

ARCHIM WOLFBERGER

Photolithographische Strukturierung von Polynorborenenderivaten mittels Thiol-en Reaktion



Masterarbeit

am Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe,

Department Kunststofftechnik,

Montanuniversität Leoben

Betreuer:

Univ.-Ass. DI Dr. Thomas Grießer

Univ.-Prof. Mag. Dr. Wolfgang Kern

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle meinen Betreuern Univ.-Ass. DI Dr. Thomas Grießer und Univ.-Prof. Mag. Dr. Wolfgang Kern herzlich für die Ermöglichung dieser Arbeit und für die laufende Betreuung während der gesamten Zeit danken.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen der Arbeitsgruppe von Prof. Kern für die umfangreiche Hilfe und Geduld bei jeglichen Fragen und Problemen.

Weiters danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe für die laufende Hilfestellung und Unterstützung, sowie für das tolle Arbeitsklima am Institut.

Für die Durchführung der TPA-Strukturierungen und der ellipsometrischen Messungen bedanke ich mich bei DI Dr. Volker Schmidt und DI Dr. Georg Jakopic am Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik des Joanneum Research in Weiz.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gilt mein Dank der österreichischen NANO Initiative und dem Projektcluster ISOTEC (Integrated Organic Sensor and Optoelectronics Technologies; Projektnummer: ISOTEC 1-819718).

Schließlich möchte ich mich bei meiner Freundin Gloria und bei meiner Familie für die großartige Unterstützung während der gesamten Studienzeit bedanken.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Vernetzung von Polynorbornenderivaten mittels Thiol-en Reaktion und der Anwendung für photolithographische Strukturierungen.

Bei der Thiol-en Reaktion handelt es sich um eine Reaktion von Thiolen mit Alkenen, welche zur Ausbildung von Thioethern führt. Diese Reaktion folgt einem radikalischen Mechanismus und kann photochemisch initiiert werden. Die Addition multifunktionaler Thiole an die Doppelbindungen in der Hauptkette von Polynorbornenderivaten bewirkt eine Vernetzung der Polymerketten.

Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME) und Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester) (PNDPE) wurden mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation synthetisiert. Es wurden reaktionsfähige Schichten aus Polymer, multifunktionellem Thiol und verschiedenen Photoinitiatoren hergestellt und die Vernetzungsreaktion der Schichten wurde durch IR-Spektroskopie verfolgt. Die lichtinduzierte Vernetzung von PNDME-Schichten wurde in weiterer Folge zur photolithographischen Strukturierung mittels Ein- und Zwei-Photonen-Absorption genutzt. Die Belichtung von PNDME-Schichten an einem Mask Aligner lieferte kontrastreiche Strukturen mit Auflösungen im μm -Bereich. Dreidimensionale Objekte mit einer Auflösung von einigen μm konnten durch Zwei-Photonen-Lithographie hergestellt werden.

PNDPE wurde analog zu PNDME mittels photoinduzierter Thiol-en Reaktion mit Wellenlängen über 300 nm vernetzt. Bei einer anschließenden Belichtung mit UV Licht von 254 nm tritt bei diesem Polymer zusätzlich die Photo-Fries Reaktion auf. Dabei handelt es sich um eine photoinduzierte Umlagerung von Arylestern zu Hydroxyketonen. Anhand der Photo-Fries Umlagerung war es somit möglich, die Oberflächeneigenschaften in den belichteten Bereichen der vernetzten PNDPE-Schichten zu modifizieren.

Abstract

This work deals with the cross-linking of polynorbornene-derivatives, utilizing the thiol-ene reaction for photolithographic patterning.

The thiol-ene reaction is a well-known reaction of thiols and alkenes, which leads to the formation of thioethers. This reaction proceeds via a radical mechanism and can be induced photochemically. The addition reaction of multifunctional thiols to the double bonds of the polynorbornene in the backbone then leads to a cross-linking of the polymer chains.

Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid dimethyl ester) (PNDME) and poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid diphenyl ester) (PNDPE) were synthesized, using the ring-opening metathesis polymerisation. Reactive coatings containing polymer, multifunctional thiol and various photoinitiators were prepared. The cross-linking reaction of the coatings, was investigated via IR-spectroscopy. Photolithographic structuring of PNDME on a mask aligner yielded high-contrast structures. Moreover, three-dimensional objects with resolutions of several micrometers were achieved by two-photon lithography, using an appropriate photoinitiator.

Also PNDPE was cross-linked via the thiol-ene reaction with wavelengths above 300 nm. The illumination of PNDPE with UV-light with a wavelength of 254 nm additionally leads to the photo-Fries reaction, which is a photoinduced rearrangement of arylesters to give hydroxyketones. With this reaction it was possible to tune the surface properties of the illuminated areas of thin PNDPE-films.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Sachverhalte	3
2.1	Photochemie	3
2.1.1	Grundlagen der Photochemie	3
2.1.2	Photoinitiiierung und Photosensibilisierung	6
2.1.3	Photochemische Vernetzung von Polymeren	7
2.1.4	Zwei-Photonen-Absorption (TPA)	8
2.2	Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)	9
2.3	Thiol-en Reaktion	10
2.3.1	Anwendung der Thiol-en Reaktion zur Vernetzung von Polymeren	11
2.4	Photo-Fries Umlagerung	12
3	Ergebnisse und Diskussion	14
3.1	Photolithographische Strukturierung von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon-säuredimethylester) (PNDME)	14
3.1.1	Synthese von PNDME	14
3.1.2	Herstellung reaktionsfähiger Schichten	15
3.1.3	Photochemische Vernetzung von PNDME	17
3.1.3.1	Einfluss der Thiolkonzentration auf die Vernetzung von PNDME	18
3.1.3.2	Einfluss der Photoinitiatorkonzentration auf die Vernetzung von PNDME	21
3.1.3.3	Einfluss der mittleren Molmasse auf die Vernetzung von PNDME	22
3.1.3.4	Untersuchung der Reaktionskinetik der Thiol-en Reaktion	23
3.1.4	Photolithographische Strukturierung reaktionsfähiger PNDME-Schichten	25
3.1.4.1	Optimierung der Schichthftung und Prozessparameter	27
3.1.4.2	TPA-Strukturierungen	30
3.2	Oberflächenmodifizierung von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon-säurediphenylester) (PNDPE)	39
3.2.1	Synthese von PNDPE	39
3.2.2	Reaktionskinetik der Vernetzung von PNDPE	40
3.2.3	Photo-Fries Reaktion von PNDPE	43

3.2.4	Oberflächenmodifizierung von PNDPE	45
4	Experimentelles	47
4.1	Verwendete Chemikalien	47
4.2	Verwendete Geräte und Methoden	48
4.2.1	Rotationsbeschichtung (spin coating)	48
4.2.2	Belichtung	48
4.2.2.1	Mask Aligner SUSS Microtec MJB4	48
4.2.2.2	Hg-Mitteldruckdampflampe Newport 66990	48
4.2.2.3	Hg-Niederdruckdampflampe Heraeus Noblelight GPH212T5L	49
4.2.2.4	UV-Belichtungsanlage Fusion UV Systems Light Hammer 6	49
4.2.3	Intensitätsmessung	49
4.2.4	Infrarotspektroskopie	49
4.2.5	Dünnschichtchromatographie (DC)	50
4.2.6	Gelpermeationschromatographie (GPC)	50
4.2.7	Ellipsometrie	50
4.2.8	Optische Mikroskopie	50
4.2.9	Thermische Bedampfung	51
4.2.10	TPA-Strukturierung	51
4.3	Synthese des Grubbs Katalysators 3. Generation	51
4.4	Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon- säuredimethylester) (PNDME)	52
4.5	Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon- säurediphenylester) (PNDPE)	53
4.6	Herstellung reaktionsfähiger Schichten	53
4.6.1	Rotationsbeschichtung	54
4.6.2	Rakeln	54
4.6.3	Filmgießen (drop casting)	54
4.7	Photochemische Vernetzung	54
4.7.1	Vernetzung von PNDME	54
4.7.1.1	Einfluss von Thiolkonzentration und Photoinitiatorkonzentration auf die Vernetzung von PNDME	55
4.7.1.2	Einfluss der mittleren Molmasse auf die Vernetzung von PNDME	56
4.7.1.3	Untersuchung der Reaktionskinetik der Thiol-en Reaktion	56
4.7.1.4	Ermittlung des Gel-Anteils vernetzter Polymerschichten	57
4.7.2	Vernetzung von PNDPE	58
4.8	Photolithographische Strukturierungen	59
4.8.1	Optimierung der Schichteigenschaften	59

