierung von Glasoberflächen<sup>31,32,33,34</sup>, beispielsweise zur Hydrophobierung aber auch zur Verbesserung Ihrer Reibungseigenschaften, nach einem ähnlichen Verfahren erfolgt. Hier wird im allgemeinen zunächst die entfettete, frisch gereinigte Glasoberfläche durch Sprühen, Streichen oder Tauchen mit Poly(dimethylsiloxan) in Form einer

---

Emulsion in Wasser bzw. einer Lösung beschichtet. Nach Verdunsten des Wassers bzw. des Lösungsmittels wird die Beschichtung durch Tempern bei 300 °C für 0.33 - 0.75 h fixiert. Es wurde jedoch in keinem der literaturbeschriebenen Fälle<sup>31,32,33,34</sup> von einem möglichen Herunterextrahieren des nichtverankerten Materials und der Präsenz einer ultradünnen Monolage berichtet, wie es im Gegensatz dazu weiter oben beschrieben worden ist. Welcher Prozeß hinter diesem Fixieren steht, wurde sowohl in der veröffentlichten wissenschaftlichen Literatur<sup>31,32</sup> als auch in Anwendungsbroschüren kommerzieller Produkte<sup>33,34</sup> nicht erläutert. Es ist jedoch naheliegend, daß es sich bei der Siliconisierung von Glasoberflächen um dieselbe irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) an die Silianolgruppen des Siliciumoxids handelt, das bekanntermaßen den Hauptbestandteil von Glas bildet.

#### 4.4.4 Exkurs: Reibung unter Einsatz von Schmiermitteln

Eine Schmierung kann sowohl durch niedermolekulare Flüssigkeiten als auch durch Polymere erfolgen. Aufgrund unterschiedlicher Mechanismen wird die geschmierte Reibung meist weitgehend getrennt von der ungeschmierten Reibung (Kap. 4.1.3) betrachtet. Bei der geschmierten Reibung wird vereinfacht zwischen drei nanotribologischen Regimen<sup>1</sup> unterschieden (Abb. 127). Von Bulkschmierung (*bulk lubrication*) wird bei  $200 \text{ \AA} \leq d$  geredet. Grenzbereichschmierung (*boundary lubrication*) tritt bei Schichtdicken  $d \leq 20 \text{ \AA}$  auf. Von Übergangsbereichschmierung (*intermediate lubrication*) wird bei Schichtdicken  $20 \text{ \AA} \leq d \leq 200 \text{ \AA}$  gesprochen. Letzteres sind Größenordnungen von Polymermonolagen, in denen sich deren Gyrationen  $R_G$  bewegt. Die Wechselwirkung zwischen Schmiermittel und Substrat kann auf van-der-Waals-Kräften oder sogar auf Physisorption durch Wasserstoffbrücken beruhen<sup>1</sup>.

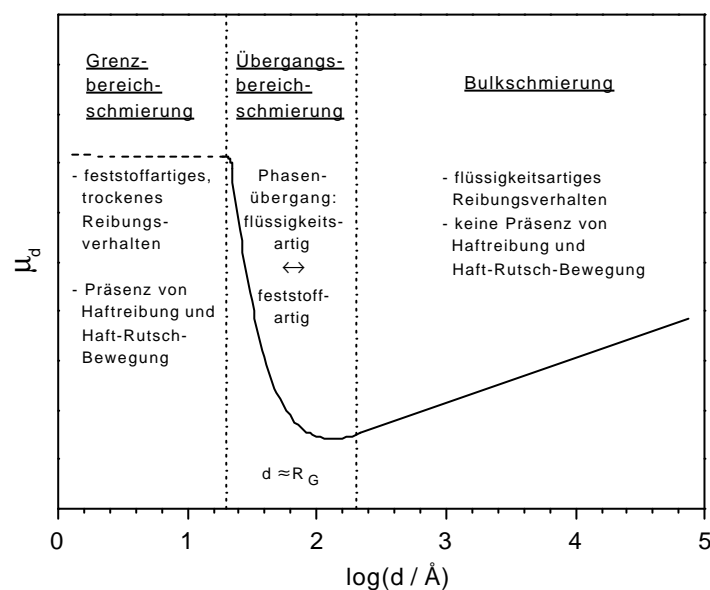


Abb. 127. Vereinfachte Darstellung zu den drei nanotribologischen Regimen. Unter Übergangsbereichschmierung werden die günstigsten Reibungseigenschaften beobachtet.

Mit fallender Schichtdicke  $d$  des Schmiermittels fällt der dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_d$  unter Bulkschmierung langsam ab, nimmt nur unter Übergangsbereichschmierung einen minimalen Wert an und steigt unter Grenzbereichschmierung wieder deutlich an. Unter Bulkschmierung unterdrückt ein flüssigkeitsartiges (*liquid like*) Reibungsverhalten jede Haftreibung oder Haft-Rutsch-Bewegung. Die Schmiermittelschichten wirken dabei wie ein Kissen, das die beiden Reibpartner auf konstantem Abstand hält und Oberflächenverhakungen vermeidet. Unter

---

Übergangsbereichschmierung kann ein Phasenübergang von flüssigkeitsartigem zu feststoffartigem (*solid like*) Reibungsverhalten erfolgen. Bei der Grenzbereichschmierung führt eben dieses feststoffartige, trockene Reibungsverhalten zu beobachtbarer Haftreibung und Haft-Rutsch-Bewegung. Es sei angemerkt, daß die geschmierte Reibung, ebenso wie die ungeschmierte Reibung auch, oft mit Abrieb (*wear*) durch mechanische Scherung verbunden ist.

#### 4.4.5 Kombinierte Anwendung auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen)

Nachdem nun einerseits das auf Siliciumwafer plasmaabgeschiedene Siliciumoxid und andererseits die irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumwafer charakterisiert worden ist, erfolgt nun die kombinierte Anwendung beider Unterprozesse auf die Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche nach dem vorgestellten Gesamtprozeß (Abb. 110).

Die Plasmaabscheidung (Kap. 3.2.2) von Hexamethyldisiloxan auf organisch-polymere Substrate ist bekannt. So wurde beispielsweise schon der PECVD-Prozeß für die Abscheidung von Hexamethyldisiloxan auf Poly(propylen) aus einem Radiowellenplasma beschrieben<sup>199</sup>. Ebenso wurde bereits von der Hexamethyldisiloxanabscheidung aus einem Mikrowellenplasma auf Poly(ethylenterephthalat) oder Polycarbonat in einem PICVD-Prozeß berichtet<sup>7</sup>. Bei dem in dieser Arbeit angewendeten PICVD-Prozeß jedoch erfolgt die Abscheidung von reinem Siliciumoxid aus einem gemischten Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff-Mikrowellenplasma auf das Poly(ethylen-*stat*-norbornen). Die Abscheidungen werden dabei analog zu den zuvor festgelegten Bedingungen durchgeführt, wobei sich die Untersuchungen aufgrund der höchsten Silanolgruppendichte auf die Parametersätze 5, 7 und 8 beschränkten (Kap. 4.4.2).

Im zweiten Schritt erfolgt die irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf dieses plasmaabgeschiedene Siliciumoxid. Dazu werden die zuvor festgelegten Parameter verwendet, die zu einer maximalen Schichtdicke an Poly(dimethylsiloxan) geführt haben. Diese sind ein zahlengemittelttes Molekulargewicht des Poly(dimethylsiloxan) von  $M_{n,PDMS} = 131\,400$  g/mol, eine Adsorptionszeit von  $t = 72$  h und eine Adsorptionstemperatur von  $\vartheta = 20$  °C (Kap. 4.4.3).

Das eigentliche Ziel der Untersuchungen bleibt, die Reibungseigenschaften, insbesondere die hohe Haftreibung, von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) gegenüber exemplarisch gewähltem Chlorbutylgummi 1 für die Anwendung in Einwegspritzen zu verbessern. Dies erfolgt bei den zuvor sinnvoll festgelegten Parametern Normalkraft  $F_N = 2.52$  N, Zugeschwindigkeit  $v = 20$  mm/min und Kontaktzeit  $t = 1$  min (Kap. 4.1.4). Als Substrate werden auf Goldoberflächen aufgeschleuderte Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Filme der Dicke  $d_{PEN} \approx 580$  Å genutzt. Diese Substrate können sowohl zur qualitativen bzw. quantitativen Analyse durch IR-Spektroskopie unter streifendem Einfall, Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie und AFM verwendet werden. Darauf aufgeschleuderten Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Filme sind gegen das zur Sprühbeschichtung und Extraktion verwendete Ethylacetat stabil.

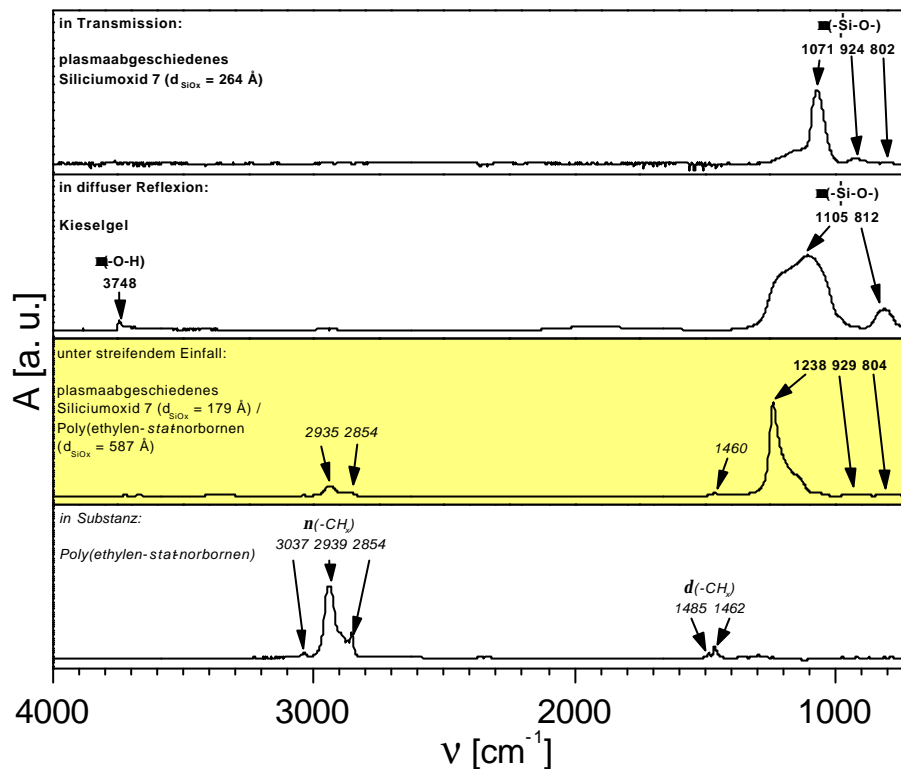


Abb. 128. IR-Spektrum von Poly(ethylen-stat-norbornen) nach Plasmaabscheidung von Siliciumoxid. Zum Vergleich sind die Spektren von Poly(ethylen-stat-norbornen), Kieselgel und plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid mitangegeben.

Es zeigte sich erneut, daß sich die IR-Spektren der unter verschiedenen Parametersätzen abgeschiedenen Siliciumoxidschichten nicht unterscheiden. In Abb. 128 ist ein typisches IR-Spektrum unter streifendem Einfall auf Poly(ethylen-stat-norbornen) nach der Plasmaabscheidung von Siliciumoxid zu sehen. Ein Vergleich mit dem Spektrum von Poly(ethylen-stat-norbornen) und dem Spektrum von Kieselgel bzw. von auf einen Siliciumwafer plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid dokumentiert die Präsenz von Banden aus beiden Teilschichten. Auffallend ist jedoch die deutliche Verschiebung der markanten Silicium-Sauerstoff-Valanzschwingung von  $1071 \text{ cm}^{-1}$  für reines plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid hin zu  $1238 \text{ cm}^{-1}$  für auf Poly(ethylen-stat-norbornen) abgeschiedenes Siliciumoxid. Hier hat die geringe Inkorporation von organischem Substratmaterial offenbar zu einer Strukturveränderung im plasmaabgeschiedenen Siliciumoxid und somit zu einer Verschiebung der Resonanz geführt. Derartige Verschmelzungen von organischem Substratmaterial und plasmaabgeschiedener Schicht sind bekannt<sup>7</sup>.

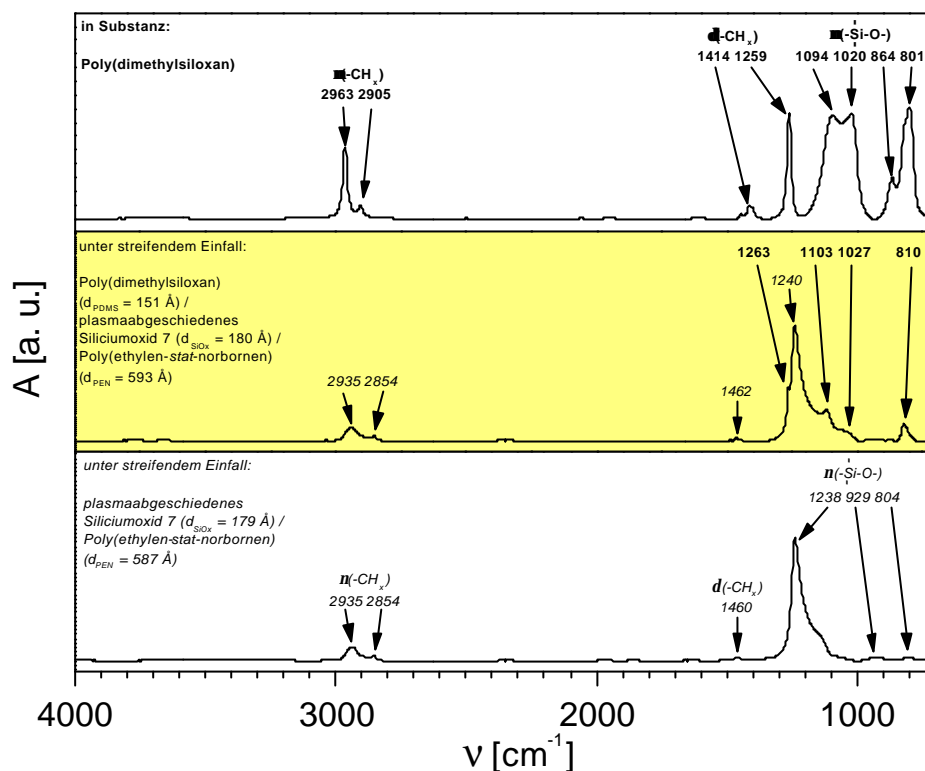


Abb. 129. IR-Spektrum von Poly(ethylen-stat-norbornen) nach Plasmaabscheidung von Siliciumoxid und Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,\text{PDMS}} = 131\,400$  g/mol,  $t = 72$  h,  $J = 20$  °C). Zum Vergleich sind die IR-Spektren von plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid auf Poly(ethylen-stat-norbornen) und von Poly(dimethylsiloxan) mitangegeben.

Abb. 129 zeigt, daß sich das IR-Spektrum unter streifendem Einfall auf Poly(ethylen-stat-norbornen) nach Plasmaabscheidung von Siliciumoxid und Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) aus den entsprechenden Banden der Vergleichsspektren von plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid auf Poly(ethylen-stat-norbornen) von Poly(dimethylsiloxan) zusammensetzt. Die Bandenzuweisung selbst erfolgte anhand der Literatur<sup>84</sup>.

Ebenso wie die IR-Spektren unterscheiden sich auch die sitzenden Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O},\text{s}}$  der unter verschiedenen Parametersätzen abgeschiedenen Siliciumoxidschichten untereinander nicht. Im Mittel fand man  $\theta_{\text{H}_2\text{O},\text{s}} = 33$  ° (Abb. 130).

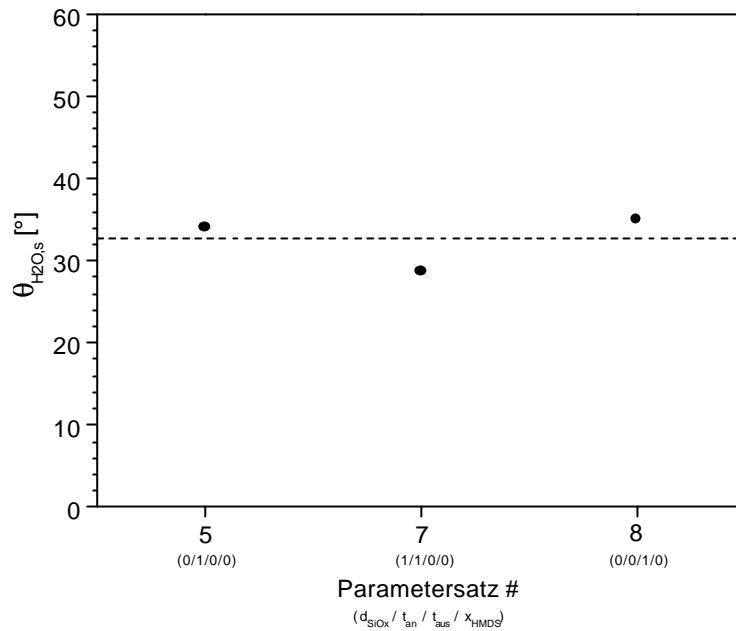


Abb. 130. Sitzender Wasserkontaktwinkel auf Siliciumoxid, das auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) plasmaabgeschieden wurde.

Typische fortschreitende  $\theta_{\text{HSO}_2,s}$  sitzende  $\theta_{\text{HSO}_2,s}$  und rückziehende Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O},r}$  sind in Tab. 13 zusammengestellt. Es zeigten sich keine größeren Hysteresen. Daher werden die weiteren Vergleiche auf den sitzenden Kontaktwinkel  $\theta_{\text{HSO}_2,s}$  eingeschränkt. Der Kontaktwinkel fiel von  $\theta_{\text{HSO}_2,s} = 98^\circ$  für Poly(ethylen-*stat*-norbornen) zu  $\theta_{\text{HSO}_2,s} = 35^\circ$  für auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) abgeschiedenes Siliciumoxid und stieg nach Adsorption des Poly(dimethylsiloxan) wieder auf  $\theta_{\text{HSO}_2,s} = 105^\circ$ , womit der Gesamtprozeß sehr anschaulich verfolgt werden kann. Der Vergleich des Kontaktwinkels für auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid und mit dem Kontaktwinkel für auf einen Siliciumwafer plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid zeigt keine Unterschiede. Das bedeutet, daß die vermutete Verschmelzung von Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substratmaterial und plasmaabgeschiedener Schicht offenbar nur lokal an der Grenzfläche vom Poly(ethylen-*stat*-norbornen) zum plasmaabgeschiedenen Siliciumoxid stattfand. Die eigentliche Oberfläche des auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) plasmaabgeschiedenen Siliciumoxid liegt somit in unverfälschter Struktur vor. Auch die Kontaktwinkel für auf plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid und für auf einen Siliciumwafer adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan) sind identisch.

Oberfläche	$\theta_{H_2O,f}$ [°]	$\theta_{H_2O,s}$ [°]	$\theta_{H_2O,r}$ [°]
Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)	108	98	85
plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid 8 ( $d_{SiO_x} = 201 \text{ \AA}$ ) / Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)	38	35	20
plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid 8 ( $d_{SiO_x} = 273 \text{ \AA}$ ) / Siliciumwafer (Referenzoberfläche)	36	32	21
Poly(dimethylsiloxan) ( $d_{PDMS} = 153 \text{ \AA}$ ) / plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid 8 ( $d_{SiO_x} = 173 \text{ \AA}$ ) / Poly(ethylen- <i>stat</i> -norbornen)	115	105	92
Poly(dimethylsiloxan) ( $d_{PDMS} = 153 \text{ \AA}$ ) / Siliciumwafer (Referenzoberfläche)	115	105	93

Tab. 13. Typische fortschreitende, sitzende und rückziehende Wasserkontaktwinkel auf den verschieden modifizierten Oberflächen. Vergleich mit Referenzoberflächen aus Tab. 10 und Tab. 11.

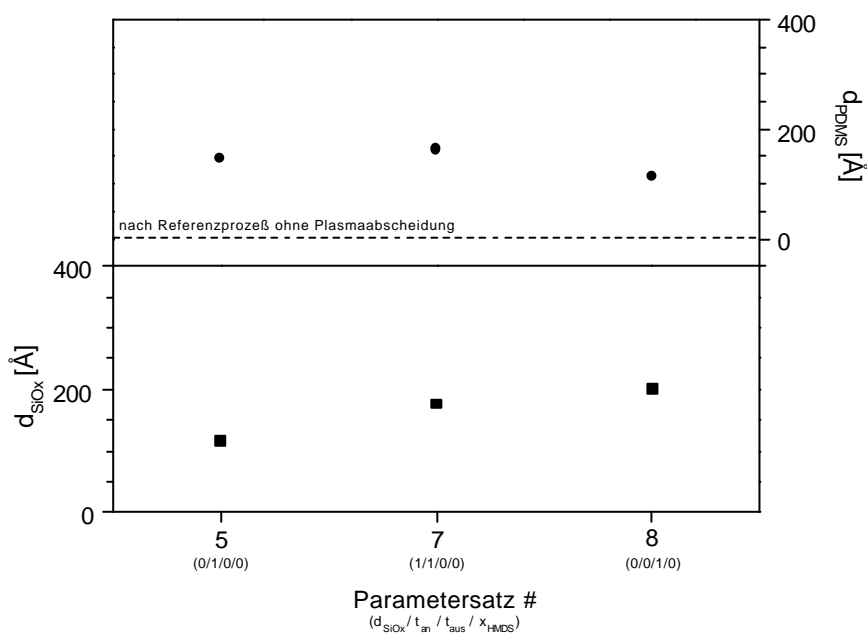


Abb. 131. Ellipsometrische Schichtdicken von adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,PDMS} = 131\,400 \text{ g/mol}$ ,  $t = 72 \text{ h}$ ,  $J = 20 \text{ °C}$ ) und plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen).

Abb. 131 beschreibt die unter den drei verschiedenen Parametersätzen erhaltenen Schichtdicken  $d_{SiO_x}$  an auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) plasmapolymertem Siliciumoxid, die nicht

alle die Zielvorgaben 200 bzw. 600 Å widerspiegeln und allesamt leicht unter den auf Siliciumwafern abgeschieden Schichtdicken  $d_{\text{SiO}_x}$  (Abb. 117) liegen. Letzteres ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die beim Plasmaprozeß aufgewendete Energie nicht komplett zur Abscheidung sondern auch zur Grenzflächenverschmelzung verwendet wurde. Abb. 131 zeigt ebenso die zugehörigen Schichtdicken an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan), die wie bei der Adsorption auf Siliciumwafer (Abb. 122) bei  $d_{\text{PDMS}} \approx 150$  Å liegen. Ein Referenzprozeß ohne Plasmaabscheidung von Siliciumoxid zeigte, daß Poly(dimethylsiloxan) nach Sprühbeschichtung mit Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,\text{PDMS}} = 131\,400$  g/mol) aus Ethylacetat, Warten für  $t = 72$  h bei  $\vartheta = 20$  °C und nach Extraktion mit Ethylacetat in keinsten Weise direkt auf der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche verankert werden kann. Das Referenzsubstrat verblieb damit unmodifiziert.