4.8.1.1	Cr-Zwischenschicht	59
4.8.1.2	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure)- Zwischen- schicht	60
4.8.1.3	Polyanilin-Zwischenschicht	60
4.8.2	TPA Strukturierungen	60
4.9	Oberflächenmodifikation von PNDPE-Schichten	61
5	Zusammenfassung	62
	Tabellenverzeichnis	65
	Abbildungsverzeichnis	66
	Literaturverzeichnis	70

1 Einleitung

Norbornenderivate sind häufig verwendete Monomere für ringöffnende Metathese-Polymerisationen (ROMP) und werden zur Herstellung von Polymeren mit gut definierten Eigenschaften für vielfältige Anwendungen genutzt [1–5]. Aufgrund des lebenden Charakters der ringöffnenden Metathese-Polymerisation wird die Herstellung von Blockcopolymeren, bei Erhaltung der Eigenschaften funktioneller Gruppen, ermöglicht [6, 7].

Ein bedeutendes Merkmal von ROM-Polymeren ist, dass C=C Doppelbindungen in der Hauptkette erhalten bleiben und somit verschiedene Reaktionen ermöglichen. In bisherigen Publikationen wurden diese Doppelbindungen vor allem zur Sulfonierung und Epoxidierung von Polynorbornenderivaten genutzt [8–10]. In der vorliegenden Arbeit werden die Doppelbindungen in der Hauptkette von Polynorbornenen verwendet, um die untersuchten Polymere mittels Thiol-en Reaktion zu vernetzen. Die radikalische Vernetzung von Polynorbornenen erfolgte in bisher veröffentlichten Arbeiten meist durch photochemisch induzierte Diradikale, oder thermisch initiierte Peroxide [11, 12]. Die Thiol-en Reaktion an Polynorbornenderivaten wurde bereits zur Herstellung von Polymernanopartikeln durch eine Vernetzung von amphiphilen Blockcopolymeren genutzt [13]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Thiol-en Reaktion zur Vernetzung von Polynorbornenderivaten zu nutzen, um photolithographische Strukturierungen durchzuführen und um dreidimensionale Objekte mittels Zwei-Photonen-Lithographie herzustellen. Die Strukturierung von Polymeren mittels Zwei-Photonen-Absorption wird zunehmend in optischen Anwendungen wie Waveguides, in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) oder für dreidimensionale optische Datenspeicherung verwendet [14–18].

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung von Oberflächenmodifikationen an photoreaktiven Polynorbornenen. Dazu wird die Photo-Fries Umlagerung an einem Polynorbornenderivat mit photoreaktiven Seitengruppen genutzt. Diese Reaktion wurde in früheren Arbeiten bereits zur Modulation des Brechungsindex von unterschiedlichen Polymeren angewandt [19–22]. Da die photoinduzierte Fries Umlagerung zu einer Än-

derung der Polarität und Reaktivität von Polymeroberflächen führt, konnten Oberflächen von Polynorbornenderivaten bereits erfolgreich mit Säurechloriden modifiziert werden [23]. In der vorliegenden Arbeit wird die Photo-Fries Reaktion mit einer anschließender Modifikationsreaktion genutzt, um Oberflächen von bereits vernetzten Polynorbornenderivaten zu modifizieren.

2 Allgemeine Sachverhalte

Die folgenden Kapitel behandeln allgemeine Sachverhalte, die für das Verständnis und die Beschreibung der vorgestellten Versuche und Methoden relevant sind.

2.1 Photochemie

2.1.1 Grundlagen der Photochemie

Die Photochemie beschäftigt sich mit der Beschreibung physikalischer und chemischer Prozesse bei der Einwirkung von Licht auf Materie, ausgelöst durch die Absorption von Photonen. Photochemische Reaktionen unterscheiden sich grundsätzlich von thermischen Reaktionen in folgenden Aspekten:

1. Die Aktivierung von Photoreaktionen geschieht hauptsächlich durch die Absorption von Licht, während thermische Reaktionen durch Hitze aktiviert werden.
2. Die Elektronenverteilung und atomare Konfiguration eines photochemisch aktivierten Moleküls unterscheiden sich im Allgemeinen von denen eines thermisch aktivierten Moleküls.
3. Photochemisch angeregte Moleküle sind reaktiver als Moleküle in ihrem Grundzustand, da im angeregten Zustand überschüssige Energie aufgrund der Absorption von Photonen existiert.

Die Tatsache dass bei Photoreaktionen Licht absorbiert wird und dabei nur photoreaktive Moleküle aktiviert werden, ermöglicht es, diese Reaktionen auch bei tiefen Temperaturen in allen drei Phasen durchzuführen. Der zeitliche Ablauf von Photoreaktionen kann in geeigneter Weise in drei Abschnitte eingeteilt werden:

1. Den *Absorptionsvorgang*, der aus der Interaktion eines Photons mit einem Molekül und der daraus resultierenden Absorption des Photons und der Bildung eines elektronisch angeregten Moleküls besteht.

2. *Primäre photochemische Prozesse*, die die elektronisch angeregten Moleküle involvieren.
3. *Sekundäre photochemische Prozesse*, welche aus den Zwischenprodukten der primären Prozesse erfolgen.

Die Photochemie beschäftigt sich somit mit den zeitlichen und örtlichen Veränderungen der Molekülstruktur (Elektronen, Nuklei, Spins), die während den drei genannten Schritten auftreten [24, 25].

Um chemische Verbindungen photochemisch anzuregen, müssen diese die Fähigkeit besitzen elektromagnetische Strahlung in geeigneten Wellenlängen zu absorbieren. Einen Überblick über das Spektrum elektromagnetischer Strahlung liefert Abbildung 2.1.

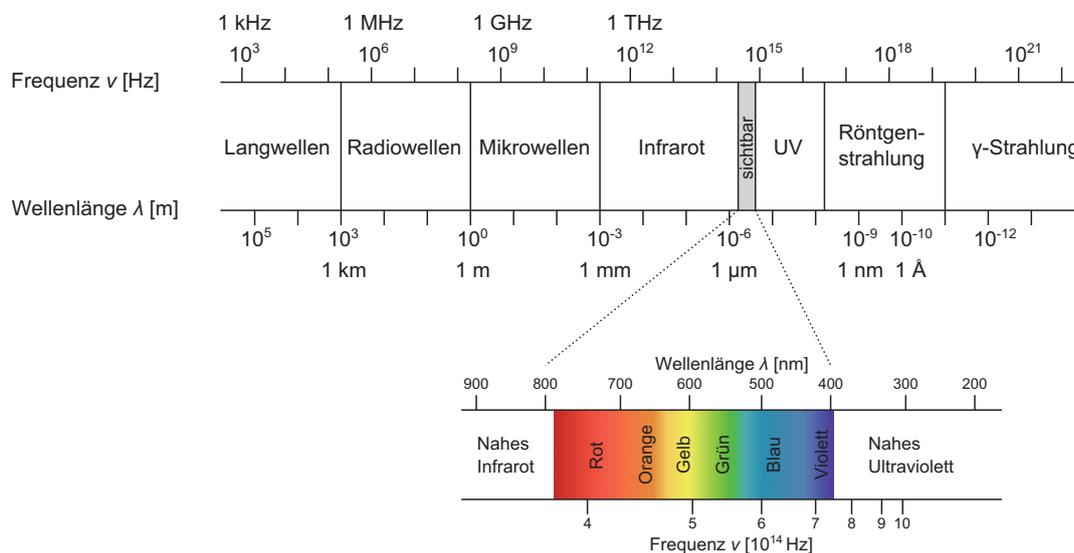


Abbildung 2.1: Das elektromagnetische Spektrum

Die bei der Anregung aufgenommene Energie entspricht dem Produkt aus Planck'schem Wirkungsquantum h und der Frequenz des absorbierten Photons ν , wobei die Frequenz umgekehrt proportional zur Wellenlänge λ ist (siehe Formel 2.1).