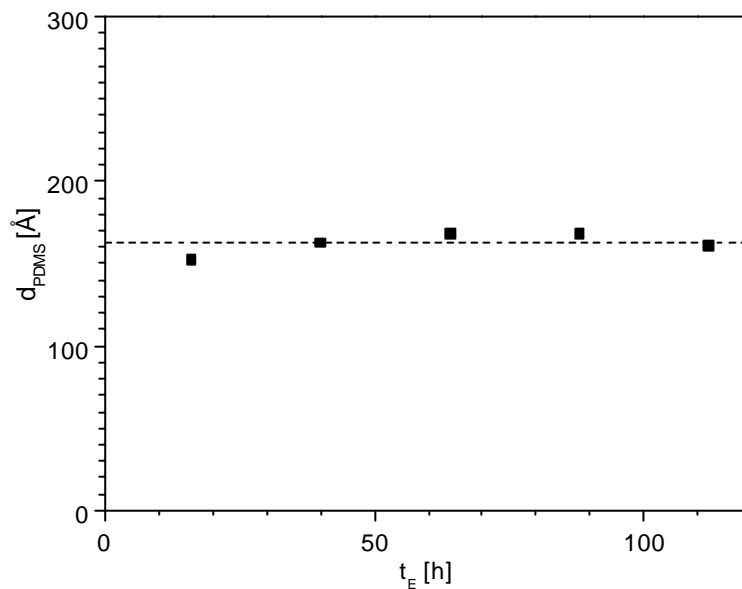


Abb. 132. Schichtdicke des adsorbierten Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid 8, das wiederum auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) plasmaabgeschieden wurde, gegen die Extraktionszeit mit Ethylacetat bei 20 °C.

Auch die Stabilität von adsorbierten Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid, das wiederum auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen) plasmaabgeschieden worden war, wurde untersucht (Abb. 132). Die Schichtdicke  $d_{\text{PDMS}}$ , die sich nach standardmäßiger Extraktion mit Ethylacetat bei 20 °C für 16 h eingestellt hatte, ließ sich auch bei langanhaltenden Extraktionszeiten  $t_E$  nicht weiter vermindern. Als Zusatzinformation impliziert dieses Ergebnis, daß das plasmapolymersierte Siliciumoxid selbst gegen Lösungsmittelbehandlung stabil ist.

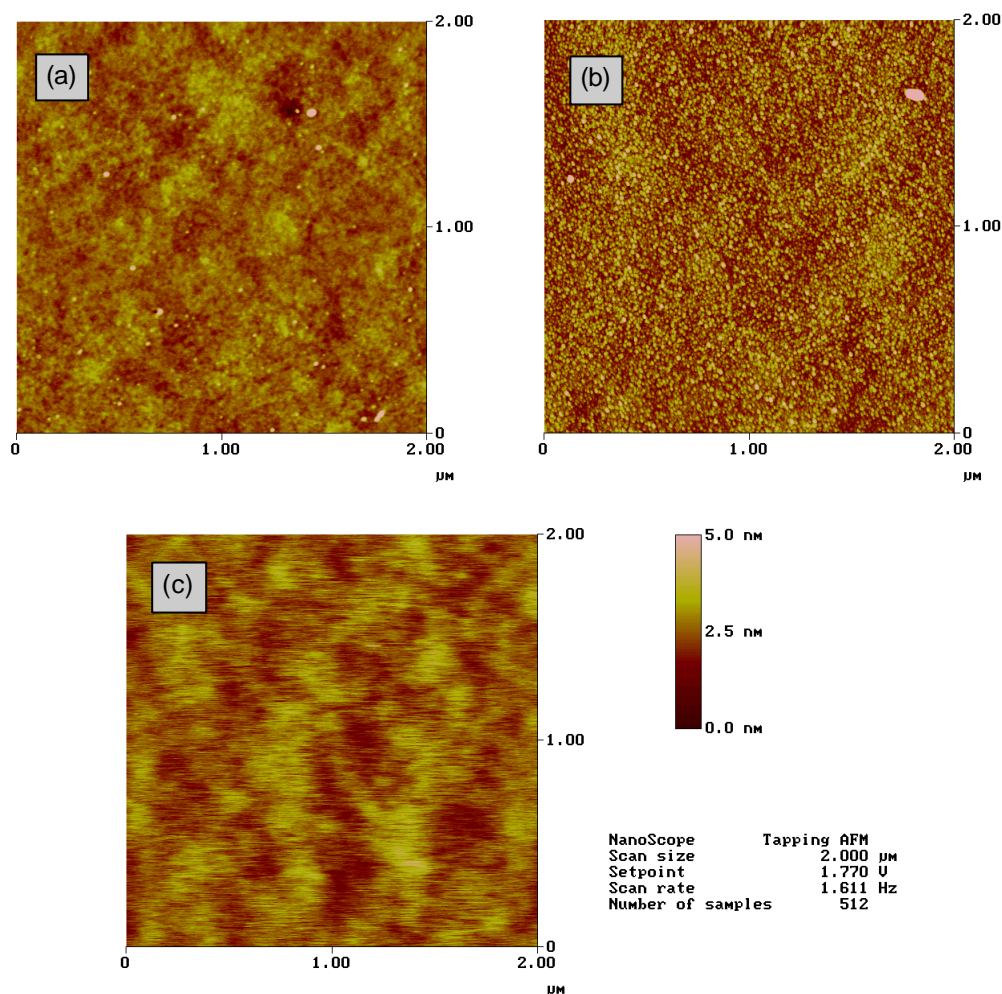


Abb. 133. AFM-Aufnahmen von  $(2\text{ nm})^2$ -Oberflächen im Klopfmodus bei einer gemeinsamen Rauigkeitsskala der Größe  $50\text{ \AA}$ . (a) Aufgeschleudertes Poly(ethylen-stat-norbornen) als Referenzsubstrat ( $\Delta d_{\text{rms}} = 3.7\text{ \AA}$ ). (b) Plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid 5 auf aufgeschleudertem Poly(ethylen-stat-norbornen) ( $\Delta d_{\text{rms}} = 7.0\text{ \AA}$ ,  $d_{\text{SiO}_2} = 131\text{ \AA}$ ). (c) Darauf adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan) ( $\Delta d_{\text{rms}} = 4.4\text{ \AA}$ ,  $d_{\text{PDMS}} = 141\text{ \AA}$ ,  $d_{\text{SiO}_2} = 103\text{ \AA}$ ).

Abschließende AFM-Untersuchungen (Abb. 133) zeigen Rauigkeiten  $\Delta d_{\text{rms}}$  von  $3.7\text{ \AA}$  für aufgeschleudertes Poly(ethylen-stat-norbornen) als Referenzsubstrat, von  $7.0\text{ \AA}$  für plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid auf aufgeschleudertem Poly(ethylen-stat-norbornen) und von  $4.4\text{ \AA}$  für darauf adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan). Damit lassen sowohl Plasmaabscheidung als auch Adsorption die Oberflächenrauigkeit im wesentlichen unverändert. Alle Werte stellen vergleichsweise geringe Rauigkeiten dar und implizieren, daß glatte, homogene Schichten vorliegen. Die Oberflächenstruktur des adsorbierten Poly(dimethylsiloxan) (Abb. 133c) unterscheidet sich jedoch deutlich von der des Poly(ethylen-stat-norbornen) (Abb. 133a) und von der des

plasmaabgeschiedenen Siliciumoxids (Abb. 133b). Ein Verstreichen der Oberflächenstrukturen deutet die Mobilität und die damit erkennbaren Schmiereigenschaften des adsorbiertes Poly(dimethylsiloxan)-Filmes an.

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen, bei denen auf Goldoberflächen aufgeschleuderte Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Fime untersucht wurden, wurden für die tribologischen Messungen massive Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Platten verwendet. Diese Platten wurden identischen Modifizierungsschritten unterworfen. Die Modifizierungsschritte konnten bei diesen Substraten nur durch Messungen des Wasserkontaktwinkels (Tab. 13) verfolgt werden. Abb. 134 zeigt typische tribologische Messungen der verschieden modifizierten Oberflächen gegen Chlorbutylgummi 1. In Abb. 135 sind alle ermittelten Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  und  $\mu_d$  einander gegenübergestellt. Die Schichtdicken des plasmaabgeschiedenen Siliciumoxid  $d_{\text{SiO}_x}$  und des adsorbierten Poly(dimethylsiloxan)  $d_{\text{PDMS}}$  wurden identisch mit den Schichtdicken, wie sie für aufgeschleuderte Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Filme als Substrat bestimmt wurden (Abb. 131), angenommen.

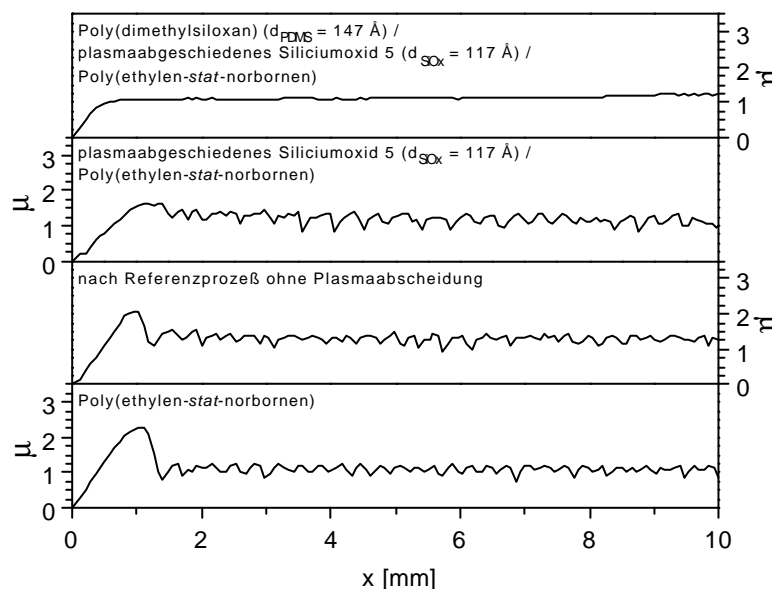


Abb. 134. Typische tribologische Messungen der verschieden modifizierten Oberflächen gegen Chlorbutylgummi 1 ( $F_N = 2.52 \text{ N}$ ,  $v = 20 \text{ mm/min}$ ,  $t = 1 \text{ min}$ ).

Bei unmodifiziertem Poly(ethylen-*stat*-norbornen) zeichnet sich jede Messung durch einen anfänglichen deutlich erhöhten statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  und einen dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  aus, der aufgrund eines schnellen Wechsels zwischen Haften und Rutschen im Verlauf des zurückgelegten Weges  $x$  um einen mittleren Wert schwankt. Die Mittelwerte aus 16

Messungen betragen  $\mu_s = 2.1$  und  $\mu_d = 1.3$ . Die Fehlerbalken aller in Abb. 135 dargestellten Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  bzw.  $\mu_d$  entsprechen den dabei bestimmten Standardabweichungen  $\pm 14\%$  bzw.  $\pm 10\%$  (Abb. 93). Dasselbe Reibungsverhalten wird für Substrate, die einem Referenzprozeß ohne Plasmaabscheidung von Siliciumoxid ausgesetzt war, beobachtet. Weiter oben ist bereits gezeigt worden, daß es sich dabei tatsächlich um ein unmodifiziertes Substrat handelt. Die Mittelwerte aus drei Messungen liegen hier bei  $\mu_s = 2.3$  und  $\mu_d = 1.2$ .

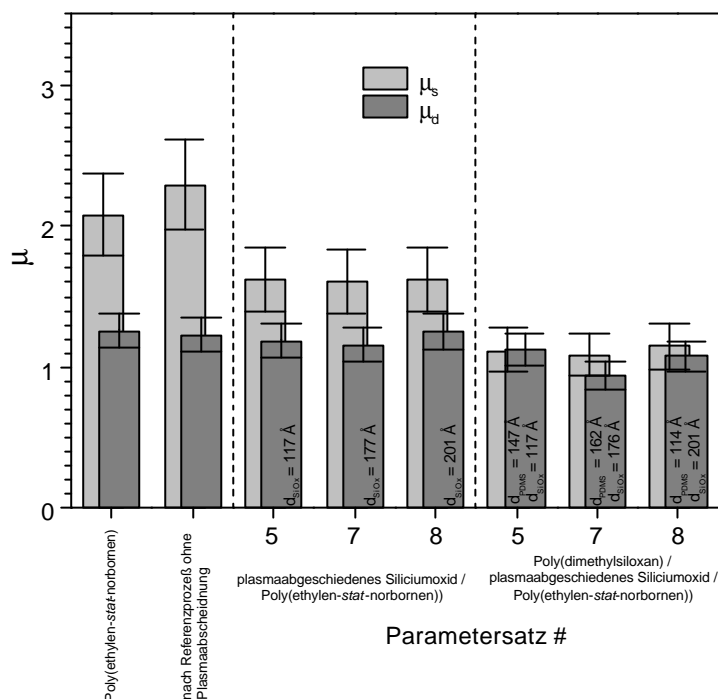


Abb. 135. Reibungskoeffizienten der verschieden modifizierten Oberflächen gegen Chlorbutylgummi 1.

Nach Plasmaabscheidung von  $d_{SiO_2} \approx 160 \text{ \AA}$  Siliciumoxid erniedrigt sich der statische Reibungskoeffizient auf  $\mu_s \approx 1.6$ , während der unveränderte dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_d \approx 1.2$  erneut einen schnellen Wechsel zwischen Haften und Rutschen aufweist. Es wurde keine Abhängigkeit vom Parametersatz gefunden. Pro Parametersatz wurden jeweils drei Messungen zur Bestimmung von  $\mu_s$  bzw.  $\mu_d$  gemittelt. Dahingegen zeigt sich nach Plasmaabscheidung und Adsorption von lediglich  $d_{PDMS} \approx 150 \text{ \AA}$  Poly(dimethylsiloxan) mit  $\mu_s \approx 1.1$  weder ein erhöhter statischer Reibungskoeffizient noch die Haft-Rutsch-Bewegung des dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$ . Letzterer wird durch das Verschwinden der Haft-Rutsch-Bewegung sogar leicht auf  $\mu_d \approx 1.0$  herabgesetzt. Dies entspricht in etwa der unteren Haft-Rutsch-Schwankungsgrenze von  $\mu_d$  auf Poly(ethylen-stat-norbornen) bzw. auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid. Man erkennt deutlich einen sanften Beginn der Bewegung, die in ein ebenso sanftes

Gleiten übergeht, wobei statische Reibungskraft  $F_{R,s}$  und dynamische Reibungskraft  $F_{R,d}$  in etwa gleich der Normalkraft  $F_N$  sind. Auch hier wurde keine Abhängigkeit vom Parametersatz gefunden. Ebenso wurden pro Parametersatz jeweils drei Messungen zur Bestimmung von  $\mu_s$  bzw.  $\mu_d$  gemittelt.

Als Hauptursache der hohen Reibungskräfte im System Chlorbutylgummi 1 / Poly(ethylen-*stat*-norbornen) ist bereits dargestellt worden, daß es sich beim Anpassen des Elastomeren an die Oberflächenstruktur des massiven Reibpartners um einen elastischen Prozeß in Kombination mit van-der-Waals-Adhäsionskräften handelt (Kap. 4.1.3). Auch ist gezeigt worden, daß sowohl Plasmaabscheidung als auch Adsorption die Rauigkeit eines reproduzierbar herstellbaren, aufgeschleuderten Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Films unverändert läßt (Abb. 133). Damit wird eine veränderte Oberflächenrauigkeit zur Erklärung der Reibungsergebnisse bei den massiven Substraten ausgeschlossen. Die realistische Rauigkeit  $\Delta d_{rms} \approx 80 \text{ \AA}$ , die für massive Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Platten bestimmt worden ist (Abb. 95), wird somit auch für massive Platten nach Plasmaabscheidung und Adsorption angenommen. Damit bleiben zu Erklärung der Reibungsergebnisse zunächst nur verringerte van-der-Waals-Adhäsionskräfte, was im folgenden gezeigt wird. Die Hamaker-Konstante  $A_{ij}$  für die Adhäsionswechselwirkung zwischen zwei Stoffen  $i$  und  $j$  im Medium Luft ist gegeben als (Kap. 4.1.3):

$$A_{ij} = \sqrt{A_i \cdot A_j} . \quad (Gl. 150)$$

Die Hamaker-Konstante von Chlorbutylgummi 1 wird mit  $A_{CBG1} \approx 7.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  (bestimmt für Poly(vinylchlorid)<sup>1</sup>) angenähert. Auch kann die Konstante von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) mit  $A_{PEN} \approx 7.1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  (bestimmt für Paraffin<sup>1</sup>) abgeschätzt werden. Ebenso wird die Konstante von plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid mit  $A_{SiOx} \approx 6.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  (bestimmt für Quarz<sup>1</sup>) angenähert. Die Bestimmung der Konstante von adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan) erfolgt über eine Beziehung, die für viele Flüssigkeiten und Feststoffe  $i$  die Hamaker-Konstante  $A_i$  mit der Oberflächenenergie  $\gamma_i$  verknüpft:

$$A_i \approx 2.1 \cdot 10^{-21} \frac{\text{J}}{\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}} \gamma_i . \quad (Gl. 151)$$

Damit ergibt sich für Poly(dimethylsiloxan), das eine sehr niedrige Oberflächenenergie von  $\gamma_{PDMS} = 22 \text{ mJ/m}^2$  besitzt, die Konstante  $A_{PDMS} \approx 4.6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . Einfaches Einsetzen ergibt ein Fallen der Hamaker-Konstante von  $A_{CBG1,PEN} \approx 7.3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  über  $A_{CBG1,SiOx} \approx 7.0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  hin zu  $A_{CBG1,PDMS} \approx 5.9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . Dies bedeutet, daß diese Stärke der attraktiven ( $A_{ij} > 0$ ) van-der-Waals-

Adhäsionskräfte in dieser Reihe fällt. Dies geht mit den beobachteten schrittweisen Verbesserungen der Reibungseigenschaften einher.

Eine Mitursache der hohen Reibungskräfte ist auch in sterischen Kräften durch oberflächliche Kettenverschlaufung der beiden interdiffundierten polymeren Reibpartner Chlorbutylgummi 1 und Poly(ethylen-*stat*-norbornen) gesehen worden. Nach Abscheidung einer anorganischen Schicht aus Siliciumoxid konnten diese sterischen Kräfte nicht mehr auftreten. Dies erklärt zusätzlich die verminderten statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  nach der Plasmaabscheidung.

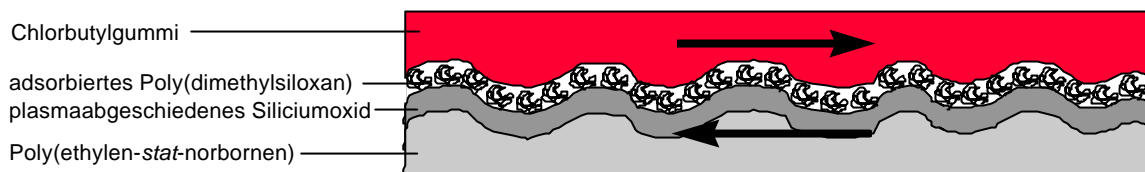


Abb. 136. Zur nanotribologischen Erklärung der Schmierung bei in etwa maßstabsgetreuen Größenordnungen ( $Dd_{rms} \gg 80 \text{ \AA}$ ,  $d_{SiO_2} \gg 160 \text{ \AA}$ ,  $d_{PDMS} \gg 150 \text{ \AA}$ ).

Nach der Adsorption einer Monolage an Poly(dimethylsiloxan) standen erneut zwei polymere Stoffe in Kontakt. Hier kommen jedoch Modelle der geschmierten Reibung (Abb. 127) zum Tragen. Mit  $d_{PDMS} \approx 150 \text{ \AA}$  liegen die adsorbierten Schichten in der Größenordnung des Gyrationradius  $R_{G,n,PDMS}$  des verwendeten Poly(dimethylsiloxan), das ein Molekulargewicht von  $M_{n,PDMS} = 131\,400 \text{ g/mol}$  besaß (Abb. 122). Diese Schichten stellen somit Monolagen dar. Bei einer derartigen Schichtdicke liegt Übergangsbereichschmierung vor. Somit bewegt man sich idealerweise in dem Regime, das einen minimalen dynamischen Reibungskoeffizienten  $\mu_d$  aufweist. Aufgrund der niedrigen Übergangstemperaturen von  $\vartheta_{G,PDMS} = -127 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $\vartheta_{M,PDMS} = -40 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>85</sup> erfolgte in der adsorbierten Monolage offenbar kein Phasenübergang von flüssigkeitsartigem zu feststoffartigem Reibungsverhalten. Somit wird ein flüssigkeitsartiges Reibungsverhalten ohne jede Haftreibung oder Haft-Rutsch-Bewegung beobachtet. Die Poly(dimethylsiloxan)-Monolagen stellen somit trotz ihrer Verankerung durch irreversible Adsorption ein in sich mobiles Schmierkissen dar. Verhakungen aufgrund der Oberflächenrauigkeit des massiven Substrates und der Elastizität des Reibpartners, die zu Haftreibung und Haft-Rutsch-Bewegung führen können, werden durch das Poly(dimethylsiloxan)-Schmierkissen, das die beiden Reibpartner Chlorbutylgummi 1 und Poly(ethylen-*stat*-norbornen) auf konstantem Abstand hält, vermieden (Abb. 136). Es sei angemerkt, daß bereits über reibungsverbessernde Eigenschaften durch auf Siliciumwafer irreversibel adsorbierte

Poly(dimethylsiloxan)-Filme mit Poly(dimethylsiloxan)-Gummi als Reibpartner berichtet worden ist<sup>163</sup>.