$$E_n - E_0 = h * \nu = h * \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Folglich wird ein Molekül dann angeregt, wenn die aufgenommene Energie mindestens der Differenz der Energien zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand entspricht, sodass entweder Elektronen in Atomen auf höhere Energieniveaus gehoben werden, oder Elektronen, die

bindende und/oder nichtbindende Molekülorbitale besetzen, in antibindende Orbitale promoviert werden. Diese antibindenden Orbitale besitzen ein Elektronenpaar mit antiparallelem Spin und sind im Grundzustand von stabilen Molekülen nicht besetzt.

Wichtig für die Diskussion photochemischer Prozesse ist weiters die so genannte Multiplizität M der Elektronenzustände. Die Multiplizität ist definiert durch die Formel 2.2, wobei S die Summe der Elektronenspins in dem betrachteten Zustand ist.

$$M = 2 * S + 1 \quad (2.2)$$

Der energieärmste Zustand, in dem die meisten organischen Moleküle bei 298 K liegen, wird Singlett-Grundzustand S_0 genannt. Der Gesamtspin S aller Elektronen im Molekül beträgt in diesem Zustand null, somit ist die Multiplizität M gleich 1. Durch die Anregung kann ein Elektron in ein höheres, unbesetztes Molekülorbital angehoben werden und das Molekül geht in einen angeregten Singlettzustand S_n ($n=1,2,3,\dots$) über. Der niedrigste angeregte Singlettzustand ist S_1 mit der Multiplizität M gleich 1. Ausgehend vom angeregten Zustand S_1 kann ein Molekül auf verschiedene Weise wieder in den Grundzustand S_0 zurückkehren. Kehrt das angeregte Elektron sein Spinmoment um, geht das Molekül in den energetisch günstigeren Triplettzustand T_1 mit M gleich 3 über. Der direkte Übergang von S_0 nach T_1 ist hierbei verboten. Diese Möglichkeiten können im Allgemeinen anhand eines Jablonski-Diagramms dargestellt werden. Abbildung 2.2 stellt die verschiedenen möglichen Wege eines Moleküls dar, um von einem angeregten Zustand wieder in den Grundzustand zu gelangen.

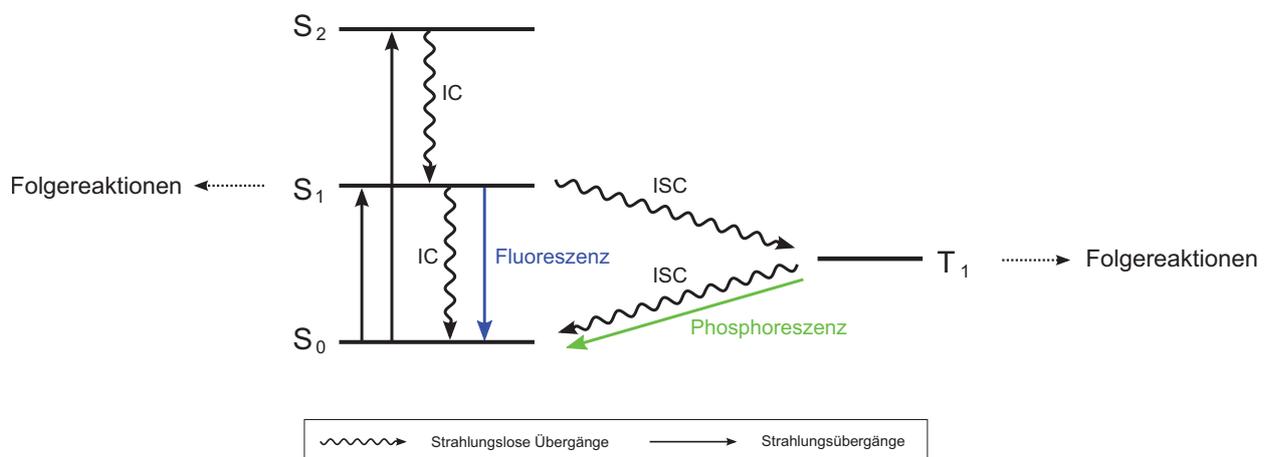


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm

Ein Molekül in einem angeregten Singlettzustand (z.B. S_2) geht zunächst durch interne Konversion (internal conversion, IC) in das niedrigste Energieniveau des S_1 -Zustandes über. Die Energie wird dabei durch Stoßprozesse auf andere Moleküle übertragen. Vom Singlettzustand S_1 sind nun folgende Übergänge möglich:

- $S_1 \rightarrow S_0$: Strahlungsloser Übergang durch interne Konversion,
- $S_1 \rightarrow S_0$: Strahlungsübergang durch Abgabe eines Lichtquants (Fluoreszenz),
- $S_1 \rightarrow T_1$: Strahlungsloser Übergang unter Spinumkehr des angeregten Elektrons. Dieser Vorgang wird als strahlungslose Interkombination (intersystem crossing, ISC) bezeichnet,
- Chemische Folgereaktionen aus dem S_1 -Zustand: Aufgrund der kurzen Lebensdauer des S_1 -Zustands (10^{-5} bis 10^{-7} s) kommen nur sehr schnelle Reaktionen in Frage. Es dominieren daher die drei oben genannten Übergänge.

T_1 -Zustände sind stabiler und besitzen eine längere Lebensdauer (10^{-4} s) als die S_1 -Zustände. Sie sind daher Ausgangspunkt für viele Folgereaktionen. Moleküle im angeregten Triplettzustand können ihre Energie auf verschiedene Weise abgeben:

- $T_1 \rightarrow S_0$: Strahlungsloser Übergang durch Interkombination und Umkehr des Elektronenspins,
- $T_1 \rightarrow S_0$: Strahlungsübergang unter Abgabe eines Lichtquants und Umkehr des Elektronenspins (Phosphoreszenz),
- $T_1 + S'_0 \rightarrow S_0 + T'_1$: Übertragung des Elektronenspins auf ein anderes Molekül im Grundzustand.
- Chemische Folgereaktionen aus dem T_1 -Zustand [26].

2.1.2 Photoinitiation und Photosensibilisierung

Photoinitiatoren sind Moleküle in einem chemischen System, welche Licht absorbieren und reaktive Radikale oder Ionen ausbilden. Dies kann auf direktem Weg oder mittels Co-Initiatoren geschehen, welche selbst kein Licht absorbieren, aber an der Bildung der reaktiven Spezies

beteiligt sind. Photosensibilisatoren sind hingegen Moleküle, die in der Lage sind Licht zu absorbieren und den angeregten Zustand auf ein anderes Molekül, welches als Photoinitiator fungiert, zu übertragen. Die verschiedenen Reaktionsmechanismen sind in Abbildung 2.3 dargestellt [27].