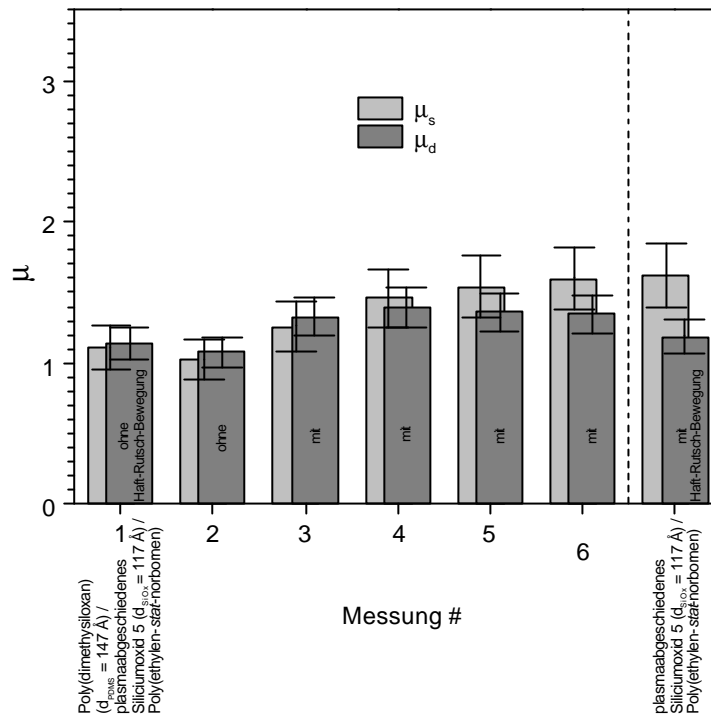


Abb. 137. Mechanischer Abrieb an einer Probe mit auf Siliciumoxid 5 adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan). Als Grenzwerte sind die Reibungskoeffizienten direkt auf plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid 5 angegeben.

Trotz der bezüglich Lösungsmittelbehandlung (Abb. 126) irreversiblen Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid wurde ein mechanischer Abrieb der Schmierschicht festgestellt (Abb. 137). Im Verlauf von sechs Folgemessungen auf demselben Substrat zeigte sich eine wieder auftretende Haftreibung und Haft-Rutsch-Bewegung. Als Grenzwerte nach vollständigem Abrieb wurden hierbei die Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  und  $\mu_d$  auf plasmababgeschiedenem Siliciumoxid angenommen. Obwohl adsorbierte Poly(dimethylsiloxan)-Schichten somit nicht gegen mehrfache mechanische Scherung stabil sind, ist eine potentielle Anwendung in Einwegspritzen möglich. Es sei angemerkt, daß auch bei chemisch kovalent verankerten Schmierschichten, wie beispielsweise auf Siliciumwafer kondensiertes Perfluorpolyetherdiol, Abrieb beobachtet wurde<sup>23,24</sup>. Die Fehlerbalken aller der dargestellten Reibungskoeffizienten  $\mu_s$  bzw.  $\mu_d$  entsprechen den zuvor festgelegten Standardabweichungen von  $\pm 14\%$  bzw.  $\pm 10\%$  (Abb. 93).

Die dargelegten Untersuchungen zeigen, daß die beiden Unterprozesse, erstens die Erzeugung von reinen Siliciumoxidschichten mit Hilfe der PICVD-Technologie und zweitens die

irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf das plasmaabgeschiedene Siliciumoxid, erfolgreich in einem Gesamtprozeß zur Modifizierung des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) zusammengefaßt werden können. Dabei wurden die inakzeptabel hohen Reibungskräfte gegenüber einem Halogenbutylgummi als Reibpartner erfolgreich beseitigt. Mit der Plasmaabscheidung von Siliciumoxid<sup>6</sup> und der Adsorption von Poly(dimethylsiloxan)<sup>138</sup> wurden durchweg nichttoxische Modifizierungsschritte gewählt. Die Anwendung auf das reale Spritzensystem Poly(ethylen-*stat*-norbornen) / Halogenbutylgummi erscheint damit vielversprechend.

Das Substrat in Abb. 110 könnte jedoch statt Poly(ethylen-*stat*-norbornen) auch irgendein anderes organisches Polymer oder gar ein anorganisches Material sein. Die Plasmaabscheidung von Siliciumoxid ist prinzipiell auf jede Substratoberfläche möglich. Bei polymeren Substraten ist lediglich eine Einschränkung gegeben. Zur Beschichtung mit Poly(dimethylsiloxan) und zum Herunterextrahieren desselben müßte ein Lösungsmittel gefunden werden, das das Substratmaterial unangelöst läßt. Damit wurde ein potentiell möglicher Weg zur Schmierung eines beliebigen organisch polymeren oder anorganischen Substrates durch eine irreversibel adsorbierte Schicht aus Poly(dimethylsiloxan) gefunden.

#### 4.4.6 Zusammenfassung

Beim zweiten Modifizierungsansatz wurde die Oberfläche des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) im Reibsystem Poly(ethylen-*stat*-norbornen) / Halogenbutylgummi modifiziert. Dies erfolgte in einem Zweistufenprozeß. Zuerst wurde mit Hilfe der PICVD-Technologie aus einem Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff-Gemisch bei einer Mikrowellenfrequenz reines Siliciumoxid abgeschieden. Im Anschluß daran wurde durch irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) eine Schmierschicht mit einer Dicke in der Größenordnung einer Monolage geschaffen.

Zunächst wurde das plasmaabgeschiedene Siliciumoxid und dessen Silanolgruppen untersucht. Es zeigte sich, daß durch den PICVD-Prozeß reines Siliciumoxid abgeschieden wird. Der Nachweis der Silanolgruppen bestand in der Immobilisierung von 4-(3'-Chlordimethylsilyl)-propyloxybenzophenon, das unter UV-Bestrahlung aufgeschleudertes Poly(styrol) verankert. Es zeigte sich, daß Schichtdicken an verankertem Poly(styrol) bis zu  $d_S \approx 200 \text{ \AA}$  gebunden werden. Die Schichtdicke  $d_S$  ist eine Funktion von dessen zahlengemittelten Molekulargewicht  $M_{n,PS}$ . Damit wurde die Präsenz von Silanolgruppen auf plasmaabgeschiedenen Siliciumoxid quantitativ und quantitativ nachgewiesen. Dieser Prozeß läßt sich übertragen, so daß nebenbei eine Methode zur Modifizierung einer beliebigen Substratoberfläche mit einem beliebigen Polymeren entwickelt wurde.

Auch die bereits bekannte irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) auf Siliciumoxid unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken wurde qualitativ und quantitativ untersucht. Die bekannten Abhängigkeiten der adsorbierten Schichtdicke  $d_{PDMS}$  vom Molekulargewicht  $M_{n,PDMS}$  des Poly(dimethylsiloxan), von der Adsorptionszeit  $t$  und von der Adsorptionstemperatur  $\vartheta$  konnten prinzipiell bestätigt werden. Dabei zeigte sich, daß die nach unendlich langer Adsorptionszeit  $t$  erreichbare, maximale Schichtdicke  $d_{PDMS,max}$  zwar eine Funktion des Molekulargewichtes  $M_{n,PDMS}$ , jedoch nicht der Adsorptionstemperatur  $\vartheta$  ist. Die Parameter  $M_{n,PDMS} = 131\,400 \text{ g/mol}$ ,  $t = 72 \text{ h}$  und  $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , die zu einer Schichtdicke der Monolage von  $d_{PDMS,max} \approx 150 \text{ \AA}$  führen, wurden dabei als Konditionen für die spätere Modifizierung des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) festgelegt. Das in einer deutlich exothermen Reaktion adsorbierte Poly(dimethylsiloxan) ist sehr stabil und durch Lösungsmittelbehandlung nicht abwaschbar. Derselbe Adsorptionsprozeß liegt offenbar der Siliconisierung von Glasoberflächen zugrunde.

Schließlich wurden beide Schritte, sowohl die PICVD-Abscheidung von Siliciumoxid als auch die irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan), analog zu den vorherigen

Untersuchungen erfolgreich auf der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche kombiniert. Als Besonderheit zeigte sich eine Grenzflächenverschmelzung zwischen plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid und Poly(ethylen-*stat*-norbornen), jedoch lag die eigentliche Oberfläche des Siliciumoxid in unverfälschter Form vor. Bereits in AFM-Untersuchungen war eine Mobilität der adsorbierten Poly(dimethylsiloxan)-Schichten zu erkennen. Aus Reibungsmessungen gegen Chlorbutylgummi 1 ging hervor, daß durch die kombinierte Anwendung beider Modifizierungsschritte auf der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche sowohl der statische Reibungskoeffizient mit  $\mu_s \approx 1.1$  vollständig erfolgreich beseitigt als auch die beobachtete Haft-Rutsch-Bewegung des dynamischen Reibungskoeffizienten mit  $\mu_d \approx 1.0$  in ein sanftes Gleiten umgewandelt wird. Das festgestellte Verhalten wird sowohl mit verringerten van-der-Waals-Adhäsionskräften als auch mit der Beseitigung von sterischen Kräften aus oberflächenlichen Kettenverschlaufungen von Chlorbutylgummi 1 und Poly(ethylen-*stat*-norbornen) erklärt. Zusätzlich bewegt man sich unter den beobachteten Poly(dimethylsiloxan)-Schichtdicken, die im Bereich von dessen Gyrationradius  $R_{G,PDMS}$  lagen, im vorteilhaften Regime der Übergangsbereichschmierung, bei der der dynamische Reibungskoeffizient  $\mu_s$  ein Minimum aufweist. Durch das adsorbierte Poly(dimethylsiloxan)-Schmierkissen, das die beiden Reibpartner auf konstantem Abstand hält, wird jede Verhakung zwischen ihnen vermieden. Zwar wurde ein mechanischer Abrieb der Schmierschicht festgestellt, dieser ist jedoch für die Anwendung in Einwegspritzen unproblematisch. Mit der Plasmaabscheidung von Siliciumoxid und der Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) wurden durchweg nichttoxische Modifizierungsschritte gewählt. Die Anwendung auf das reale Spritzensystem Poly(ethylen-*stat*-norbornen) / Halogenbutylgummi erscheint damit vielversprechend. Es wurde gleichzeitig ein potentiell möglicher Weg zur Schmierung einer beliebigen Substratoberfläche durch eine irreversibel adsorbierte Schicht aus Poly(dimethylsiloxan) gefunden.

## 5 Experimentelles

### 5.1 Siliciumoxidoberfläche

#### 5.1.1 Materialien

**Schutzgas.** Argon (99.99 %, Messer Griesheim) wurde über zwei Gastrocknungssäulen und eine Sauerstoffadsorptionspatrone (Oxisorb<sup>®</sup>, Messer Griesheim) geleitet. Die erste Gastrocknungssäule war von unten nach oben gefüllt mit Molekularsieb / Kalium auf Kieselgel / Molekularsieb, die zweite war von unten nach oben gefüllt mit Blauperlen / Sicapent<sup>®</sup> / Molekularsieb. Deren Herstellung wird im folgenden beschrieben. Das Molekularsieb (4 Å Porengröße, Roth) wurde über Nacht bei 300 °C getrocknet. Zur Herstellung von Kalium auf Kieselgel wurden 500 cm<sup>3</sup> Kieselgel (100 µm Partikeldurchmesser, Fluka) über Nacht im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet. Dann wurden unter Argonatmosphäre unter kräftigem Rühren und Erhitzen auf 90 °C fünfmal 2cm<sup>3</sup> Kalium (Fluka), dessen Schmelzpunkt<sup>132</sup> bei 63 °C liegt, vorsichtig hinzugegeben und auf das Kieselgel geschmolzen. Die Blauperlen (Kali-Chemie) wurden über Nacht bei 120 °C in Hochvakuum getrocknet. Sicapent<sup>®</sup>, Phosphorpentoxid auf Kieselgel mit Kupfersulfat als Indikator, wurde von Fluka bezogen. Die Befüllung des Säulen erfolgte unter Argonatmosphäre.

**Substanzen.** Kieselgel (Aerosil A300) wurde von Degussa bezogen. Poly(*n*-butylmethacrylat), Poly(*n*-hexylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(stearylmethacrylat), Poly(*tert*-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat) und Poly(styrol) wurden nach den Oberflächenpolymerisationen (Kap. 5.1.3) aus der Lösung ausgefällt.

**Siliciumoxidsubstrate für SPS, Kontaktwinkelmessungen und IR-Spektroskopie unter streifendem Einfall.** Für SPS und Kontaktwinkelmessungen wurden polierte Glasobjektträger (BK 7, Berliner Glas) mit einem Diamantspitz auf 2.5·2.0 cm<sup>2</sup> Größe zurechtgeschnitten und wiederholt unter Ultraschall (Sonorex Super RK 510 H, Bandelin) mit einer alkalischen Reinigungsflüssigkeit (Hellmanex<sup>®</sup>, Hellma), Reinstwasser (Milli-Q Plus 185, Millipore) und Ethanol (Riedel-de Haën) gereinigt. In einer Aufdampfanlage bei 10<sup>-6</sup> mbar (BA 250 E, Balzers) wurden die Substrate mit einer 500 Å dicken Silberschicht und einer 300 Å dicken Siliciumoxidschicht bedampft. Die Substrate zur IR-Spektroskopie entsprachen den obigen, hatten jedoch eine Größe

von 2.5·4.0 cm<sup>2</sup> und wurden mit einer 10 Å dicken Chromschicht als Haftvermittler, einer 1000 Å dicken Goldschicht und einer 300 Å dicken Siliciumoxidschicht bedampft.

**Siliciumoxidsubstrate für IR-Spektroskopie in Transmission, Kontaktwinkelmessungen, XPS, optische Mikroskopie, Ellipsometrie, XR und AFM.** Zweiseitig polierte Siliciumwafer (Aurel oder VSI) der Orientierung <100> von 0.5 mm Dicke wurden auf 2.0·1.0 cm<sup>2</sup> (IR-Spektroskopie, Kontaktwinkelmessungen, XPS, Ellipsometrie), 2.5·2.5 cm<sup>2</sup> (optische Mikroskopie), 2.5·4.5 cm<sup>2</sup> (XR) bzw. 1.0·1.0 cm<sup>2</sup> (AFM) Größe zurechtgeschnitten. Die Schichtdicke des natürlichen Siliciumoxid lag typischerweise bei 30 Å. Die Siliciumwafer wurden meist verwendet wie erhalten. Andernfalls sie wurden durch Abspülen mit *iso*-Propanol (Riedel-de Haën), Abreiben mit einem fusselreien Wattestäbchen und Abspülen mit Methanol (Riedel-de Haën) vorgereinigt, woran sich eine Silanolaktivierung durch tiefes UV-Licht (185 nm) in einem Ozonplasma (Ultraviolet Ozone Cleaning Systems) für 10 min anschloß.

**Siliciumoxidsubstrate für SFA.** Zur Probenpräparation wurde eine geblasene Quarzfolie, die bei 10<sup>-6</sup> mbar mit einer 550 Å dicken Silberschicht bedampft worden war (BA 250 E, Balzers), mit ihrer Silberseite auf SFA-typische Glaszylinder geklebt. Als Klebstoff wurde eine Schmelze von Dextrose und Galaktose (Fluka) im Massenverhältnis 1 : 1 verwendet. Die Zucker sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

## 5.1.2 Synthesen

### 5.1.2.1 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid)

**Materialien.** Die Reagentien und Lösungsmittel - 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid), Phosphorpentachlorid, Dichlormethan und *n*-Hexan - wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën bezogen

**Vorschrift.** Die Synthese erfolgte nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift<sup>78</sup>. 28 g (0.10 mol) 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) (M = 280.28 g/mol) wurden vorsichtig zu einer Suspension von 104 g (0.50 mol) Phosphorpentachlorid (M = 208.24 g/mol) in 200 ml Dichlormethan unter Eiskühlung gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht. Überschüssiges gelbliches Phosphorpentachlorid wurde abfiltriert und das Volumen durch Abziehen des Dichlormethan auf etwa 20 % verringert. Hierbei fiel noch weiteres gelbliches Phosphorpentachlorid aus, das ebenfalls abfiltriert wurde. Das Produkt wurde

ausgefällt, indem man das Filtrat in 300 ml eiskaltes *n*-Hexan goß, abfiltriert, mit eiskaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) ( $M_{\text{ABSC}} = 317.17 \text{ g/mol}$ ) lag bei 22 g (0.07 mol) oder 69 % (Literatur<sup>78</sup>: 75 %).

**Charakterisierung.** <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 3.23-2.87 (m, 4 H, =N-C(CH<sub>3</sub>)(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-Cl), 2.64-2.37 (m, 4 H, =N-C(CH<sub>3</sub>)(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-Cl), 1.72, 1.66 (2 s, 3+3 H, =N-C(CH<sub>3</sub>)(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-Cl); entspricht Literatur<sup>78</sup>. Schmelzpunkt: 91 °C (Literatur<sup>78</sup>: 102 °C).

### 5.1.2.2 Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator

**Materialien.** Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol ( $M_{\text{n,PCLD}} = 1250 \text{ g/mol}$  laut Hersteller) wurde von Aldrich bezogen. Alle anderen Reagenzien und Lösungsmittel - Toluol, *n*-Hexan, Ethanol, Benzophenon, Triethylamin, Calciumhydrid - wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën bezogen.

**Reinigung und Trocknung.** Um Verunreinigungen durch Diglykol<sup>82</sup> zu beseitigen, wurde das Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wiederholt in wenig Toluol gelöst, in einem 15fachen Volumenüberschuß an *n*-Hexan ausgefällt, abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Abb. 26,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 4.19 (t, 4.6 Hz, H<sub>g</sub>), 4.02 (t, 6.6 Hz, -CO-O-CH<sub>e2</sub>-), 3.67 (t, 4.7 Hz, H<sub>f</sub>), 3.61 (t, 6.7 Hz, HO-CH<sub>e2</sub>-), 2.27 (t, 7.4 Hz, H<sub>a</sub>), 1.69 - 1.55 (m, H<sub>b</sub> und H<sub>d</sub>), 1.40 - 1.29 (m, H<sub>c</sub>). GPC (Abb. 27). Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{M,PCLD}} = 35 \text{ °C}$ . Toluol wurde durch Destillation über Natrium unter Verwendung von Benzophenon als Indikator getrocknet. Triethylamin wurde durch Destillation über Calciumhydrid getrocknet.

**Vorschrift.** Die Polykondensation erfolgte nach einer Standardprozedur<sup>80</sup>. Eine Lösung von 3.0 g ( $n_{\text{ABSC}} = 0.0095 \text{ mol}$ ) 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) ( $M_{\text{ABSC}} = 317.17 \text{ g/mol}$ ) in 150 ml Toluol (maximale Löslichkeit 20 g/l) wurde langsam zu einer Lösung von 18.6 g ( $n_{\text{PCLD}} = 0.0117 \text{ mol}$ ) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol ( $M_{\text{n,PCLD}} = 1590 \text{ g/mol}$  durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie) und 13.2 ml (0.095 mol) Triethylamin ( $M = 101.19 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 0.73 \text{ g/ml}^{132}$ ) in 80 ml Toluol unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Das molare Ansatzverhältnis lag somit bei  $r_{\text{A}} = 0.81$ . Nach Rühren für 1 h wurde das Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Toluol abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig *n*-Hexan suspendiert, in eine Nutsche überführt, mehrfach mit Ethanol und Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator ( $M_{\text{n,PCLM}} = 9250 \text{ g/mol}$  durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie) lag bei 19.1 g (0.0021 mol).

**Charakterisierung.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 26,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 4.19 (t, 4.6 Hz,  $\text{H}_g$ ), 4.02 (t, 6.6 Hz,  $-\text{CO-O-CH}_{\text{e}2-}$ ), 3.67 (t, 4.7 Hz,  $\text{H}_f$ ), 3.61 (t, 6.7 Hz,  $\text{HO-CH}_{\text{e}2-}$ ), 2.57 - 2.40 (m,  $\text{H}_h$  und  $\text{H}_i$ ), 2.27 (t, 7.4 Hz,  $\text{H}_d$ ), 1.70 (s,  $\text{H}_j$ ), 1.69 - 1.55 (m,  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_l$ ), 1.40 - 1.29 (m,  $\text{H}_c$ ). IR-Spektroskopie (Abb. 29). GPC (Abb. 27). TGA (Abb. 28). DSC (Abb. 34).

### 5.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

**Löslichkeitstests.** Die Löslichkeit von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wurde in *n*-Hexan, *n*-Heptan, Cyclohexan, Dekalin, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Toluol, *tert*-Butylmethylether, Chloroform, THF, 1,1-Dichlorethen, 2-Butanon, Aceton, Dioxan, Ethylacetat, Acetonitril, Cyclohexanol, *iso*-Propanol, Ethanol, Methanol und Wasser untersucht. Ebenso wurde die Löslichkeit des Poly(*n*-butylmethacrylat), Poly(*n*-hexylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(stearylmethacrylat) und Poly(*tert*-butylacrylat) in Dekalin und Cyclohexan untersucht. Alle Lösungsmittel wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën bezogen.

**Adsorption des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators.** Die Trocknung von Toluol ist in Kap. 5.1.2.2 beschrieben. Die planaren Substrate wurden im Hochvakuum für 2 h getrocknet. Anschließend wurde eine Lösung des Makroinitiators in Toluol durch 0.2 $\mu\text{m}$ -Filter (Millipore) hinzugefügt. Nach 16 h wurden die Substrate aus der Lösung genommen und im noch feuchten Zustand kräftig mit Toluol gespült. Es schloß sich eine kontinuierliche Extraktion mit Toluol in einem wassergekühlten Soxhletextraktor für 16 h an. Eine zweite Extraktion unter identischen Bedingungen ergab keine weitere Schichtdickenveränderung.

**PICVD.** Allylamin (Aldrich) wurde durch mehrmaliges Gefrieren und Auftauen im Hochvakuum entgast. Die durch M. T. van Os ausgeführten Plasmaabscheidungen auf aufgedampftes Siliciumoxid oder Siliciumwafer erfolgten in einem Plasmareaktor der prinzipiellen Funktionsweise nach Abb. 69 bei der Mikrowellenfrequenz  $\nu = 13.56$  MHz. Eine detaillierte Beschreibung des Reaktors ist in der Literatur<sup>117,119</sup> gegeben. Die Substrate wurden zwischen den Elektroden plaziert und unter Verwendung eines gemischten Argon/Sauerstoff-Plasmas mit einem Molenbruch von 10 % an Sauerstoff für 10 min bei 200 W gereinigt. Die Abscheidungen des plasmapolymersierten Allylamin erfolgten bei einem Druck  $p = 0.2$  mbar und einem Fluß  $J = 8$  sccm. Abscheidungszeit  $t$ , Pulsdauer  $t_{\text{an}}$ , Pulspause  $t_{\text{aus}}$  und Spitzenleistung  $P_s$  wurden bei jeder Abscheidung gezielt eingestellt. Nach jeder Abscheidung wurde der Reaktor mit einem Sauerstoff-Plasma für 60 min bei 200 W gereinigt. Die Substrate wurden für 60 min an der Luft gelagert und für 24 h kontinuierlich mit Ethanol (Riedel-de

Haën) in einem wassergekühlten Soxhletextraktor unter Luftatmosphäre extrahiert. Eine zweite Extraktion mit Ethanol ergab keine weitere Schichtdickenabnahme. Für Referenzexperimente (Abb. 78, Tab. 4, Abb. 79) schloß sich zusätzlich eine Behandlung mit kochendem Ethanol (Riedel-de Haën), mit kochendem Toluol (Riedel-de Haën, Trocknung in Kap. 5.1.2.2), mit kochendem Pivalinsäuremethylester (Aldrich) oder mit einer Lösung von AIBN (Fluka) in Toluol bei erhöhter Temperatur an. Diese Behandlungsschritte führten zu keiner weiteren Schichtdickenabnahme. In einem anderen Referenzexperiment (Abb. 79) schloß sich die Behandlung mit einer Lösung von Poly(methylmethacrylat) bzw. Poly(styrol) in Toluol bei erhöhter Temperatur an.

**Immobilisierung.** Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre ausgeführt. Zunächst wurden die Substrate im Hochvakuum für 2 h getrocknet. Dann wurde eine Lösung von 5 g/l (0.016 mol/l, maximale Löslichkeit 20 g/l) 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) ( $M_{\text{ABSC}} = 317.17 \text{ g/mol}$ ) in Toluol (Riedel-de Haën, Trocknung in Kap. 5.1.2.2) hinzugegeben. Zusätzlich wurden 25 ml/l (0.18 mol/l) Triethylamin (Riedel-de Haën, Trocknung in Kap. 5.1.2.2,  $\rho = 0.730 \text{ g/ml}^{132}$ ,  $M = 101.19 \text{ g/mol}$ ) hinzugefügt, wobei wenig Ausfällung beobachtet wurde. Es wurde sanft für 2 h geschüttelt. Anschließend wurden die Substrate kräftig mit Toluol bzw. Ethanol (Riedel-de Haën) gespült, um die 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) bzw. das Triethylaminhydrochlorid zu lösen.

**Visuelle Trübungsmessungen.** Zu je einer 1gew%igen Lösung des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol in *n*-Butylmethacrylat (Polysciences,  $\rho = 0.895 \text{ g/ml}^{96}$ ), *n*-Hexylmethacrylat (Röhm,  $\rho = 0.855 \text{ g/ml}^{96}$ ), Laurylmethacrylat (Aldrich,  $\rho = 0.866 \text{ g/ml}^{96}$ ), Stearylmethacrylat (Merck,  $\rho = 0.860 \text{ g/ml}^{96}$ ), *tert*-Butylacrylat (Aldrich,  $\rho = 0.890 \text{ g/ml}^{96}$ ) bzw. Methylmethacrylat (Fluka,  $\rho = 0.937 \text{ g/ml}^{96}$ ) wurde bei 60 °C so lange eine Masse an Dekalin ( $\rho = 0.900 \text{ g/ml}^{132}$ ) bzw. an Toluol ( $\rho = 0.867 \text{ g/ml}^{132}$ ) im Fall des Methylmethacrylat hinzugegeben, bis das ternäre System entmischte. Über die Dichten wurden damit die maximalen Volumenbrüche  $\phi_{\text{BMA,max}}$ ,  $\phi_{\text{HMA,max}}$ ,  $\phi_{\text{LMA,max}}$ ,  $\phi_{\text{SMA,max}}$ ,  $\phi_{\text{BA,max}}$  bzw.  $\phi_{\text{MMA,max}}$  an Monomer im Monomer/Lösungsmittel-Gemisch, bei dem das Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol sich gerade noch in einem Mischnichtlösungsmittel befindet, bestimmt.

**Oberflächenpolymerisation.** Die Monomere *n*-Butylmethacrylat, *n*-Hexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Methylmethacrylat und Styrol (Fluka) wurden über basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I, Fluka) gesäult, um den Inhibitor Monomethyletherhydrochinon, ein saures Phenol, zu entfernen, im Vakuum über dem Inhibitor Kupfer(I)chlorid (Fluka) destilliert und bei -18 °C unter Argonatmosphäre gelagert. Das Monomer *tert*-Butylacrylat wurde lediglich gesäult,

jedoch nicht destilliert, um kleine Mengen an Verunreinigungen, die als molekulargewichtsverringende Kettentransferagentien wirken können, zu erhalten. Die Trocknung von Toluol (Riedel-de Haën) ist in Kap. 5.1.2.2 beschrieben; trockenes Dekalin wurden von Aldrich bezogen. Die Substrate wurden im Hochvakuum für 2 h getrocknet. Anschließend wurden *n*-Butylmethacrylat, *n*-Hexylmethacrylat, Laurylmethacrylat oder Stearylmethacrylat und Dekalin bzw. *tert*-Butylacrylat und Dekalin bzw. Methylmethacrylat und Toluol bzw. pures Styrol bei einem Volumenbruch an Monomer von  $\phi_{\text{BMA}} = \phi_{\text{HMA}} = \phi_{\text{LMA}} = \phi_{\text{SMA}} = 33 \text{ vol\%}$  bzw.  $\phi_{\text{BA}} = 25 \text{ vol\%}$  bzw.  $\phi_{\text{MMA}} = 50 \text{ vol\%}$  bzw.  $\phi_{\text{S}} = 100 \text{ vol\%}$  hinzugegeben. Die Lösungen wurden im Hochvakuum durch mehrmaliges Gefrieren und Auftauen entgast und unter Vakuum auf 60 °C erhitzt. Nach gewählten Polymerisationszeiten  $t_p \leq 48 \text{ h}$  wurden die Polymerisationen durch Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt. Im Falle der Methylmethacrylat- oder Styrolpolymerisation initiiert durch auf plasmapolymersiertes Allylamin immobilisierten Azoinitiator nebst Peroxogruppen war die Polymerisationszeit grundsätzlich konstant bei  $t_p = 24 \text{ h}$ . Es schloß sich eine kontinuierliche Extraktion mit Cyclohexan (Riedel-de Haën) zur Entfernung von Poly(*n*-butylmethacrylat)-, Poly(*n*-hexylmethacrylat)-, Poly(laurylmethacrylat)-, Poly(stearylmethacrylat)- oder Poly(*tert*-butylacrylat)-Homopolymer bzw. mit Toluol zur Entfernung von Poly(methylmethacrylat)- oder Poly(styrol)-Homopolymer in einem wassergekühlten Soxhletextraktor für 16 h an. Weitere Extraktion der mit Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(*n*-butylmethacrylat), -poly(*n*-hexylmethacrylat), -poly(laurylmethacrylat), -poly(stearylmethacrylat) oder poly(*tert*-butylacrylat) modifizierten Substrate zeigte keine Schichtdickenveränderung. Dahingegen zeigte weitere Extraktion der mit Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(methylmethacrylat) modifizierten Substrate eine erkennbare Schichtdickenabnahme (Abb. 48). Eine weitere Extraktion der mit Poly(methylmethacrylat) oder Poly(styrol) auf plasmapolymersiertem Allylamin modifizierten Substrate, selbst mit kochendem Toluol bei 111 °C<sup>132</sup>, zeigte keine weitere Schichtdickenabnahme. Zusätzlich wurde das freie Homopolymer in Lösung durch Fällern in Ethanol (Riedel-de Haën), Absaugen und Trocknen im Hochvakuum isoliert. Dicke Filme aus Poly(methylmethacrylat) bzw. Poly(styrol) für Referenzexperimente (Tab. 3, Tab. 4) wurden aus einer 1gew%igen Lösung in Toluol bei 2000 upm mit einem Schleuderbeschichter (*spin-coater*, Headway Research) aufgeschleudert.

**Topologische Strukturierung.** DUV-Ablationen wurden im Gesamtspektrum einer Quecksilberniederdruckdampfampe (Optical Associates), die ihre Hauptintensität bei 254 nm besaß, durchgeführt. Die Leistungsdichte bei 254 nm am Probenort betrug 522  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Die

Ablation erfolgte unter Vakuum im direkten Kontakt mit der Maske. Masken der Größe 2.5·2.5 cm<sup>2</sup> aus Quarzglas, die partiell mit Chrom in der Art eines Schachbrettes bedampft und versiegelt waren (Hoya Micro Mask), wurden zur Mustererzeugung verwendet.

**Chemische Strukturierung.** Die Photoresistlösung bestand aus 1.6 gew% Bis(4-*tert*-butylphenyl)iodoniumtriflat (Ciba Specialty Chemicals), 18.4 gew% Poly(styrol) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 g/mol und einer Polydispersität kleiner als 1.06 (Pressure Chemical) sowie 80 gew% Propylenglykolmonomethylethermonoacetat (Pacific Pac International). Zunächst wurde eine mehr als 1 μm dicke Schicht des Photoresist bei 3000 upm auf ein Substrat, das mit oberflächenverankerten Poly(*tert*-butylacrylat) beschichtet war, aufgeschleudert (Headway Research). Unter Verwendung der oben beschriebenen UV-Lampe mit einem zusätzlichen 254-nm-Filter und einer verbleibenden Leistungsdichte von 20 μW/cm<sup>2</sup> bei 254 nm wurde das Substrat für 500 s belichtet. Dies entsprach einer zugeführten Gesamtenergie von 10 mJ/cm<sup>2</sup>. Zur Mustererzeugung wurden die oben beschriebenen Masken verwendet. Nach Erhitzen der Substrate auf 95 °C für 120 s auf einer Heizplatte (Corning), wurde der Photoresist durch gründliches Spülen mit Propylenglykolmonomethylethermonoacetat entfernt. Für ein Referenzexperiment schloß sich eine Extraktion mit Ethanol (Riedel-de Haën) für 16 h an.

#### 5.1.4 Bulkcharakterisierung

**IR-Spektroskopie in Substanz.** Die IR-Spektren von aus Toluol (Riedel-de Haën) auf Natriumchloridplatten gegossenen Polymerfilmen wurden mit dem Perkin Elmer FTIR Spectrometer Paragon 1000 bei einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.** Das Bruker Avance 250 wurde zur Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei einer Frequenz von 250 MHz genutzt. Es wurde CDCl<sub>3</sub> (Cambridge Isotope Laboratories) als Lösungsmittel verwendet.

**GPC.** Die Molekulargewichtsbestimmungen des Poly(ε-caprolacton), des Poly(ε-caprolacton)-Makroinitiator und des Poly(styrol) in THF (Riedel-de Haën) wurden unter Verwendung einer Kolonnenkombination von 500, 10<sup>5</sup> und 10<sup>6</sup> Å Porengröße (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, Polymer Standards Service) durchgeführt. Es wurde mit Poly(styrol)-Standards (Polymer Standards Service) kalibriert. Ein Differentialrefraktometer (RI ERC 7512, Erma) wurde als Detektor verwendet. Die Molekulargewichtsbestimmungen der hochmolekularen Poly(*n*-alkylmethacrylat)-Proben wurden unter Verwendung einer Kolonnenkombination von 10<sup>5</sup>, 10<sup>6</sup> und 10<sup>7</sup> Å Porengröße

durchgeführt. Es wurde mit hochmolekularen Poly(styrol)-Standards bis zu einem Peakmolekulargewicht von  $M_{p,PS} = 1.03 \cdot 10^7$  g/mol kalibriert (Abb. 138). Diese Eichkurve wurde durch universelle Kalibrierung in eine Poly(methylmethacrylat)-Kurve umgewandelt, wobei die Parameter<sup>190</sup>  $K = 0.01363$  ml/g,  $a = 0.714$  für Poly(styrol) in THF (bei 25 °C) und  $K = 0.0075$  ml/g,  $a = 0.72$  für Poly(methylmethacrylat) in THF (bei 30 °C) genutzt wurden. Damit entsprach der höchste Eichpunkt einem Poly(methylmethacrylat)-Molekulargewicht von  $1.35 \cdot 10^7$  g/mol. Es wurde der oben genannte Detektor verwendet.

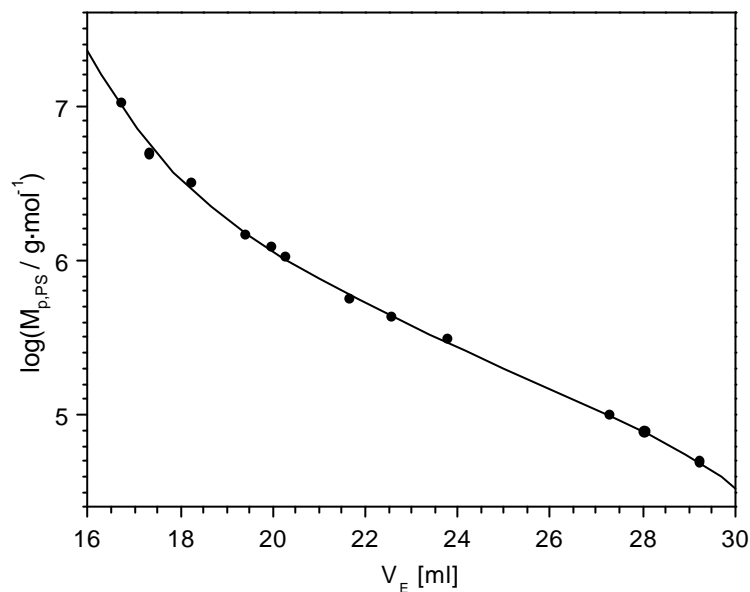


Abb. 138. Poly(styrol)/THF-Eichkurve mit hochmolekularen Poly(styrol)-Standards.

**LS.** Die zahlengemittelten Molekulargewichte der Poly(*n*-alkylmethacrylat)-Proben wurden in THF (Riedel-de Haën) bei einer Wellenlänge von 647.1 nm bestimmt (Spectra Physics Kr 2025, ALV). Die verwendeten Brechungsindexinkremente waren zuvor bei einer Wellenlänge von 632.8 nm durch ein selbstgebautes Michelson-Interferometer mit 0.0649 ml/g für Poly(*n*-butylmethacrylat), 0.0669 ml/g für Poly(*n*-hexylmethacrylat) und 0.0680 ml/g für Poly(stearylmethacrylat) bestimmt worden.

**TGA.** Der Stickstoffverlust beim Erhitzen des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator wurden mit der Mettler TG 50 bei einer Heizrate von 10 °C/min bestimmt.

**Schmelzpunktbestimmung.** Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur der Firma Laboratory Devices ermittelt.

**Refraktometrie.** Die Brechungsindizes der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol-Schmelze wurden mit einem variabel temperierbaren Refraktometer (Atago) bei 589.3 nm (Natrium-D-Linie) bestimmt.

**Pyknometrie.** Die Dichte des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wurden mit konventionellen Pyknometern bestimmt.

### 5.1.5 Oberflächencharakterisierung

**IR-Spektroskopie in Transmission.** Das Nicolet 730 FTIR Spectrometer bzw. das Nicolet Magna-IR 550 Spectrometer wurden genutzt, um IR-Spektroskopie in Transmission durchzuführen. Die Auflösung lag bei  $1\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $2\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde mit trockenem Argon gespült. Als Hintergrundspektrum diente das Spektrum eines unbeschichteten Siliciumwafers. Makroinitiatorsadsorption, Oberflächenpolymerisation und photolithographische Schritte fanden auf beiden Seiten des Siliciumwafers statt. Plasmapolymersation und Oberflächenpolymerisation fanden jedoch nur auf einer Seite des Siliciumwafers statt. Aufgrund von wenig aus der Lösung adsorbiertem Poly(methylmethacrylat) oder Poly(styrol) wurde die zweite Seite vor der Messung mit einem fussselfreiem Papiertuch (Kimwipe), das Toluol (Riedel-de Haen) getränkt war, kräftig abgerieben, bis nur noch die Schichtdicke des natürlichen Siliciumoxid nachwiesen werden konnte. Wurde zusätzlich die Immobilisierung des 4,4'-Azobis(4-cyanpentensäurechlorid) eingeschoben, immobilisieren geringe Mengen davon auch an Silanolgruppen auf der anderen Seite des Siliciumwafers und führen dort trotz der hohen Hydrolyseanfälligkeit der Silicium-Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung<sup>35</sup> zu Polymerisation. Diese geringe Schicht an aufpolymerisiertem Poly(methylmethacrylat) oder Poly(styrol) wurde vor der Messung auf identischem Wege beseitigt.

**IR-Spektroskopie unter streifendem Einfall.** Das Nicolet Magna-IR 850 Spectrometer Series II wurde genutzt, um IR-Spektroskopie in Reflexion unter streifendem Einfall durchzuführen. Der Einfallswinkel betrug  $85^\circ$  zur Oberflächennormalen, und die Auflösung lag bei  $2\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde mit trockenem Argon gespült. Als Hintergrundspektrum diente das Spektrum eines unbeschichteten Goldsubstrates.

**Kontaktwinkelmessungen.** Wasserkontaktwinkel wurden mit einem Kontaktwinkelmikroskop (Krüss bzw. Olympus) unter Verwendung von Reinstwasser (Milli-Q Plus 185, Millipore) bestimmt. Zur Verbesserung der Statistik wurde jede Messung fünf- bis zehnmal durchgeführt.

**Optische Mikroskopie.** Sofortbilder (Polaroid Polapan, No. 667, 3000 ISO für Schwarz/Weiß-Bilder und Polaroid Polacolor, No. 108, 80 ISO für Farbbilder) im direkten Licht (Auflichtmodus) wurden mit einem konventionellen Mikroskopiestand (Leitz-Ergolux) aufgenommen. Aufnahmen im

diffusen, indirekten Licht (Dunkelfeldmodus, *dark field mode*) wurden mit einem digitalen Mikroskopiestand (Olympus) gemacht.

**XPS.** XPS-Spektren wurden durch M. T. van Os an der University of Texas at Arlington mit einem Röntgenphotoelektronenspektrometer (Perkin Elmer PHI-500) bei  $10^{-9}$  mbar aufgenommen. Die monochromatische Röntgenstrahlung der Energie  $h\nu_X = 1.49$  keV wurde von einer Aluminium- $K_{\alpha}$ -Quelle erzeugt und unter dem Einfallswinkel  $\theta_E = 45^\circ$  zur Oberflächennormalen eingestrahlt. Energieanalysator und Szintillationszähler waren unter dem Ausfallswinkel  $\theta_A = 0^\circ$  zur Oberflächennormalen positioniert. Zur quantitativen Analyse wurden die Sensitivitätsfaktoren  $f_{C1s} = 0.25$ ,  $f_{O1s} = 0.66$  und  $f_{N1s} = 0.42$  verwendet.

**SPS.** Die Schichtdicken auf SPS-Siliciumoxidsubstraten wurden mit einem selbstgebauten Oberflächenplasmonenspektrometer unter Verwendung eines Helium-Neon-Lasers bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 632.8$  nm bestimmt. Diese Substrate wurden auf der Basis eines rechtwinkligen gleichseitigen Glasprismas (BK7, Spindler & Hoyer) unter Verwendung von einer Flüssigkeit von übereinstimmendem Brechungsindex (*index match fluid*,  $n = 1.516$ , Cargill) verankert. Es wurde der Brechungsindex  $n = 1.515$  für BK7-Glas<sup>46</sup> sowie die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon' = -16.000$  und  $\epsilon'' = 0.600$  für Silber<sup>46</sup> verwendet. Die Schichtdicke des Silbers wurde über die Gestalt der Totalreflexionskante angepaßt. Es wurden die Brechungsindizes  $n = 1.460$  für Siliciumoxid<sup>49</sup>,  $n = 1.472$  für Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator (Kap. 3.1.3),  $n = 1.489$  für Poly(methylmethacrylat)<sup>186</sup>,  $n = 1.483$  für Poly(*n*-butylmethacrylat)<sup>186</sup>,  $n = 1.481$  für Poly(*n*-hexylmethacrylat)<sup>186</sup>,  $n = 1.474$  für Poly(laurylmethacrylat)<sup>186</sup>,  $n = 1.580$  für plasmapolymersiertes Allylamin<sup>117</sup> und  $n = 1.519$  für Poly(styrol)<sup>186</sup> verwendet. Der Brechungsindex des Poly(stearylmethacrylat) wurde mit  $n = 1.474$  für Poly(laurylmethacrylat) angenähert. Der Brechungsindex der vernachlässigbar dünnen Schicht aus immobilisiertem 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) wurde zur Vereinfachung identisch mit dem Wert  $n = 1.580$  für plasmapolymersiertes Allylamin angenommen.

**Ellipsometrie.** Die Schichtdicken auf Ellipsometrie-Siliciumoxidsubstraten wurden mit einem Ellipsometer (EL X-1, Dr. Riss Ellipsometerbau bzw. AutoEl-II, Rudolph Research) in einem Winkel von  $\theta = 70^\circ$  zur Oberflächennormalen unter Verwendung eines Helium-Neon-Lasers bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 632.8$  nm bestimmt. Es wurden der Brechungsindex  $n = 3.860$  und der Extinktionskoeffizient  $k = 0.017$  für Silicium verwendet<sup>49</sup>. Für die Schichten aus Siliciumoxid,

Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator, Poly(*n*-butylmethacrylat), Poly(*tert*-butylacrylat), Poly(acrylsäure), plasmapolymerisiertem Allylamin, immobilisiertem 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid), Poly(methylmethacrylat) und Poly(styrol) wurde der Brechungsindex mit  $n = 1.500$  angenähert. Die dabei gemachten Fehler waren vernachlässigbar klein, da die tatsächlichen Brechungsindizes bei  $n = 1.460$  für Siliciumoxid<sup>49</sup>,  $n = 1.472$  für den Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator (Kap. 3.1.3),  $n = 1.483$  für Poly(*n*-butylmethacrylat)<sup>186</sup>,  $n = 1.466$  für Poly(*tert*-butylacrylat)<sup>186</sup>,  $n = 1.527$  für Poly(acrylsäure)<sup>98</sup>,  $n = 1.580$  für plasmapolymerisiertes Allylamin<sup>117</sup>,  $n = 1.489$  für Poly(methylmethacrylat)<sup>186</sup> und  $n = 1.591$  für Poly(styrol)<sup>186</sup> lagen bzw. das immobilisierte 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäurechlorid) vernachlässigbar dünn war.

**XR.** Röntgenreflexionskurven wurden durch W. Shen und Dr. R. Kügler mit einem selbstgebauten Röntgenreflektometer aufgenommen. Monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.518 \text{ \AA}$  wurde durch eine Kupfer- $K_{\alpha}$ -Quelle (Rigaku RV-300) erzeugt. Als Detektion diente ein Szintillationszähler. Es wurde bei Einfallswinkeln im Bereich  $0^{\circ} \leq \theta \leq 2^{\circ}$  gemessen. Der Strahlenfleck auf der Probe war 1 cm hoch und 50  $\mu\text{m}$  breit.

**Semiadiabatische Adsorptionskalorimetrie.** Die spezifische Oberfläche  $A_{\text{spez, SiO}_2} = 285 \text{ m}^2/\text{g}$  des Kieselgel wurde durch Dr. O. Prucker<sup>9</sup> aus Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmt. Es wurde vor Verwendung im Hochvakuum durch Erhitzen auf  $110^{\circ}\text{C}$  über Nacht getrocknet. Für eine kalorimetrische Messung wurde eine  $1\text{cm}^3$ -Glasampulle mit  $m_{\text{PCLM},0} \approx 0.5 \text{ g}$  Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator, das in Form einer 50gew%igen Emulsion in Toluol (Riedel-de Haën, Trocknung in Kap. 5.1.2.2) vorlag, in einem  $100\text{cm}^3$ -Reaktionsgefäß mit  $m_{\text{SiO}_2} \approx 1 \text{ g}$  Kieselgel, das in 100 ml Toluol suspendiert war, unter mechanischem Rühren bei 600 upm zerbrochen. Im Anschluß an die Messung wurden die Lösungskonzentration  $c_{\text{ØWE}}$  und die adsorbierte Masse  $m_{\text{PCLM},a}$  durch Zentrifugieren, Dekantieren und Wägen der im Hochvakuum getrockneten Gel- und Solphase bestimmt. Extraktion der Gelphase mit Toluol für 16 h brachte in Gegensatz zu den planaren Substraten keine Veränderung der adsorbierten Masse  $m_{\text{PCLM},a}$ . Alle kalorimetrischen Messungen erfolgten in einem semiadiabatischen Kalorimeter (2225 Precision Solution Calorimeter, Thermometric), das in einem Präzisionsthermostaten (214 Single Channel Thermostat, Heto) bei  $25^{\circ}\text{C}$  gelagert war. Die semiadiabatische Zeitkonstante des Kalorimeters lag bei  $\tau_s = 2.22 \text{ h}^{53}$ , dessen Standardabweichung betrug weniger als  $\pm 20 \mu^{\circ}\text{C} / 5 \text{ min}^{53}$ . Die Standardabweichung des Präzisionsthermostaten selbst lag bei weniger als  $\pm 2 \text{ m}^{\circ}\text{C} / 24 \text{ h}^{53}$ . Durch Messung der Lösungsenthalpie von 0.529 g (0.00437 mol) Tris (Tris(hydroxymethyl)aminomethan,

$M = 121.14 \text{ g/mol}$ , Referenzmaterial 724 des United States National Bureau of Standards) in 100 ml Wasser bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  als  $-130 \text{ J}$ , das entspricht  $-29.748 \text{ kJ/mol}$  (Literatur:  $-29.744 \text{ kJ/mol}^{209}$ ), war zuvor die Funktionstüchtigkeit des Gerätes überprüft worden (Abb. 139).

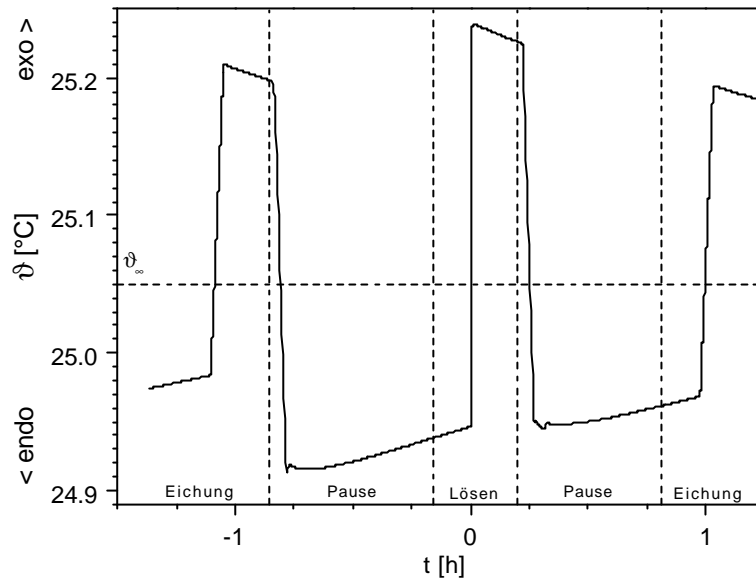


Abb. 139. Temperatursprung beim Lösen von Tris(hydroxymethyl)aminomethan in Wasser. Das Signal ist von je einer Eichung der Energie  $Q_E = 100 \text{ J}$  umgeben. Die Asymptote  $J_\infty$  liegt aufgrund der zugeführten Rührenergie etwa  $0.05 \text{ }^\circ\text{C}$  oberhalb von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**DSC.** Ein Differentialkalorimeter (Mettler DSC 30) wurde genutzt, um die DSC-Heizkurven des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators und des auf Kieselgel adsorbierten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiators bei einer Heizrate von  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  aufzunehmen. Die Herstellung von auf Kieselgel adsorbiertem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator war analog zum bei der semiadiabatischen Adsorptionskalorimetrie geschilderten Vorgehen.

**AFM.** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem Digital Instruments Nanoscope III im Klopfmodus gemacht. Dabei wurden Siliciumeinkristallspitzen (Digital Instruments Nanosensors) verwendet. Es wurden Flächen der Größe  $(2 \mu\text{m})^2$  abgerastert und die Rauigkeit  $\Delta d_{\text{rms}}$  über die gesamte Fläche bestimmt. Die Rauigkeitsskala wurde der Probe angepaßt und auf einen Minimalwert festgelegt.

**SFA.** Die Adhäsionsmessungen mit einem Mark II SFA wurden von Dr. M. Ruths ausgeführt. Dabei lag die Geschwindigkeit, mit der sich der durch das Piezoelement geregelte Abstand  $\phi$  ändert, bei  $v_p = 100 \text{ \AA/min}$ . Die Kraftkonstanten  $k$  lagen im Bereich  $8 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^7 \text{ mN/m}$ . Vor jeder Messung

wurden die Dicke der Quarzfolie und der tatsächliche Radius  $R \approx 1.5$  cm eines jeden Zylinderpaares interferometrisch bestimmt.

## 5.2 Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche

### 5.2.1 Materialien

**Poly(ethylen-*stat*-norbornen).** Das Polyolefin wurde in Form spritzgegossener<sup>30</sup> 3.0 mm dicker Platten unter dem Handelsnamen TOPAS<sup>®</sup> 8007 von der Firma Ticona erhalten. Die Platten wurden durch Abwischen mit fusselfreiem Papiertüchern (Kimwipe), die mit Aceton (Riedel-de Haën) getränkt waren, gereinigt. Einige spritzgegossene Spritzenzylinder mit  $d_z = 4.51$  mm wurden von der Firma Schott Glas erhalten. Das einzige Additiv bestand in der Beimischung von weniger als 0.1 gew% Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (Irganox<sup>®</sup> 1010, Ciba Specialty Chemicals), einem Radikalfänger als UV-Stabilisator und Antioxidant. IR-Spektroskopie (Abb. 128). GPC (Kap. 4.1.1). DSC (Abb. 86).

**Elastomere.** Proben der Chlorbutylgummis 1 bis 5 sowie der Brombutylgummis 1 und 2 in Form von 4.0 mm dicken Platten wurden von der Firma Stelmi erhalten. Die Platten wurden durch Abwischen mit fusselfreiem Papiertüchern (Kimwipe), die mit Aceton (Riedel-de Haën) getränkt waren, gereinigt. Proben des Chlorbutylgummis 6 wurden in Form klippiger Stopfen mit  $d_s = 4.75$ , 5.00 oder 5.25 mm von der Firma The West bezogen (Tab. 1).

**Schutzgas.** Trockenes sauerstofffreies Argon (Kap. 5.1.1) wurde als Schutzgas verwendet.

**Substanzen.** Poly(isopren) ( $M_n = 6\,800$  g/mol,  $D = 1.11$  durch GPC gegen eine Poly(isopren)/THF-Eichkurve) und Poly(ethylen-*alt*-propylen) ( $M_n = 300\,900$  g/mol,  $D = 1.11$  durch GPC gegen eine Poly(isopren)/THF-Eichkurve) wurden von Aldrich bezogen. Fünf engverteilte Poly(styrol)-Standards wurden von Polymer Standard Service erhalten ( $M_{n,PS} = 130\,000$  g/mol,  $D_{PS} = 1.02$ ;  $M_{h,PS} = 294\,000$  g/mol,  $D_{PS} = 1.02$ ;  $M_{h,PS} = 785\,000$  g/mol,  $D_{PS} = 1.03$ ;  $M_{n,PS} = 1\,180\,000$  g/mol,  $D_{PS} = 1.12$ ;  $M_{n,PS} = 2\,010\,000$  g/mol,  $D_{PS} = 1.16$  laut Hersteller). Kieselgel (Aerosil A300) wurde von Degussa bezogen. Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,PDMS} = 11\,400$  g/mol,  $D_{PDMS} = 2.44$  (Bayer Baysilone-Öl M 1000);  $M_{h,PDMS} = 53\,100$  g/mol,  $D_{PDMS} = 2.29$  (Aldrich);  $M_{n,PDMS} = 87\,000$  g/mol,  $D_{PDMS} = 2.27$  (Wacker AK 500 000);  $M_{n,PDMS} = 96\,300$  g/mol,  $D_{PDMS} = 2.38$  (Wacker AK 1 000 000);  $M_{n,PDMS} = 131\,400$  g/mol,  $D_{PDMS} = 2.26$  durch GPC gegen eine Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve) wurde

ditrimethylsilylterminiert bezogen. Vom Hersteller wird meist nur die kinematische Schmelzviskosität  $v_{\text{PDMS},20}$  des Poly(dimethylsiloxan) bei 20 °C, d. h. der Quotient der Schmelzviskosität  $\eta_{\text{PDMS},20}$  und der Dichte  $\rho_{\text{PDMS}} = 0.98 \text{ g/ml}^{98}$ , angegeben:

$$v_{\text{PDMS},20} = \frac{\eta_{\text{PDMS},20}}{\rho_{\text{PDMS}}}. \quad (\text{Gl. 152})$$

Zur Abschätzung des Molekulargewichtes ist daher folgender empirischer Zusammenhang zwischen kinematischer Schmelzviskosität  $v_{\text{PDMS},20}$  und zahlengemitteltem Molekulargewicht  $M_{w,\text{PDMS}}$  hilfreich, der auch in dieser Form für viele andere Polymere gültig ist<sup>210</sup>:

$$\log\left(v_{\text{PDMS},20}/\text{cSt}\right) = A_{\text{PDMS}} + B_{\text{PDMS}} \cdot \sqrt{M_{w,\text{PDMS}}/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}. \quad (\text{Gl. 153})$$

Die beiden poly(dimethylsiloxan)spezifischen Parameter werden mit  $A_{\text{PDMS}} = 1.00$  und  $B_{\text{PDMS}} = 0.0123$  angegeben<sup>36</sup> (Abb. 140).

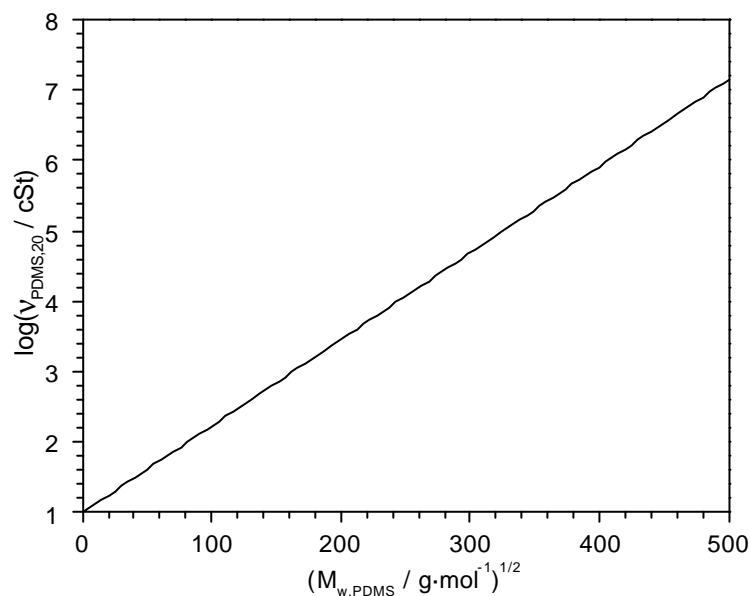


Abb. 140. Zusammenhang zwischen kinematischer Schmelzviskosität und massengemitteltem Molekulargewicht für Poly(dimethylsiloxan).

**Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrate für tribologische Messungen und Kontaktwinkelmessungen.** Mit Hilfe einer wassergekühlten Kreissäge wurden 3.0 mm dicke Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Platten zu Platten von 1.5-3 mm<sup>2</sup> Größe zurechtgeschnitten. Zentral am einen Ende einer jeden Platte wurde ein Loch von 1 mm Durchmesser gebohrt. Dies diente bei den späteren tribologischen Messungen zur Verankerung.

**Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrate für Ellipsometrie und IR-Spektroskopie unterstreifendem Einfall und AFM.** Zur Ellipsometrie wurden polierte Glasobjektträger (BK 7, Berliner Glas) mit einem Diamantspitz auf 2.5·2.0 cm<sup>2</sup> Größe zurechtgeschnitten und wiederholt unter Ultraschall (Sonorex Super RK 510 H, Bandelin) mit einer alkalischen Reinigungsflüssigkeit (Hellmanex<sup>®</sup>, Hellma), Reinstwasser (Milli-Q Plus 185, Millipore) und Ethanol (Riedel-de Haën) gereinigt. Die Substrate wurden in einer Aufdampfanlage bei 10<sup>-6</sup> mbar (BA 250 E, Balzers) zunächst mit einer 10 Å dicken Chromschicht als Haftvermittler und dann mit einer 1000 Å dicken Goldschicht bedampft. Anschließend wurde eine d<sub>PEN</sub> ≈ 580 Å dicke Schicht des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) aus einer 2.5gew%igen Lösung in Toluol (Riedel-de Haën) bei 10 000 upm mit einem Schleuderbeschichter (Headway Research) hergestellt. Die Substrate zur IR-Spektroskopie entsprachen den Substraten zur Ellipsometrie, hatten jedoch eine Größe von 2.5·4.0 cm<sup>2</sup>. Hier wurde eine d<sub>PEN</sub> ≈ 120 Å bzw. d<sub>PEN</sub> ≈ 580 Å dicke Schicht des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) aus einer 0.5gew%igen bzw. 2.5gew%igen Lösung in Toluol bei 5000 upm aufgeschleudert. Die Substrate zur AFM entsprachen den Substraten zur Ellipsometrie, hatten jedoch eine Größe von 1.0·1.0 cm<sup>2</sup>.

**Glassubstrate für Ellipsometrie.** Polierte Glasobjektträger (BK 7, Berliner Glas) wurden auf 2.5·2.0 cm<sup>2</sup> Größe zurechtgeschnitten und wiederholt unter Ultraschall (Sonorex Super RK 510 H, Bandelin) mit einer alkalischen Reinigungsflüssigkeit (Hellmanex<sup>®</sup>, Hellma), Reinstwasser (Milli-Q Plus 185, Millipore) und Ethanol (Riedel-de Haën) gereinigt.

**Siliciumoxid-Substrate für IR-Spektroskopie in Transmission, Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie und AFM.** Zweiseitig polierte Siliciumwafer (Aurel) der Orientierung <100> von 0.5 mm Dicke wurden auf 2.0·1.0 cm<sup>2</sup> Größe (IR-Spektroskopie, Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie) bzw. auf 1.0·1.0 cm<sup>2</sup> Größe (AFM) zurechtgeschnitten. Die Schichtdicke des natürlichen Siliciumoxid lag typischerweise bei 30 Å.

## 5.2.2 Synthesen

### 5.2.2.1 Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan)

**Materialien.** Die Reagentien und Lösungsmittel - Isopren, 1.6molares *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Calciumhydrid, 1,1-Diphenylethylen, THF, Kalium-Natrium-Legierung,

1.3molares *sec*-Butyllithium in Cyclohexan und Trimethylchlorsilan - wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën bezogen.

**Trocknung.** Isopren wurde über *n*-Butyllithium nach Abziehen von dessen Lösungsmittel *n*-Hexan destilliert. Die Trocknung des Hexamethylcyclotrisiloxan erfolgte durch Destillation über Calciumhydrid. Cyclohexan wurde über *n*-Butyllithium nach Abziehen von dessen Lösungsmittel *n*-Hexan unter Verwendung von 1,1-Diphenylethylen als Indikator destilliert. Die Trocknung des THF erfolgte durch Destillation über Kalium-Natrium-Legierung. Alle Destillationen, genauer Umkondensationen, erfolgten mit Hilfe einer kombinierten Argon/Hochvakuum-Linie hinein in Ampullen.

**Vorschrift.** Es wurden drei Diblockcopolymeren synthetisiert. Die Zielgrößen, das zahlengemittelte Molekulargewicht  $M_{n,PIP-PDMS}$  und der Massenbruch  $W_{IP}$  an Poly(isopren) im Diblockcopolymeren, waren bekannt (Tab. 7). Damit waren auch die zahlengemittelten Molekulargewichte des Poly(isopren)-Blocks  $M_{n,PIP}$  und des Poly(dimethylsiloxan)-Blocks  $M_{n,PDMS}$  gegeben. Typischerweise beträgt die Stoffmenge an Initiator  $n_i = 0.001$  mol. Für die Masse an Isopren  $m_{IP}$  und die Masse an Dimethylsiloxan  $m_{DMS}$  gilt dann

$$m_{IP} = M_{n,PIP} \cdot n_i \quad \text{bzw.} \quad m_{DMS} = M_{n,PDMS} \cdot n_i \quad (\text{Gl. 154})$$

Generell werde im folgenden mit dem hypothetischen Molekül Dimethylsiloxan statt des Moleküls Hexamethylcyclotrisiloxan gearbeitet. Folgende Reaktionsschritte wurden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre durchgeführt:

1. Als Vorarbeit wurde eine Dimethylsiloxanlösung der Konzentration  $c_{DMS} = 6.8$  mol/l durch Zugabe von THF in die Hexamethylcyclotrisiloxan enthaltende Ampulle hergestellt.
2. Zu einer Ampulle mit  $V_{CH} = 55$  ml Cyclohexan wurde ein Volumen  $V_{IP}$  an Isopren von

$$V_{IP} = \frac{m_{IP}}{\rho_{IP}} \quad (\text{Gl. 155})$$

gegeben, wobei die Dichte von Isopren  $\rho_{IP} = 0.681$  g/ml bekannt<sup>211</sup> ist. Dann wurde durch Einspritzen von  $V_{BL} = 0.769$  ml einer 1.3molaren Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan, d. h. einer Stoffmenge an Initiator von  $n_i = 0.001$  mol, die Polymerisation gestartet. Das Reaktionsgemisch wurde für 6 h geschüttelt.

3. Zur GPC-Analytik des ersten Blockes, auch Präpolymer genannt, wurde eine geringe Menge der Lösung entnommen. Zum lebenden Poly(isoprenyl)lithium wurde dann zunächst nur geringes erstes Volumen an Dimethylsiloxanlösung von  $V_{\text{DMS},1} = 0.882$  ml hinzugefügt. Dies entspricht einer ersten Stoffmenge an Dimethylsiloxan von 0.006 mol, d. h. zwei Moleküle Hexamethylcyclotrisiloxan pro lebendem Kettenende. Um die Umwandlung zum lebenden Lithiumsilanolat zu gewährleisten, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht geschüttelt.

4. Erst dann wurde die Hauptmenge, ein zweites Volumen an Dimethylsiloxanlösung hinzugegeben:

$$V_{\text{DMS},2} = \frac{m_{\text{DMS}}}{M_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{DMS}}} - V_{\text{DMS},1} \quad (\text{Gl. 156})$$

$M_{\text{DMS}} = 74.16$  g/mol stellt die Molmasse der Dimethylsiloxanwiederholungseinheit dar. Nach Verdünnen durch Hinzufügen eines definierten Volumens an THF  $V_{\text{THF}}$  wurde das Reaktionsgemisch auf ein Cyclohexan/THF-Volumenverhältnis von 2 : 3 verdünnt:

$$V_{\text{THF}} = \frac{3}{2} \cdot (V_{\text{CH}} + V_{\text{IP}} + V_{\text{BL}}) - V_{\text{DMS},1} - V_{\text{DMS},2} \quad (\text{Gl. 157})$$

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend erneut für 4 h geschüttelt.

5. Das lebende Lithiumsilanolat wurde schließlich mit einem Überschuß von Trimethylchlorsilan abgetötet. Nach Aufarbeitung durch Abziehen der Lösungsmittel und Trocknen im Hochvakuum erhielt man das Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan). Es hatte mit steigendem Anteil an Isoprenwiederholungseinheiten das Erscheinungsbild von einem farblosen, klaren Öl bis hin zu einem weißlichen, öligen und gleichzeitig adhäsiven Feststoff.

**Charakterisierung.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 103,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 5.11 (wie s,  $\text{H}_k$  und  $\text{H}_b$ ), 4.74 (wie s,  $\text{H}_c$ ), 4.67 (s,  $\text{H}_d$ ), 2.02 (wie s,  $\text{H}_e$ ), 1.66 (s,  $\text{H}_f$ ), 1.61 (s,  $\text{H}_g$ ), 0.05 (s,  $\text{H}_h$ ). IR-Spektroskopie (Abb. 104). GPC gegen Poly(isopren)/THF- und gegen Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve (Tab. 7, Abb. 105). MO (Tab. 7). DSC (Abb. 106).

### 5.2.2.2 Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan)

**Materialien.** Die Reagentien und Lösungsmittel - *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid, Methanol, *o*-Xylol, *n*-Hexan und Ethanol - wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën erhalten. Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) wurde von Ciba Specialty Chemicals unter dem Handelsnamen Irganox<sup>®</sup> 1010 bezogen.

**Reinigung.** *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid wurde mehrfach aus Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet bis ein Schmelzpunkt von 105 °C unter Zersetzung erreicht wurde (Literatur<sup>175</sup>: 108 - 110 °C unter Zersetzung). *o*-Xylol wurde unter Argonatmosphäre destilliert.

**Vorschrift.** Die Synthese erfolgte in enger Anlehnung an die Literatur<sup>177,178</sup>. In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Argoneinlaß, Thermometer, Rückflußkühler und Rührfisch, wurden eine Masse von  $m_{\text{PIP-PDMS}} = 10 \text{ g}$  Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan), was einer Stoffmenge  $n_{\text{IP}}$  an Isoprenwiederholungseinheiten von

$$n_{\text{IP}} = \frac{m_{\text{PI-PDMS}} \cdot W_{\text{IP}}}{M_{\text{IP}}} \quad (\text{Gl. 158})$$

entsprach, gefüllt.  $W_{\text{IP}}$  ist hierbei der Massenbruch an Isoprenwiederholungseinheiten, und  $M_{\text{IP}} = 68.12 \text{ g/mol}$  ist die Molmasse einer Isoprenwiederholungseinheit. Das Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan) wurde in einem definierten Volumen  $V_{\text{X}}$  an *o*-Xylol gelöst:

$$V_{\text{X}} = \frac{n_{\text{IP}}}{c_{\text{IP}}} \quad (\text{Gl. 159})$$

Es wurde eine Konzentration  $c_{\text{IP}} = 0.055 \text{ mol/l}$  an Isoprenwiederholungseinheiten in *o*-Xylol verwendet. Es erfolgte die Zugabe einer Masse  $m_{\text{PETP}}$  an Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) in der Größe von

$$m_{\text{PETP}} = V_{\text{X}} \cdot c_{\text{PETP}} \quad (\text{Gl. 160})$$

Hierbei wurde eine Konzentration  $\varphi_{\text{PETP}} = 0.8 \text{ g/l}$  an Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) in *o*-Xylol verwendet. Dann wurde eine erste Masse  $m_{\text{TSH,1}}$  an *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in doppelter Menge bezüglich der Stoffmenge  $n_{\text{IP}}$  hinzugefügt:

$$m_{\text{TSH,1}} = 2 \cdot n_{\text{IP}} \cdot M_{\text{TSH}} \quad (\text{Gl. 161})$$

Dabei stellt  $M_{\text{TSH}} = 186.23 \text{ g/mol}$  die Molmasse des *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid dar. Die Lösung wurde in einer Argonatmosphäre unter Rühren erhitzt. Bei 75 - 80°C ging das *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid nach einer kurzen Zeit der Trübung in Lösung. Es wurde für 24 h unter Rückfluß bei 143 - 145 °C erhitzt. Im Verlauf der 24 h wurde das Reaktionsgemisch dreimal, nach 3, 6 und 9 h, leicht abgekühlt und gegen den Argonstrom jeweils eine Masse  $m_{\text{TSH,2}}$  an *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in äquimolarem Verhältnis zur Stoffmenge  $n_{\text{IP}}$  hinzugegeben:

$$m_{\text{TSH},2} = n_{\text{IP}} \cdot M_{\text{TSH}} \quad (\text{Gl. 162})$$

Das Produkt wurde durch eine aufwendige Reinigung in Anlehnung an die Literatur<sup>173</sup> aufgearbeitet:

1. Im Verlauf der 24 h hatte sich *p*-Toluolsulfinsäure als gelbweißes Granulat gebildet, das nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur größtenteils abgesaugt werden konnte. Das *o*-Xylol wurde vom Filtrat abgezogen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

2. Zum Entfernen des Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) wurde das Produkt mit möglichst wenig *n*-Hexan aufgenommen und das Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) abfiltriert. Das *n*-Hexan wurde vom Filtrat abgezogen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Bei diesem Vorgang wurde das Produkt jedoch nicht weiter von *p*-Toluolsulfinsäure befreit.

3. Zum vollständigen Herauslösen der *p*-Toluolsulfinsäure wurde das Produkt unter Rühren kurz in möglichst wenig heißem Ethanol extrahiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) aufgrund geringer Dichteunterschiede durch Zentrifugation und Verwerfen der überstehenden ethanolischen Lösung gewonnen. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Das Produkt hatte mit steigendem Anteil an Ethylen-*alt*-propylenwiederholungseinheiten das Erscheinungsbild von einem farblosen, klaren Öl bis hin zu einem weißlichen, öligen und gleichzeitig adhäsiven Feststoff.

**Charakterisierung.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Abb. 103, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): ~1.32 (wie s, H<sub>j</sub>), 1.23 (wie s, H<sub>i</sub>), 1.06 (wie s, H<sub>k</sub>), 0.83 (d, 6.3 Hz, H<sub>l</sub>), 0.05 (s, H<sub>h</sub>). IR-Spektroskopie (Abb. 104). GPC gegen Poly(isopren)/THF- und gegen Poly(dimethylsiloxan)/Toluol-Eichkurve (Tab. 7, Abb. 105). MO (Tab. 7). DSC (Abb. 106).

### 5.2.2.3 4-Allyloxybenzophenon

**Materialien.** Die Reagentien und Lösungsmittel - 4-Hydroxybenzophenon, Allylbromid, Aceton, Kaliumcarbonat, *tert*-Butylmethylether, Natriumhydroxid, Natriumsulfat, Methanol - wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën bezogen.

**Vorschrift.**<sup>195</sup> Es wurden 39.6 g (0.20 mol) 4-Hydroxybenzophenon (M = 198.22 g/mol) und 26.6 g (0.22 mol) Allylbromid (M = 120.97 g/mol) in 120 ml Aceton gelöst. Nach der Zugabe von 28.0 g (0.20 mol) Kaliumcarbonat (M = 138.21 g/mol) wurde für 8 h unter Rückfluß bei 57 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 ml Wasser hinzugegeben und dreimal mit je

100 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 100 ml 10gew%iger Natronlauge gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abgezogen. Das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. 4-Allyloxybenzophenon ( $M = 238.29$  g/mol) ergab sich als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 25.3 g (0.11 mol) oder 53 % (Literatur<sup>195</sup>: 90 %).

**Charakterisierung.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.77, 7.50, 6.96 (3 m, 4+3+2 H, =CH-, aromatisch), 6.05 (m, 1 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 5.37 (m, 2 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 4.60 (m, 2 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); entspricht Literatur<sup>195</sup>.

#### 5.2.2.4 4-(3'-Chlordimethylsilyl)-propyloxybenzophenon

**Materialien.** Die Reagentien und Lösungsmittel - Dimethylchlorsilan, Toluol, Natrium, Benzophenon, 10gew%iges Platin auf Aktivkohle - wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën bezogen.

**Reinigung und Trocknung.** Dimethylchlorsilan wurde unter Argonatmosphäre destilliert. Toluol wurde über Natrium unter Argonatmosphäre destilliert. Dabei wurde Benzophenon als Indikator verwendet.

**Vorschrift.**<sup>195</sup> Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre ausgeführt. Es wurden 10 g (0.04 mol) 4-Allyloxybenzophenon ( $M = 238.29$  g/mol) in 200 ml (1.84 mol) Dimethylchlorsilan ( $\rho = 0.871$  g/ml<sup>208</sup>,  $M = 94.62$  g/mol) suspendiert. 0.1 g von 10gew%igem Platin auf Aktivkohle wurden hinzugefügt und das Gemisch für 5 h unter Rückfluß bei 36 - 37 °C gekocht. Überschüssiges Dimethylchlorsilan wurde abgezogen. Der Katalysator wurde durch Lösen in Toluol, Filtrieren durch eine Fritte der Porengröße 4, Abziehen des Toluol und Trocknen im Hochvakuum entfernt. Die Ausbeute an 4-(3'-Chlordimethylsilyl)-propyloxybenzophenon ( $M = 332.90$  g/mol) war quantitativ (Literatur: quantitativ<sup>195</sup>).

**Charakterisierung.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.77, 7.50, 6.93 (3 m, 4+3+2 H, =CH-, aromatisch), 4.03 (t, 5.5 Hz, 2 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cl), 1.92 (m, 2 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cl), 0.97 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cl), 0.44 (s, 6 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cl); entspricht Literatur<sup>195</sup>.

### 5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

**Löslichkeitstests.** Die Löslichkeit von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) wurde in Cyclohexan, Toluol, Chloroform, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Heptan, Nonan, Dodecan, Petrolether, Diethylether, *tert*-Butylmethylether, Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, THF, 1,1-Dichlorethen, 4-Heptanon, Cyclohexanon, Hexanal, 3-Pentanon, Triethylamin, Benzaldehyd, Pinakolon (2,2-Dimethyl-3-butanon), 2-Butanon, Aceton, Dioxan, Ethylacetat, Acetonitril, Pyridin, *iso*-Propanol, Ethanol, Methanol und Wasser untersucht. Alle Lösungsmittel wurden von Aldrich, Fluka oder Riedel-de Haën bezogen. Es wurde zwischen Lösung, Quellung und Nichtlösung unterschieden.

**Visuelle Trübungsmessungen.** Es wurden Lösungen des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und des Poly(ethylen-*alt*-propylen) in Toluol (Riedel-de Haën) hergestellt. Für einen Trübungspunkt wurden die beiden Lösungen in gezielten Massenanteilen gemischt, das Lösungsmittel abgezogen und das binäre Polymergemisch im Hochvakuum getrocknet. Je nach eingestelltem Massenbruch  $w_{PEP}$  verblieb ein entmischtes oder homogenes Polymergemisch. Desweiteren wurde die Lösung eines Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,PDMS} = 53\,100$  g/mol) in Toluol hergestellt. In der oben beschriebenen Weise wurde auch die Phasenerscheinung eines binären Gemisches zu gleichen Massenanteilen mit Poly(ethylen-*stat*-norbornen) bzw. mit Poly(ethylen-*alt*-propylen) beurteilt.

**Thermische Interdiffusion.** Pinakolon (2,2-Dimethyl-3-butanon, Aldrich) wurde vor Verwendung destilliert, wobei geringe Mengen an Wasser in einem azeotropen Vorlauf entfernt werden konnten. Die Beschichtung der Substrate erfolgte durch Besprühen mit einer 2.5gew%igen Lösung des Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) 3 in Pinakolon unter Verwendung eines herkömmlichen Zerstäubers. Dabei wurde das Besprühen vielfach wiederholt, bis eine geschlossene, dicke Schicht zu erkennen war. Das Pinakolon mit einem Siedepunkt von  $106\text{ °C}$ <sup>132</sup> verdunstete sehr rasch kurz nach der Sprühbeschichtung. Die beschichteten Substrate wurden unter Verwendung eines Trockenschrankes im Hochvakuum bei gewählten Temperaturen  $\vartheta$  für gewählte Zeiten  $t$  getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde kräftig mit Pinakolon abgespült und für 16 h mit Pinakolon extrahiert.

**PICVD.** Die Abscheidungen von Siliciumoxid aus einem Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff-Gemisch auf Siliciumwafer oder Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substrate erfolgte in einem Plasmareaktor der prinzipiellen Funktionsweise nach Abb. 69 bei der Firma Schott Glas durch Dr. L. Klippe. Da die meisten verwendeten Parameter identisch mit den Parametern für die Produktion von kommerziellen

Produkten<sup>6</sup> waren, unterlagen sie der Geheimhaltung. Das Plasma wurde mit Mikrowellen der Frequenz  $\nu = 2.45$  GHz generiert. Die Spitzenleistung  $P_S$  bewegte sich im Wattbereich. Die Abscheidungszeiten  $t$  lagen im Sekundenbereich. Die Pulsung erfolgte dabei mit Pulsdauern  $t_{an}$  und Pulspausen  $t_{aus}$  im Millisekundenbereich. Der Molenbruch  $x_{HMDS}$  an Hexamethyldisiloxan im Gemisch mit Sauerstoff konnte definitionsgemäß von 0 - 1 variiert werden. Der Gesamtdruck  $p$  lag bei 0.1 - 2 mbar. Der Gesamtfluß  $J$  lag bei 100 - 1000 sccm. Alle Parameter wurden so gewählt, daß die Arbeitstemperatur  $\vartheta$  die Glastemperatur  $\vartheta_{G,PEN} = 80$  °C des Poly(ethylen-*stat*-norbornen) nicht überstieg. Die Spitzenleistung  $P_S$ , der Gesamtdruck  $p$  und der Gesamtfluß  $J$  wurden konstant gehalten. Für die Dicke an plasmapolymersiertem Siliciumoxid  $d_{SiOx}$  wurde ein Fenster festgelegt, dabei war der Minimalwert 200 Å und der Maximalwert 600 Å. Der Mittelwert lag somit bei 400 Å. Auch für die Größen Pulsdauer  $t_{an}$ , Pulspause  $t_{aus}$  und Molenbruch  $x_{HMDS}$  wurde jeweils ein Fenster festgelegt. Für alle Parameter entsprach „0“ dem jeweiligen Minimalwert, „1“ dem jeweiligen Maximalwert. Der jeweilige Mittelwert wurde durch „1/2“ repräsentiert. Die Schichtdicke  $d_{SiOx}$  ist eine Funktion der Einflußgrößen Pulsdauer  $t_{an}$ , Pulspause  $t_{aus}$  und Molenbruch  $x_{HMDS}$  und ist zur Abscheidungszeit  $t$  annähernd proportional. Somit wurde nach einer langen Abscheidungszeit  $t$  eine dicke Schicht auf ein reines Glassubstrat abgeschieden. Über Ellipsometrie wurde die Schichtdicke  $d_{SiOx}$  bestimmt, womit die Abscheidungsrate  $r$  gegeben war:

$$r(t_{an}, t_{aus}, x_{HMDS}) \approx \frac{d_{SiOx}(t, t_{an}, t_{aus}, x_{HMDS})}{t}. \quad (Gl. 163)$$

Parametersatz #	( $d_{SiOx}/t_{an}/t_{aus}/x_{HMDS}$ )	t [s]	Parametersatz #	( $d_{SiOx}/t_{an}/t_{aus}/x_{HMDS}$ )	t [s]
1	(1/0/0/0)	123	6	(1/2/1/2/1/2)	43
2	(1/1/1/0)	241	7	(1/1/0/0)	20.4
3	(0/0/0/0)	46	8	(0/0/1/0)	9
4	(1/0/0/1)	43	9	(0/1/1/1)	59.7
5	(0/1/0/0)	68			

Tab. 14. Untersuchte Parametersätze.

Damit konnten die für  $d_{SiOx} = 200, 400$  bzw.  $600$  Å erforderlichen Abscheidungszeiten  $t$  bestimmt werden. Die vier Parameter  $d_{SiOx}$ ,  $t_{an}$ ,  $t_{aus}$  und  $x_{HMDS}$  wurden mit ihren Extremwerten variiert. Ein N-dimensionaler Parameterraum besitzt  $2^N$  Eckpunkte. In der statistischen Versuchsplanung führt man die Reduziergröße  $R$  ein. Für  $N = 4$  und  $R = 1$  verblieben also  $2^{N-R} = 8$  Parametersätze. Außerdem wurde ein Mittelpunktparametersatz mitaufgenommen. Alle untersuchten Parametersätze sind in

Tab. 14 aufgeführt. Plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid war gegen jede Lösungsmittelbehandlung, wie sie beispielsweise bei der Immobilisierung, UV-Verankerung oder irreversiblen Adsorption auftritt, stabil.

**Immobilisierung.** Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre ausgeführt. Acetonitril (Riedel-de Haën) und Pyridin (Riedel-de Haën) wurden durch Destillation über Calciumhydrid (Aldrich) getrocknet. Die Substrate wurden zunächst im Hochvakuum für 2 h getrocknet. Die Immobilisierung erfolgte über Nacht aus einer frisch hergestellten Lösung von 3.3 g/l (0.01 mol/l) 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon ( $M = 332.90$  g/mol) in Gegenwart von 15 ml/l (0.19 mol/l) Pyridin ( $\rho = 0.978$  g/ml<sup>132</sup>,  $M = 79.10$  g/mol) in Acetonitril. Am nächsten Tag wurden die Substrate kräftig mit Acetonitril gespült und für 16 h in Acetonitril extrahiert.

**UV-Verankerung.** Poly(styrol)-Filme von mehr als 1000 Å Dicke wurden aus einer 1gew%igen Lösung in Toluol (Riedel-de Haën) bei 2000 upm mit einem Schleuderbeschichter (Headway Research) hergestellt. Die UV-Belichtungen erfolgten mit Hilfe einer Quecksilberniederdruckdampfampe (AMKO LTI), die ihr Intensitätsmaximum bei 365 nm besaß, jeweils für eine Dauer von 60 min. Ein 6 cm langer Wasserfilter ermöglichte die Abführung der IR-Strahlung. Ein Kantenfilter (UG11, Schott) eliminierte die tiefe UV-Strahlung bei Wellenlängen kleiner als 340 nm. Eine Trübquarzplatte wandelte den Lichtbogen in diffuses Licht um. Die integrale Leistungsdichte über den UV/vis/IR-Spektralbereich am Ort der Probe betrug damit 50 mW/cm<sup>2</sup>. Nach der Belichtung wurden die Substrate kräftig mit Toluol gespült und dann für 16 h unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktors kontinuierlich mit Toluol extrahiert. Weitere Extraktion führte zu keiner Schichtdickenveränderung.

**Irreversible Adsorption.** Die Beschichtung der Substrate erfolgte durch Besprühen mit einer 2.5gew%igen Lösung des Poly(dimethylsiloxan) in Ethylacetat unter Verwendung eines herkömmlichen Zerstäubers. Das Besprühen wurde dabei vielfach wiederholt, bis eine geschlossene, dicke Schicht zu erkennen war. Das Ethylacetat mit einem Siedepunkt von 77 °C<sup>132</sup> verdunstete sehr rasch kurz nach der Sprühbeschichtung. Nach der Adsorptionszeit  $t$  bei der Adsorptionstemperatur  $\vartheta$  unter Verwendung einer Heizplatte wurde kräftig mit Ethylacetat abgespült und für 16 h mit Ethylacetat extrahiert. Weitere Extraktion mit Ethylacetat führte zu keiner Schichtdickenveränderung. Für Referenzexperimente auf Siliciumwafern (Abb. 126) schloß sich eine kontinuierliche Extraktion mit Cyclohexan (Riedel-de Haën) in einem wassergekühlten

Soxhletextraktor, eine Extraktion mit siedendem Cyclohexan, eine Extraktion mit Cyclohexan unter Ultraschall (Sonorex Super RK 510 H, Bandelin), eine Extraktion mit siedendem Hexamethylcyclotrisiloxan (Fluka), eine Immersion in Acetonitril (Riedel-de Haën), eine Immersion in Wasser und eine Immersion in einem siedenden Wasser/THF-Gemisch (Riedel-de Haën) an.

### 5.2.4 Bulkcharakterisierung

**IR-Spektroskopie in Substanz.** Die IR-Spektren von aus Toluol (Riedel-de Haën) auf Natriumchloridplatten gegossenen Polymerfilmen wurden mit dem Perkin Elmer FTIR Spectrometer Paragon 1000 bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

**IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion.** Das IR-Spektrum des Kieselgels in diffuser Reflexion (*diffuse reflectance*) wurde mit dem Nicolet Magna-IR 850 Spectrometer bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

**$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ .** Das Bruker Avance 250 wurde zur Aufnahme der  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  bei einer Frequenz von 250 MHz genutzt. Es wurde  $\text{CDCl}_3$  (Cambridge Isotope Laboratories) als Lösungsmittel verwendet.

**GPC.** Die Molekulargewichtsbestimmungen für Poly(ethylen-*stat*-norbornen) in Toluol (Riedel-de Haën) wurden unter Verwendung einer Kolonnenkombination von  $500, 10^5$  und  $10^6\text{ \AA}$  Porengröße (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, Polymer Standards Service) durchgeführt. Es wurde mit Poly(styrol)-Standards (Polymer Standards Service) kalibriert. Diese Eichkurve wurde durch universelle Kalibrierung in eine Poly(butadien)-Kurve umgewandelt, wobei die Parameter<sup>190</sup>  $K = 0.00977\text{ ml/g}$ ,  $a = 0.73$  für Poly(styrol) in Toluol (bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $K = 0.0305\text{ ml/g}$ ,  $a = 0.725$  für Poly(butadien) in Toluol (bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) genutzt wurden. Ein Differentialrefraktometer (RI ERC 7512, Erma) wurde als Detektor verwendet. Die Molekulargewichtsbestimmungen für Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan), Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) und Poly(dimethylsiloxan) in Toluol wurden unter Verwendung der oben genannten Kolonnenkombination durchgeführt. Hier wurde mit Poly(dimethylsiloxan)-Standards (Polymer Standards Service) kalibriert und der oben genannte Detektor verwendet. Die Molekulargewichtsbestimmungen für Poly(isopren)-*block*-poly(dimethylsiloxan), Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan), Poly(isopren) und Poly(ethylen-*alt*-propylen) in THF (Riedel-de Haën) wurden unter Verwendung der oben genannten Kolonnenkombination durchgeführt. Hier wurde mit Poly(isopren)-Standards (Polymer Standards Service) kalibriert und

der oben genannte Detektor verwendet. Es sei angemerkt, daß aufgrund der Inkorporation in Diblockcopolymeren die Isorefraktivität des Poly(dimethylsiloxan)<sup>98</sup> mit THF<sup>212</sup> bei  $n = 1.404$  umgangen wurde.

**MO.** Absolute Molekulargewichte wurden mit dem Gonotek Osmomat 090 bei 30 °C in Toluol (Riedel de Haën) unter Verwendung einer Triacetatmembran durchgeführt.

**DSC.** Ein Differentialkalorimeter (Mettler DSC 30) wurde genutzt, um die DSC-Heizkurven von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) bei einer Heizrate von 10 °C/min aufzunehmen.

**TGA.** Die Massenverluste beim Erhitzen von Poly(ethylen-*stat*-norbornen) und von Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) wurden mit der Mettler TG 50 bei einer Heizrate von 10 °C/min bestimmt.

**Kompressionsmessungen (Methode I).** Im Falle der Chlorbutylgummis 1 bis 5 sowie der Brombutylgummis 1 und 2 wurden zunächst Elastomerplatten von  $A_0 = 5.5 \text{ mm}^2$  Anfangsfläche mit einer Rasierklinge zurechtgeschnitten. Die Kompressionsmessungen bei einer Geschwindigkeit von 0.5 mm/min wurden mit Hilfe der einer Kraftprüfmaschine (Instron 6022) durchgeführt. Da sich während des Experimentes die Kontaktflächen stetig vergrößern, wurde mit herkömmlichem Siliconöl (AK 150, Wacker) geschmiert.

**Kompressionsmessungen (Methode II).** Die Kompressionsmessungen an Chlorbutylgummi-6-Stempeln zwischen zwei identischen Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Zylindernhälften, die von paßgenauen Messingformteilen umgeben waren, wurden bei einer Geschwindigkeit von 0.5 mm/min unter Verwendung einer Kraftprüfmaschine (Zwick) durch G. Weber bei der Firma Schott Glas durchgeführt. Zur Verbesserung der Statistik wurde jedes Experiment mindestens fünfmal durchgeführt.

**Optische Mikroskopie.** Die Mikroskopaufnahmen der Chlorbutylgummi-6-Stempel innerhalb von Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Zylindern erfolgten unter Verwendung eines konventionellen Mikroskopiostandes durch G. Weber bei der Firma Schott Glas.

### 5.2.5 Oberflächencharakterisierung

**IR-Spektroskopie unter streifendem Einfall.** Das Nicolet Magna-IR 850 Spectrometer Series II wurde genutzt, um IR-Spektroskopie in Reflexion unter streifendem Einfall durchzuführen. Der

Einfallswinkel betrug  $85^\circ$  zu Oberflächennormalen, und die Auflösung lag bei  $2\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde mit trockenem Argon gespült. Als Hintergrundspektrum diente das Spektrum eines unbeschichteten Goldsubstrates.

**IR-Spektroskopie in Transmission.** Das Nicolet 730 FTIR Spectrometer wurde genutzt, um IR-Spektroskopie in Transmission durchzuführen. Die Auflösung lag bei  $1\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde mit trockenem Argon gespült. Als Hintergrundspektrum diente das Spektrum eines unbeschichteten Siliciumwafers. Es sei angemerkt, daß die Immobilisierung und UV-Verankerung von Poly(styrol) bzw. die irreversible Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) durch Verschmutzungen in geringem Umfang auch auf der anderen Seite des Siliciumwafers stattfinden konnte. Daher wurde die zweite Seite vor der Messung mit einem fusselfreiem Papiertuch (Kimwipe), das Toluol (Riedel-de Haen) getränkt war, kräftig abgerieben, bis durch ellipsometrische Messungen nur noch die Dicke des natürlichen Siliciumoxid nachwiesen werden konnte.

**Kontaktwinkelmessungen.** Wasserkontaktwinkel wurden mit einem Kontaktwinkelmikroskop (Krüss) unter Verwendung von Reinstwasser (Milli-Q Plus 185, Millipore) bestimmt. Zur Verbesserung der Statistik wurde jede Messung fünf- bis zehnmal durchgeführt.

**Ellipsometrie auf Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Substraten.** Die Schichtdicken wurden mit einem Ellipsometer (EL X-1, Dr. Riss Ellipsometerbau) in einem Winkel von  $\theta = 70^\circ$  zur Oberflächennormalen unter Verwendung eines Helium-Neon-Lasers bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 632.8\text{ nm}$  bestimmt. Der Brechungsindex  $n$  und der Extinktionskoeffizient  $k$  für Gold wurden für jedes Substrat zuvor einzeln bestimmt. Typische Werte dafür waren  $n = 0.3$  und  $k = 3.3$ . Für die gesamte organische Schichtdicke wurde der Brechungsindex mit  $n = 1.500$  angenähert. Die dabei gemachten Fehler waren vernachlässigbar klein, da die tatsächlichen Brechungsindizes für Poly(ethylen-*stat*-norbornen)<sup>25</sup> bei  $n = 1.530$ , für Poly(ethylen-*alt*-propylen)<sup>186</sup> bei  $n = 1.477$  und für Poly(dimethylsiloxan)<sup>98</sup> bei  $n = 1.404$  lagen.

**Ellipsometrie auf Siliciumoxidsubstraten.** Es wurde obiges Ellipsometer mit obigen Einstellungen benutzt. Für Silicium wurden der Brechungsindex  $n = 3.860$  und der Extinktionskoeffizient  $k = 0.017$  verwendet<sup>49</sup>. Für die Schichten aus natürlichem Siliciumoxid, plasmaabgeschiedenem Siliciumoxid, immobilisiertem 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon, Poly(styrol) bzw. Poly(dimethylsiloxan) wurde der Brechungsindex mit  $n = 1.500$  angenähert. Die dabei gemachten Fehler waren vernachlässigbar klein, da die tatsächlichen Brechungsindizes bei  $n = 1.460$  für

Siliciumoxid<sup>49</sup>,  $n = 1.591$  für Poly(styrol)<sup>186</sup> und  $n = 1.404$  für Poly(dimethylsiloxan)<sup>98</sup> lagen bzw. das immobilisierte 4-(3'-Chlordimethylsilyl)propyloxybenzophenon vernachlässigbar dünn war.

**Ellipsometrie auf Glassubstraten.** Die Schichtdickenbestimmungen wurden mit einem Reflexionsfaserspektrometer durch Dr. L. Klippe bei der Firma Schott Glas bestimmt. Die verwendete Wellenlänge betrug  $\lambda = 589.3$  nm. Es wurden die Brechungsindizes  $n = 1.460$  für plasmaabgeschiedenes Siliciumoxid<sup>49</sup> und von  $n = 1.515$  für BK7-Glas<sup>46</sup> verwendet.

**Semiadiabatische Adsorptionskalorimetrie.** Die spezifische Oberfläche  $A_{\text{spez, SiO}_x} = 285$  m<sup>2</sup>/g des Kieselgel wurde durch Dr. O. Prucker<sup>9</sup> aus Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmt. Es wurde vor Verwendung im Hochvakuum durch Erhitzen auf 110 °C über Nacht getrocknet. Für eine kalorimetrische Messung wurde eine 1cm<sup>3</sup>-Glasampulle mit  $m_{\text{PDMS},0} \approx 1$  g an niederviskosem Poly(dimethylsiloxan) ( $M_{n,\text{PDMS}} = 11\,400$  g/mol) in einem 100cm<sup>3</sup>-Reaktionsgefäß mit  $m_{\text{SiO}_x} \approx 1$  g Kieselgel, was einer Schüttvolumen von etwa 50 cm<sup>3</sup> entsprach, unter mechanischem Rühren bei 600 upm zerbrochen. Dies erfolgte in einem semiadiabatischen Kalorimeter (2225 Precision Solution Calorimeter, Thermometric), das in einem Präzisionsthermostaten (214 Single Channel Thermostat, Heto) bei 25 °C gelagert war. Die semiadiabatische Zeitkonstante des Kalorimeters lag bei  $\tau_s = 2.22$  h<sup>53</sup>. Dessen Standardabweichung betrug weniger als  $\pm 20$   $\mu\text{°C} / 5$  min<sup>53</sup>. Die Standardabweichung des Präzisionsthermostaten selbst lag bei weniger als  $\pm 2$  m°C / 24 h<sup>53</sup>.

**AFM.** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem Digital Instruments Nanoscope III im Klopfmodus gemacht. Dabei wurden Siliciumeinkristallspitzen (Digital Instruments Nanosensors) verwendet. Typischerweise wurden Flächen der Größe  $(2\ \mu\text{m})^2$  oder  $(40\ \mu\text{m})^2$  abgerastert und die Rauigkeit  $\Delta d_{\text{rms}}$  über die gesamte Fläche bestimmt. Die Rauigkeitsskala wurde der Probe angepaßt und auf einen Minimalwert festgelegt.

**Tribologie.** Es wurde ein Aufbau zur Messung der tribologischen Eigenschaften in Platte/Platte-Geometrie entwickelt. Dazu wurde ein bestehendes Meßsystem zur Bestimmung der Spannungsdoppelbrechung beim Scheren von Polymermaterialien (Minimat, Rheometric Scientific), das über die Option der Kraftmessung verfügt, zu einem Tribometer in Platte/Platte-Geometrie umgebaut. Die vereinfachte Geometrie dieses Aufbaues ist in Abb. 21 dargestellt. Es wurden Elastomerplatten der Chlorbutylgummis 1 bis 5 sowie der Brombutylgummis 1 und 2, die mit Hilfe einer Stanze zu kreisrunden Platten von 13 mm Durchmesser und somit zu einer geometrischen Kontaktfläche von  $A_g = 133$  mm<sup>2</sup> geschnitten waren, verwendet. Jede unmodifizierte oder

---

modifizierte Poly(ethylen-*stat*-norbornen)- bzw. Elastomerplatte wurde aufgrund unbekannter Abriebmengen nur einmal vermessen. Im Verlauf eines Reibungsexperimentes wurde nach einer beliebigen Kontaktzeit  $t$  eine Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Platte mit einer Zuggeschwindigkeit  $0.01 \text{ mm/min} \leq v \leq 100 \text{ mm/min}$  über ein Rad gezogen. Aufgrund der Belastung der Platte mit einem Messinggewicht der Normalkraft  $F_N$ , in das die 4.0 mm dicke Elastomerprobe bis zu einer Tiefe von 3.0 mm eingelassen war, wurde senkrecht zur Normalkraft durch eine Kraftmeßdose die Reibungskraft  $F_R \leq 200 \text{ N}$  mit einer Auflösung von fünf Datenpunkten pro Sekunde gemessen. Der dabei maximal zurücklegbare Zugweg betrug  $x = 14 \text{ mm}$ . Es kamen Gewichte mit den Normalkräften  $F_N$  von 0.90 N, 1.22 N, 1.95 N, 2.52 N, 3.45 N in Form eines einfachen aufgesetzten Messingzylinders und von 11.94 N und 30.24 N in Form eines Messinghufeisens mit niedrig liegenden Schwerpunkt zum Einsatz.

## 6 Allgemeine Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit erfolgten Oberflächenmodifizierungen durch Polymere nach zwei Ansätzen. Dies war zum einen ein Ansatz, bei dem die Oberflächen mit Diblockcopolymeren versehen wurden. Diese Diblockcopolymere bestanden aus einem Ankerblock, der starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche zeigt, und einem Bojenblock, der die gezielten Eigenschaften trägt. Zum anderen wurde ein Modifizierungsansatz durch auf Plasmaschichten verankerte Homopolymere gewählt. Beide Ansätze erfolgten auf zwei Substratmaterialien von stark unterschiedlichen Eigenschaften, diese waren das polare Siliciumoxid und das unpolare Poly(ethylen-*stat*-norbornen). Für das Siliciumoxid wurden Modifizierungen durch radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation, für das Poly(ethylen-*stat*-norbornen) wurden Modifizierungen durch *ex-situ* dargestellte Polymere gewählt.

Bei der Modifizierung der Siliciumoxidoberfläche wurden zwei prinzipiell neue Konzepte entwickelt. Beim ersten Konzept ermöglichte ein adsorbierter hydrophiler Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator die radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation hin zu oberflächenverankertem amphiphilem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(alkylmethacrylat) oder -poly(alkylacrylat). Beim zweiten Ansatz erfolgte die Abscheidung von plasmapolymersiertem Allylamin, die Immobilisierung des Azoinitiators 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäurechlorid) und die nachfolgende radikalische *in-situ* Oberflächenpolymerisation von Methylmethacrylat oder Styrol. Zusätzlich zur Azoinitiierung war dabei eine signifikante Menge an Postplasmaintiierung sowohl durch Peroxide als auch durch freie Radikale gegeben. Letzteres System ermöglicht bei geeigneter Parameterwahl die Modifizierung einer jeden Oberfläche durch Oberflächenpolymerisation.

Beim ersten Modifizierungsansatz der Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche sollte diese mit thermisch interdiffundierten Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) versehen werden. Trotz erfolgreicher Synthese wurde gezeigt, daß beim gewählten System keine Interdiffusion stattfindet. Im zweiten Modifizierungsansatz wurde die Poly(ethylen-*stat*-norbornen)-Oberfläche mit aus einem Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff-Plasma abgeschiedenem reinem Siliciumoxid beschichtet, woran sich die Adsorption von Poly(dimethylsiloxan) anschloß. Damit konnten die hohen Haftreibungskräfte gegenüber Halogenbutylgummi erfolgreich beseitigt werden. Letzteres System ermöglicht bei geeigneter Parameterwahl die Schmierung einer jeden Oberfläche mit einer Monolage an adsorbiertem Poly(dimethylsiloxan).

## 7 Literatur

- <sup>1</sup> Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press: London 1992.
- <sup>2</sup> Israelachvili, J. N.; Berman, A. D. In *Handbook of Micro/Nano Tribology*, 2nd ed.; Bhushan, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1999.
- <sup>3</sup> Persson, B. N. J. *Sliding Friction*; Springer: Berlin, 1998.
- <sup>4</sup> Paul, S. *Surface Coatings*; John Wiley & Sons: Chichester, 1986.
- <sup>5</sup> Dumitriu, S. *Polymeric Biomaterials*; Marcel Dekker: New York, 1994.
- <sup>6</sup> Walther, M.; Autcher-Krummel, P.; Spallek, M.; Geiger, A.; Rupertus, V. *Verre Pharmaceutique* **1997**, 3, 50.
- <sup>7</sup> Walther, M.; Heming, M.; Spallek, M. *Surf. Coat. Technol.* **1996**, 80, 200.
- <sup>8</sup> Rühle, J. *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1994**, 42, 1237.
- <sup>9</sup> Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 592.
- <sup>10</sup> Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 602.
- <sup>11</sup> Boven, G.; Folkersma, R.; Challa, G.; Schouten, A. J. *Polym. Commun.* **1991**, 32, 50.
- <sup>12</sup> Habicht, J. *Ph. D. Thesis*, Johannes-Gutenberg-Universität: Mainz, 1998.
- <sup>13</sup> Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*; Academic Press: San Diego, 1991.
- <sup>14</sup> Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*; Chapman & Hall: London, 1993.
- <sup>15</sup> Brown, H. R. *Science* **1994**, 263, 1411.
- <sup>16</sup> Brown, H. R. *Faraday Discuss.* **1994**, 98, 47.
- <sup>17</sup> Brown, H. R. *Macromolecules* **1993**, 26, 1666.
- <sup>18</sup> Creton, C.; Brown, H. R.; Shull, K. R. *Macromolecules* **1994**, 27, 3174.
- <sup>19</sup> Yasuda, H. *Plasma Polymerization*; Academic Press: Orlando, 1985.
- <sup>20</sup> Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; John Wiley & Sons: New York, 1978.
- <sup>21</sup> Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*; PTR Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1993.
- <sup>22</sup> Warrick, E. L.; Pierce, O. R.; Polmanteer, K. E.; Saam, J. C. *Rubber. Chem. Technol.* **1979**, 437, 52.
- <sup>23</sup> Rühle, J.; Novotny, V.; Clarke, T.; Street, G. B. *J. Tribology* **1996**, 118, 663.

- 
- <sup>24</sup> Rühle, J.; Kuan, S.; Blackman, G.; Novotny, V.; Clarke, T.; Street, G. B. *ACS Symp. Series* **1992**, 485, 156.
- <sup>25</sup> Cherdrón, H.; Brekner, M.-J.; Osan, F. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 121.
- <sup>26</sup> Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 4669.
- <sup>27</sup> Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 4674.
- <sup>28</sup> Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 4681.
- <sup>29</sup> Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 4684.
- <sup>30</sup> anonymous *TOPAS - Thermoplastisches Olefin-Polymer amorpher Struktur*; Hoechst AG: Frankfurt, 1996.
- <sup>31</sup> Rieder, M.; Steinbach, H.-H. *Glastechn. Ber.* **1978**, 3, 55.
- <sup>32</sup> Steinbach, H.; Sucker, C. *Coll. Polym. Sci.* **1977**, 255, 452.
- <sup>33</sup> anonymous *Wacker Silicone*; Wacker-Chemie GmbH: München, 1994.
- <sup>34</sup> anonymous *Baysilone-Ölemulsion H*; Bayer AG: Leverkusen, 1989.
- <sup>35</sup> Hardman, B.; Torkelson, A. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. F., Bikales, N. B., Overberger, C. G., Menges, G., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- <sup>36</sup> Noll, W. *Chemie und Technologie der Silicone*, 2nd ed.; Verlag Chemie: Weinheim, 1968.
- <sup>37</sup> Wöhrle, D. In *Handbook of Polymer Synthesis*; Kricheldorf, H. R., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1992, Vol. B.
- <sup>38</sup> Kochs, P. In *Methoden der organischen Chemie*; Buechel, K. H., Bartl, H., Eds.; Thieme: Stuttgart, 1987, Vol. E20, Part 1.
- <sup>39</sup> Braun, D.; Cherdrón, H.; Kern, W. *Praktikum der makromolekularen Chemie*, 3rd ed.; Dr. Alfred Hüthig Verlag: Heidelberg, 1979.
- <sup>40</sup> Hiller, M. *Ph. D. Thesis*, Johannes-Gutenberg-Universität: Mainz, 1998.
- <sup>41</sup> Jones, R. A. L.; Richards, R. W. *Polymers at Surfaces and Interfaces*; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
- <sup>42</sup> Garbassi, F.; Morra, M.; Occiello, E. *Polymer Surfaces*; John Wiley & Sons: Chichester, 1994.
- <sup>43</sup> Knoll, W. *MRS Bull.* **1991**, 16, 29.
- <sup>44</sup> Knoll, W. *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2827.
- <sup>45</sup> Aust, E. F.; Ito, S.; Sawodny, M.; Knoll, W. *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 313.
- <sup>46</sup> Aust, E. *Ph. D. Thesis*; Johannes-Gutenberg-Universität: Mainz, 1992.

- 
- <sup>47</sup> Knoll, W. In *Materials Science and Technology*; Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., Eds.; VCH: Weinheim, 1993, Vol. 12.
- <sup>48</sup> Kretschmann, E. *Opt. Commun.* **1972**, *6*, 185.
- <sup>49</sup> Tompkins, H. G. *A User's Guide to Ellipsometry*; Academic Press: San Diego, 1993.
- <sup>50</sup> Korn, M.; Killmann, E. *J. Coll. Interf. Sci.* **1980**, *76*, 19.
- <sup>51</sup> Killmann, E.; Korn, M.; Bergmann, M. In *Adsorption from Solution*; Academic Press: London, 1983.
- <sup>52</sup> Wadsö, I. In *Principles of Medical Biology*; JAI Press: London, 1996; Vol. 4.
- <sup>53</sup> anonymous 2225 *Precision Solution Calorimeter*; Thermometric AB: Järfälla, 1994.
- <sup>54</sup> Killmann, E.; Eckart, R. *Makromol. Chem.* **1971**, *144*, 45.
- <sup>55</sup> Killmann, E.; Winter, K. *Angew. Makromol. Chem.* **1975**, *43*, 53.
- <sup>56</sup> Wadsö, I. *Science Tools* **1966**, *13*, 33.
- <sup>57</sup> Prater, C. B.; Butt, H.-J.; Hansma, P. K. *Nature* **1990**, *345*, 839.
- <sup>58</sup> Ruths, M. *Ph. D. Thesis*; University of California: Santa Barbara, 1996.
- <sup>59</sup> Ruths, M.; Granick, S. *Langmuir* **1998**, *14*, 1804.
- <sup>60</sup> Dorgan, J. R.; Stamm, M.; Toprakcioglu, C.; Jérôme, R.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5321.
- <sup>61</sup> Guzonas, D. A.; Boils, D.; Tripp, C. P.; Hair M. L. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2434.
- <sup>62</sup> Field, J. B.; Toprakcioglu, C.; Ball, R. C.; Stanley, H. B.; Dai, L.; Barford, W.; Penfold, J.; Smith, G.; Hamilton, W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 434.
- <sup>63</sup> Motschmann, M.; Stamm, M.; Toprakcioglu, C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3681.
- <sup>64</sup> Kelley, T. W.; Schorr, P. A.; Johnson, K. D.; Tirrell, M.; Frisbie, C. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4297.
- <sup>65</sup> Belder, G. F.; ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Langmuir* **1997**, *13*, 4102.
- <sup>66</sup> Meiners, J. C.; Ritzi, A.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Mlynek, J.; Krausch, G. *Appl. Phy. A*, **1995**, *61*, 519.
- <sup>67</sup> Parsonage, E.; Tirrell, M.; Watanabe, H.; Nuzzo, R. G. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1987.
- <sup>68</sup> Ding, J.; Tao, J.; Guo, A.; Stewart, S.; Hu, N.; Birss, V. I.; Liu, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5398.

- 
- <sup>69</sup> Amiel, C.; Sikka, M.; Schneider, J. W.; Tsao, Y.-H.; Tirrell, M.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3125.
- <sup>70</sup> Wu, D. T.; Yokoyama, A.; Setterquist, R. L. *Polym. J.* **1991**, *23*, 1991.
- <sup>71</sup> Russell, T. P. *Curr. Opinion Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1*, 107.
- <sup>72</sup> Kopf, A.; Baschnagel, J.; Wittmer, J.; Binder, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1433.
- <sup>73</sup> Zajac, R.; Chakrabarti, A. *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, 6536.
- <sup>74</sup> De Gennes, P. G., *J. Phys.* **1976**, *37*, 1443.
- <sup>75</sup> Alexander, S., *J. Phys.* **1977**, *38*, 977.
- <sup>76</sup> Felter, R. E.; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1974**, *12*, 147.
- <sup>77</sup> Nuyken, O.; Weidner, R. *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *73*, 145.
- <sup>78</sup> Prucker, O. *Ph. D. Thesis*; Universität Bayreuth: Bayreuth, 1995.
- <sup>79</sup> Gnam, H.; Fuchs, O. *Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft: Stuttgart, 1980, Vol. II.
- <sup>80</sup> Morgan, P. W. *Condensation Polymers*; John Wiley & Sons: New York, 1965.
- <sup>81</sup> Cherdrón, H.; Ohse, H.; Korte, F. *Makromol. Chem.* **1962**, *56*, 187.
- <sup>82</sup> Goodman, I. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Mark, H. F., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1988, Vol. 12.
- <sup>83</sup> Pham, Q. T.; Pétiand, R.; Waton H., Llauro-Darricades, M.-F. *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*; Penton Press: London, 1991.
- <sup>84</sup> Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 3rd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- <sup>85</sup> Odian, G. *Principles of Polymerization*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1991.
- <sup>86</sup> Heibel, C.; Maus, S.; Knoll, W.; Rühle, J. *ACS Symp. Series* **1998**, *695*, 104.
- <sup>87</sup> Meier, L. P.; Shelden, R. A.; Caseri, W. R.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1637.
- <sup>88</sup> Boven, G.; Oosterling, M. L. C. M., Challa, G.; Schouten, A. J. *Polymer* **1990**, *31*, 2377.
- <sup>89</sup> Nuyken, O.; Gerum, J.; Steinhausen, R. *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 1497.
- <sup>90</sup> Torfs, J. C. M.; Deij, L.; Dorrepaal, A. J.; Heijens, J. C. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2863.
- <sup>91</sup> Starnes, W. H.; Plitz, I. M.; Schilling, F. C.; Villacopra, G. M.; Park, G. S.; Saremi, A. H. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2507.

- 
- <sup>92</sup> Masson, J. C. In *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989; Chapter II.
- <sup>93</sup> Fuchs, O. In *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- <sup>94</sup> Schimmel, M. *Ph. D. Thesis*; Johannes-Gutenberg-Universität: Mainz, 1998.
- <sup>95</sup> Buback, M.; Geers, U.; Kurz, C. U. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3451.
- <sup>96</sup> Riddle, E. H. *Monomeric Acrylic Esters*; Reinhold Publishing: New York, 1954.
- <sup>97</sup> Glöckner, G. *Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie*; Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1980.
- <sup>98</sup> van Krevelen *Properties of Polymers*, 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1997.
- <sup>99</sup> Sakai, H.; Imamura, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1749.
- <sup>100</sup> Fontana, B. J.; Thomas, J. R. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 480.
- <sup>101</sup> Park, I.-J. *Ph. D. Thesis*; Seoul National University: Seoul, 1996.
- <sup>102</sup> Peyser, P. In *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- <sup>103</sup> Prucker, O.; Christian, S.; Bock, H.; Rühle, J.; Frank, C. W.; Knoll, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1435.
- <sup>104</sup> Kamagata, K.; Toyama, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 167.
- <sup>105</sup> Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1801.
- <sup>106</sup> Willson, C. G. In *Introduction to Microlithography*, 2nd ed.; Thompson, L. F., Willson, C. G., Bowden, M. J., Eds.; ACS: Washington, 1994, 219.
- <sup>107</sup> Reichmanis, E.; Thompson, L. F. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1273.
- <sup>108</sup> Prucker, O.; Habicht, J.; Park I.-J.; Rühle, J. *Mater. Sci. Engineer. C* **1999**, *8-9*, 291.
- <sup>109</sup> Tovar, G.; Paul, S.; Knoll, W.; Prucker, O.; Rühle, J. *Supramol. Sci.* **1995**, *2*, 89.
- <sup>110</sup> Johannsmann, D.; Knoll, W. *Progr. Coll. Polym. Sci.* **1990**, *83*, 146.
- <sup>111</sup> Prucker, O.; Schimmel, M.; Tovar, G.; Knoll, W.; Rühle, J. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1073.
- <sup>112</sup> Husemann, M.; Morrison, M.; Benoit, D.; Frommer, J.; Mate, M.; Hinsberg, W. D.; Hedrick, J. L.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, in press.
- <sup>113</sup> Banks, D. F. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 243.
- <sup>114</sup> Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *Macromolecules* **1977**, *10*, 1307.

- 
- <sup>115</sup> Becker, H. G. O. et al. *Organikum*, 18th ed.; Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1990.
- <sup>116</sup> Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1991.
- <sup>117</sup> van Os, M. T.; Menges, B.; Timmons, R. B.; Knoll, W.; Foerch, R. *Proc. 13th Int. Symp. Plasma Chem.* **1997**, *3*, 1298.
- <sup>118</sup> van Os, M. T.; Menges, B.; Foerch, R.; Knoll, W.; Timmons, R. B.; Vancso, G. J. *Proc. MRS 1998 Fall Meeting*; MRS: Warrendale, 1998.
- <sup>119</sup> van Os, M. T.; Menges, B.; Foerch, R.; Vancso, G. J.; Knoll, W. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3252.
- <sup>120</sup> Suzuki, M.; Kishada, A.; Iwata, H.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1804.
- <sup>121</sup> Tretinnikov, O. N.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1086.
- <sup>122</sup> Mastihuba, M.; Blecha, J.; Kamenická, V.; Lapčík, L.; Topolský, I. *Acta Phys. Slov.* **1985**, *35*, 355.
- <sup>123</sup> Dogué, I. L. J.; Foerch, R.; Mermilliod, N. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1995**, *9*, 1531.
- <sup>124</sup> Dogué, I. L. J.; Mermilliod, N.; Foerch, R. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1995**, *105*, 164.
- <sup>125</sup> Sugiyama, K.; Kato, K.; Kido, M.; Shiraishi, K.; Ohga, K.; Okada, K.; Matsuo, O. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1201.
- <sup>126</sup> Fally, F.; Doneux, C.; Riga, J.; Verbist, J. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 597.
- <sup>127</sup> Liston, E. M.; Martinu, L.; Wertheimer, M. R. In *Plasma Surface Modification of Polymers*; Strobel, M., Lyons, C. S., Mittal, K. L., Eds.; VSP: Utrecht, 1994.
- <sup>128</sup> Terlingen, J. G. A.; Gerritsen, H. F. C.; Hoffman, A. S.; Feijen, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *57*, 969.
- <sup>129</sup> Foerch, R.; Kill, G.; Walzak, M. J. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1993**, *7*, 1077.
- <sup>130</sup> Foerch, R.; McIntyre, N. S.; Sodhi, R. N. S.; Hunter, D. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *40*, 1903.
- <sup>131</sup> Vezenov, D. V.; Noy, A.; Rozsnyai, L. F.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2006.
- <sup>132</sup> Lide, D. R.; Frederikse, H. P. R.; Eds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed.; CRC Press: Boca Raton, 1995.

- 
- <sup>133</sup> Dowson, D. *History of Tribology*; Longman: New York, 1979.
- <sup>134</sup> Morris, H. R.; Turner, J. F.; Munro, B.; Ryntz, R. A., Treado, P. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2961.
- <sup>135</sup> Morris, H. R.; Munroe, B.; Ryntz, R. A.; Treado, P. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 2426.
- <sup>136</sup> Prater, T. J.; Kaberline, S. L.; Holubka, J. W.; Ryntz, R. A. *J. Coat. Technol.* **1996**, *68*, 83.
- <sup>137</sup> Schmitz, P. J.; Holubka, J. W. *J. Adhesion* **1995**, *48*, 137.
- <sup>138</sup> anonymous *Journal of Parenteral Science and Technology - Supplement* **1988**, *42*, 3.
- <sup>139</sup> Becton, Dickinson and Company *Method and Apparatus for Lubricating Stoppers for Syringe Barrels*; United States Patent US 5 207 293, 1993.
- <sup>140</sup> Sortimat Creutz & Compagnon GmbH *Verfahren und Vorrichtung zum Silikonisieren reibend beanspruchter Flächen von Spritzenzylindern*; German Patent DE 30 45 950 C2, 1984.
- <sup>141</sup> Becton, Dickinson and Company *Method for Lubricating Articles*; United States Patent US 5 186 972, 1993.
- <sup>142</sup> Cobe Laboratories Inc. *Internally Lubricated Elastomers for Use in Biomedical Applications*; European Patent EP 0 620 015 A1, 1994.
- <sup>143</sup> Baldwin, R. N. *Diabetic Medicine* **1988**, *5*, 789.
- <sup>144</sup> Deutsches Institut für Normung *Sterile Einmalspritzen für medizinische Zwecke*; DIN EN ISO 7886-1, 1997.
- <sup>145</sup> Deutsches Institut für Normung *Sterile Insulin-Einmalspritzen mit oder ohne Kanüle*; DIN EN ISO 8537, 1994.
- <sup>146</sup> Fuhrmann, J.; Glaenger, K. *Pharm. Ind.* **1985**, *47*, 652.
- <sup>147</sup> Miller, J. R.; Helprin, J. J.; Finlayson J. S. *J. Pharm. Sci.* **1969**, *58*, 455.
- <sup>148</sup> Becton, Dickinson and Company *Pre-Fillable Syringe and Stopper Assembly therefor*; European Patent EP 0 743 072 A2, 1996.
- <sup>149</sup> Becton, Dickinson and Company *Ionizing Plasma Lubricant Method*; European Patent EP 0 201 915 B1, 1990.
- <sup>150</sup> Société de Transformation des Élastomères a Usages Médicaux et Industriels *Method for Treating a Packaging Element, Particularly for Medical or Pharmaceutical use, and Packaging Element Treated thereby*; World Patent WO 96/34926, 1996.
- <sup>151</sup> Becton, Dickinson and Company *Article Having Multi-Layered Lubricant and Method therefor*; United States Patent US 5 338 312, 1994.

- 
- <sup>152</sup> Becton, Dickinson and Company *Method for Preparing Lubricated Surfaces*; European Patent EP 0 329 041 B1, 1993.
- <sup>153</sup> Mallinckrodt Medical, Inc. *Pre-Filled, Sterilized Syringe and Method of Making*; World Patent WO 94/13345, 1994.
- <sup>154</sup> Daikyo Gomu Seiko Ltd. *A Sliding Stopper for a Syringe*; European Patent EP 0 338 671 B1, 1994.
- <sup>155</sup> Daikyo Gomu Seiko Ltd. *A Laminated Sliding Stopper for a Syringe*; European Patent EP 0 264 273 B1, 1994.
- <sup>156</sup> Terumo Corporation; Japan Synthetic Rubber Company Ltd. *Lubricating Gaskets for Disposable Syringes and their Manufacture*; Japanese Patent JP 02 152 463, 1990.
- <sup>157</sup> Habley Medical Technology Corporation *Non-Reactive Composite Sealing Barrier*; World Patent WO 93/04951, 1993.
- <sup>158</sup> Nissho Corporation *Polymer Gaskets for Syringes*; Japanese Patent JP 03 076 779, 1991.
- <sup>159</sup> Tonen Kagaku Kk. *Propylene-Ethylene Copolymer Compositions for Syringes*; Japanese Patent JP 08 311 275 A2, 1997.
- <sup>160</sup> Becton, Dickinson and Company *Lubricious Radiation-Stable Polyolefin Compositions and Articles therefrom*; European Patent EP 0 476 401, 1992.
- <sup>161</sup> Nitto Kasei Company Ltd. *Halogen-Containing Resin Compositions with Good Resistance to Gamma-Ray*; Japanese Patent JP 01 278 551 A2, 1990.
- <sup>162</sup> Léger, L.; Raphaël, E.; Herve, H. In *Advances in Polymer Science*; Granick, S., Eds.; Springer: Berlin 1998, Vol. 138.
- <sup>163</sup> Casoli, A.; Brendle, M.; Schultz, J. *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
- <sup>164</sup> Durliat, E.; Herve, H.; Léger, L. *Europhys. Lett.* **1997**, 38, 383.
- <sup>165</sup> Castaing, J.-C.; Allain, C.; Auroy, P.; Auvray, L.; Pouchelon, A. *Europhys. Lett.* **1996**, 36, 153.
- <sup>166</sup> Deruelle, M.; Léger, L.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1995**, 28, 7419.
- <sup>167</sup> Deruelle, M.; Tirrell, M. *Faraday Discuss.* **1994**, 98, 55.
- <sup>168</sup> Auroy, P.; Auvray, L.; Léger, L. *Macromolecules* **1991**, 24, 5158.
- <sup>169</sup> Kent, M. S.; Lee, L. T.; Factor, B. J.; Rondelez, F.; Smith, G. S. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 2320.

- 
- <sup>170</sup> Kent, M. S.; Majewski, J.; Smith, G. S.; Lee, L. T.; Satija, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5635.
- <sup>171</sup> Molenberg, A.; Möller, M.; von Soden, W. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 45.
- <sup>172</sup> Almdal, K.; Mortensen, K.; Ryan, A. J.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5940.
- <sup>173</sup> Harwood, H. J.; Russell, D. B.; Verthe, J. J. A.; Zymonas, J. *Makromol. Chem.* **1973**, *163*, 1.
- <sup>174</sup> Mango, L. A.; Lenz, R. W. *Makromol. Chem.* **1973**, *163*, 13.
- <sup>175</sup> Luo, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 721.
- <sup>176</sup> Hahn, S. F. *J. Polym. Sci. A* **1992**, *30*, 397.
- <sup>177</sup> Podesva, J.; Spacek, P.; Konák, C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 527.
- <sup>178</sup> Hsieh, H. L.; Yeh, H. C. *Polym. Prepr.* **1985**, *26*, 25.
- <sup>179</sup> Wang, I. C.; Minton, R. J.; McGrath, J. E. *Polym. Prepr.* **1983**, *24*, 28.
- <sup>180</sup> Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, 1953.
- <sup>181</sup> Gotro, J. T.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2767.
- <sup>182</sup> Miller, R. L. In *Polymer Handbook*, 4th ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A.; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- <sup>183</sup> Lin, E. K.; Wu, W.-L.; Satija, S. K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7224.
- <sup>184</sup> Kressler, J.; Higashida, N.; Inoue, T. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2090.
- <sup>185</sup> Chen, X.; Gardella, J. A.; Ho, T.; Wynne, K. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1635.
- <sup>186</sup> Seferis, J. C. In *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- <sup>187</sup> Vigild, M. E. Almdal, K.; Mortensen, K.; Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5702.
- <sup>188</sup> Fleischer, G.; Rittig, F.; Stepánek, P.; Almdal, K.; Papadakis, C. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1956.
- <sup>189</sup> Fleischer, G.; Rittig, F.; Kärger, J.; Papadakis, C. M.; Mortensen, K.; Almdal, K.; Stepánek, P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2789.
- <sup>190</sup> Kurata, M.; Tsunashima, Y. In *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- <sup>191</sup> Ndoni, S.; Jannasch, P.; Larsen, N. B.; Almdal, K. *Langmuir* **1999**, *15*, 3859.
- <sup>192</sup> Inagaki, N.; Kondo, S.; Murikami, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 3595.
- <sup>193</sup> Lamendola, R.; d'Agostino, R.; Fracassi, F. *Plasma and Polymers* **1997**, *2*, 147.

- 
- <sup>194</sup> Tovar, G. *Ph. D. Thesis*; Johannes-Gutenberg-Universität: Mainz, 1995.
- <sup>195</sup> Prucker, O.; Naumann, C. A.; Rühle, J.; Knoll, W.; Frank, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766.
- <sup>196</sup> Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Mill Valley, 1991.
- <sup>197</sup> Bräuchle, C.; Burland, D. M.; Bjorklund, G. C. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 123.
- <sup>198</sup> Cotton, J. P.; Decker, D.; Benoit, H.; Farnoux, B.; Higgins, J.; Jannink, G.; Ober, R.; Picot, C.; des Cloizeaux, J. *Macromolecules* **1974**, *7*, 863.
- <sup>199</sup> Sarmadi, A. M.; Ying, T. H.; Denes, F. *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 847.
- <sup>200</sup> Perkel, R.; Ullman, R. *J. Polym. Sci.* **1961**, *54*, 127.
- <sup>201</sup> Senden, T. J.; di Meglio J.-M.; Auroy, P. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *3*, 211.
- <sup>202</sup> de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
- <sup>203</sup> Cohen-Addad, J. P.; Dujourdy, L. *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 253.
- <sup>204</sup> Cohen-Addad, J. P.; Huchot, P.; Jost, P.; Pouchelon, A. *Polymer* **1989**, *30*, 143.
- <sup>205</sup> Girard, O.; Cohen-Addad, J. P. *Polymer* **1991**, *32*, 860.
- <sup>206</sup> Levresse, P.; Feke, D. L.; Manas-Zloczower, I. *Polymer* **1998**, *39*, 3919.
- <sup>207</sup> Chanal, R. S.; St. Pierre, L. E. *Macromolecules* **1968**, *1*, 152.
- <sup>208</sup> van Look, G.; Simchen, G.; Heberle, J. *Silylating Agents*; Fluka Chemie AG: Buchs, 1995.
- <sup>209</sup> Hill, J. O.; Öjelund, G.; Wadsö, I. *J. Chem. Thermodyn.* **1969**, *1*, 111.
- <sup>210</sup> Cotton, J. P.; Decker, D.; Benoit, H.; Farnoux, B.; Higgins, J.; Jannink, G.; Ober, R.; Picot, C.; des Cloizeaux, J. *Macromolecules* **1974**, *7*, 863.
- <sup>211</sup> Fleischer, D. In *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- <sup>212</sup> H.-G. Elias In *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1989.

## Danksagung

Ich danke ...

... **Prof. Dr. J. Rühle** für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Betreuung dieser Arbeit, eine interessante Themenstellung, viele hilfreiche Diskussionen und einen zweimonatigen Kalifornienaufenthalt.

... **Dr. C. J. Hawker** für die zeitweilige Aufnahme in seine Arbeitskreis.

... **Prof. Dr. H.-J. Butt** für die Mitbetreuung dieser Arbeit.

... **Prof. Dr. W. Knoll** für die Inkorporation in seinen Arbeitskreis.

... **Dr. O. Prucker** für viele hilfreiche Diskussionen.

... **T. Siepchen, G. Dworschak, M. Knecht, T. Wagner, V. Scheumann, W. Scholdei, M. van Os, Dr. M. Ruths, Dr. R. Kügler, W. Shen**, den Servicegruppen **Polymeranalytik** und **Mechanik** sowie dem **Unternehmensbereich Pharmaverpackung** der Firma **Schott Glas**, repräsentiert durch **Dr. L. Klippe** und **G. Weber**, für die experimentelle Unterstützung.

... dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung** im Projekt „Innovative Methoden der Polymercharakterisierung für die Praxis“ (BMBF-Projektnummer 03N6010), dem **Unternehmensbereich Pharmaverpackung** der Firma **Schott Glas**, repräsentiert durch **Dr. J. Heinz** und **M. Borens**, sowie **B. Jagoda** für die Finanzierung dieser Arbeit.

... **K. Bender, S. Golze, S. Krämer, Dr. R. Kügler, H. Lauer, T. Neumann** und **M. Schallehn** für das Korrekturlesen.

... dem 1.409-Team aus **H. Lauer, Dr. A. T. A. Jenkins, Dr. M. Ruths** und **Dr. H. Wieder** für ein abwechslungsreiches Büroleben untermalt von Schlagern und RPR-Eins.

... **Dr. M. Gelbert, Dr. A. T. A. Jenkins, Dr. Ralf Kügler, Dr. A. Laschitsch, T. Neumann** und **M. van Os** für die witzigen Nächte in der Interbar sowie auf Muschel- und Studihausfeten.

... meinen **Eltern** für die allumfassende Unterstützung während Studium und Promotion.

... vor allem meiner Freundin **Marcella** für ihre unendliche Liebe und Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## Lebenslauf

- 08/78 - 06/82      *Grundschule* Hochheim am Main
- 08/82 - 05/91      *Gymnasium* am Kurfürstlichen Schloß Mainz, Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
- 10/91 - 02/97      *Diplomstudium der Chemie* an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
- 09/93      Abschluß der Diplom-Vorprüfung
  - 08/94 - 03/95      Studium am Polymer Science & Engineering Department der University of Massachusetts at Amherst (Amherst, USA); Forschungsprojekt „Elektrophorese von Polyelektrolyten“ unter Betreuung von Prof. Dr. D. A. Hoagland
  - 06/96 - 02/97      Diplomarbeit „Fraktionierung und Charakterisierung von hochsubstituierter Trimethylsilylcellulose“ unter Betreuung von Prof. Dr. B. A. Wolf am Institut für Physikalische Chemie
  - 02/97      Abschluß der Diplom-Hauptprüfung
- 02/97 - 05/97      *Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft* am Institut für Physikalische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
- 05/97 - 11/00      *Promotion in Physikalischer Chemie* an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz; Dissertation „Oberflächenmodifizierungen von Siliciumoxid und Poly(ethylen-*stat*-norbornen) durch Blockcopolymere und an Plasmaschichten gebundene Homopolymere“ unter Betreuung von Prof. Dr. J. Rühle am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz)
- 10/99 - 12/99      Studium an der Stanford University (Stanford, USA); Forschungsprojekt „Photolithographische Strukturierung von terminal an Festkörperoberflächen gebundenen Polymerbürsten“ unter Betreuung von Dr. C. J. Hawker am IBM Almaden Research Center (San Jose, USA)

## Preise

1. „Stipendium zur wissenschaftlichen Aus- und Fortbildung im Ausland“ *Deutscher Akademischer Austauschdienst*, Bonn, 04/94.
2. „Dorothy M. and Earl S. Hoffman Travel Scholarship“ *American Vacuum Society 46th International Symposium*, Seattle, 10/99.
3. „Student Poster Competition Award of the Applied Surface Science Division“ *American Vacuum Society 46th International Symposium*, Seattle, 10/99.

## Veröffentlichungen

1. Stöhr, T.; Petzold, K.; Wolf, B. A.; Klemm, D. O. „Continuous Polymer Fractionation of Polysaccharides using Highly Substituted Trimethylsilylcellulose“ *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1895.
2. Stöhr, T.; Heinz, J.; Rühle, J. „Block Copolymers at Solid Surfaces through Physisorbed Monolayers of Macroinitiators“ *Mater. Sci. Engineer. C* **1999**, *8-9*, 225.
3. Stöhr, T.; Rühle, J. „Monolayers of Amphiphilic Block Copolymers via Physisorbed Macroinitiators“ *Macromolecules* **2000**, *33*, 4501.
4. Borens, M.; Heinz, J.; Rühle, J.; Stöhr, T. „Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Polyolefinen zur Herabsetzung der Haft- und Gleitreibungskräfte“ *Deutsches Patentamt*, submitted.

## Vorträge

1. Stöhr, T. „Polymer Brushes through Adsorption of Block Copolymers“ *1st Workshop on Polymer Brushes*, Mainz, 05/98.
2. Stöhr, T. „Modification of Silicon Oxide Surfaces - Introduction of Functional Groups through Physisorption and Plasma Processes“ *Joint Seminar of the Institute for Chemical Technology (University of Twente, Enschede, The Netherlands) and the Max-Planck-Institute for Polymer Research*, Mainz, 07/98.
3. Stöhr, T. „Preparation and Tribological Properties of Silicone Brushes“, *2nd Workshop on Polymer Brushes*, Mainz, 12/98.

- 
4. Stöhr, T. „Surface Attached Polymer Brushes through Physisorbed Macroinitiators and Plasma-polymerized Initiator Layers“ *Joint Seminar of the Institute for Surface Science (Stockholm, Sweden) and the Max-Planck-Institute for Polymer Research, Mainz, 05/99.*

## Posterpräsentationen

1. Gerharz, B.; Horst, R.; Stöhr, T.; Wolf, B. A. „Hydroxyethylcellulose und Trimethylsilylcellulose: Präparative Fraktionierung und Phasenverhalten (...)“ *Workshop zum Schwerpunktprogramm „Cellulose und Cellulosederivate - molekulares und supramolekulares Strukturdesign“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Jena, 02/97.*
2. Stöhr, T.; Heinz, J.; Rühle, J. „Blockcopolymers at Solid Surfaces through Physisorbed Monolayers of Macroinitiators“ *7th European Conference on Thin Organised Films, Potsdam, 09/98.*
3. Stöhr, T.; Heinz, J.; Rühle, J. „Blockcopolymerschichten auf Festkörperoberflächen durch physisorbierte Monolagen aus Makroinitiatoren“ *Umweltagung 1998 der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Karlsruhe, 09/98.*
4. Stöhr, T.; Heinz, J.; Rühle, J. „Modifizierung von Glas- und Kunststoffoberflächen unter Einführung funktioneller Gruppen durch Physisorptions- und Plasmaprozesse“ *Seminar zum Projekt „Innovative Methoden der Polymercharakterisierung für die Praxis“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, Dresden, 11/98.*
5. Stöhr, T.; van Os, M. T.; Borens, M.; Foerch, R.; Rühle, J. „Plasma Modified Oxidic Surfaces for Subsequent Attachment of Polymer Monolayers“ *International Discussion Meeting of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Mainz, 03/99.*
6. Stöhr, T.; van Os, M. T.; Borens, M.; Foerch, R.; Rühle, J. „Plasma Modified Oxidic Surfaces for Subsequent Attachment of Polymer Monolayers“ *Jährliche Tagung des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung, Wiesbaden, 05/99.*
7. Stöhr, T.; Rühle, J. „Surface-attached Polymer Brushes via Physisorbed Monolayers of Macroinitiators“ *American Vacuum Society 46th International Symposium, Seattle, 10/99.*