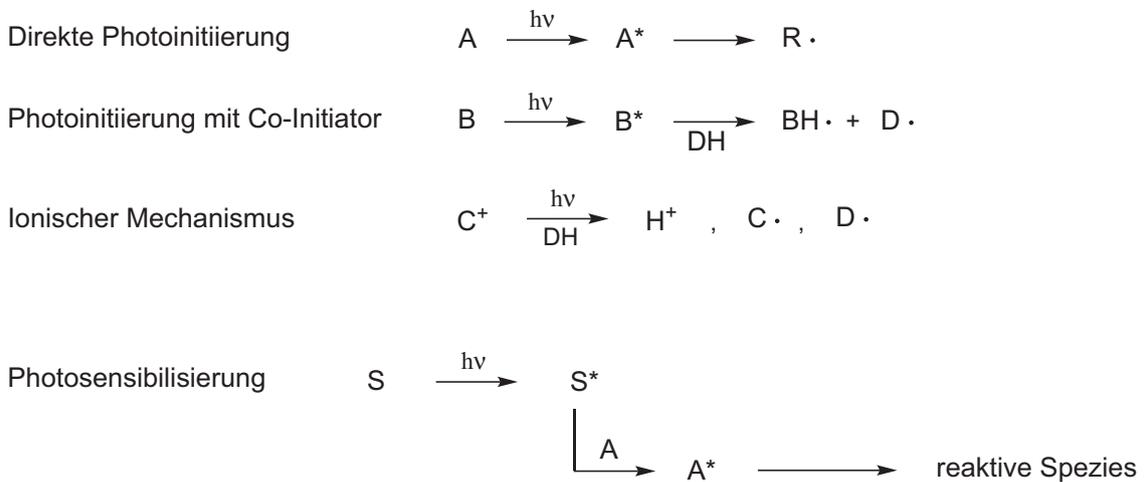


Abbildung 2.3: Mechanismus der Photoinitiation und Photosensibilisierung

2.1.3 Photochemische Vernetzung von Polymeren

Photochemische Vernetzung von Polymeren beschreibt im Allgemeinen die lichtinduzierte Verknüpfung von Makromolekülen zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die Ausbildung von intermolekularen Vernetzungsstellen, wie beispielsweise kovalente Bindungen zwischen Polymerketten, bewirkt eine Erhöhung der mittleren Molmasse und führt im Idealfall zur Kombination aller vorhandenen Makromoleküle zu einem unlöslichen, dreidimensionalen Netzwerk (siehe Abbildung 2.4). Die absorbierte Dosis bei der die Bildung eines unlöslichen Netzwerks beginnt, wird als Geldosis bezeichnet. Die Geldosis entspricht im Mittel einer Vernetzungsstelle pro Makromolekül. Da die meisten Polymere unter Lichteinfluss keine genügend hohe Ausbeute einer initierenden Spezies ausbilden, werden Photoinitiatoren verwendet um die Vernetzungsreaktion zu starten [27].

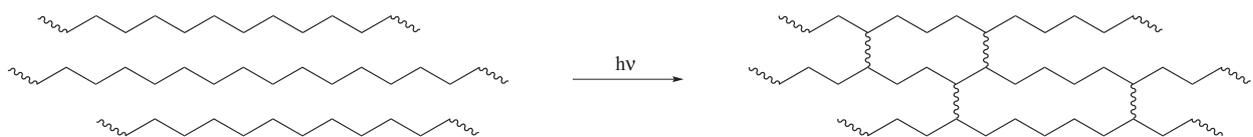


Abbildung 2.4: Allgemeines Schema der photochemischen Vernetzung von Makromolekülen

2.1.4 Zwei-Photonen-Absorption (TPA)

Zwei-Photonen-Absorption beschreibt die simultane Absorption zweier Photonen durch ein Molekül oder Atom, welches dadurch in weiterer Folge in einen energetisch angeregten Zustand übergeht. Ein einzelnes Photon besitzt dabei nicht die nötige Energie, um die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand zu überbrücken. Bei der gleichzeitigen Absorption von zwei Photonen kann das Molekül jedoch durch Erreichen eines virtuellen Energiezustandes mit der Lebensdauer von einigen Femtosekunden angeregt werden.

Um eine Zwei-Photonen-Absorption zu ermöglichen, muss die Summe der Energien der absorbierten Photonen der Energiedifferenz zwischen den Molekülzuständen entsprechen. Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung der Ein- und Zwei-Photonen-Absorption [15, 28].

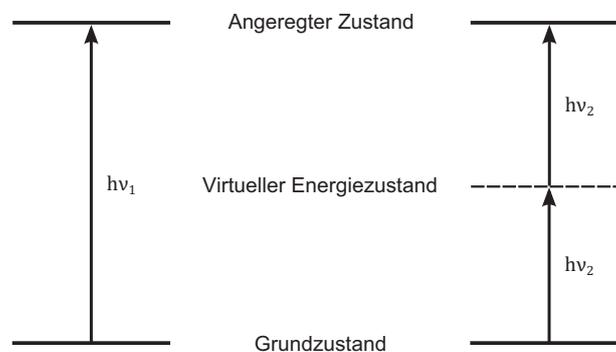


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Ein-Photonen-Absorption (links) und Zwei-Photonen-Absorption (rechts)

Dieser Sachverhalt wurde 1931 von Maria Göppert-Mayer theoretisch beschrieben und 1961 von Kaiser und Garrett an einem $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ Kristall erstmals experimentell bestätigt [29, 30].

Die simultane Absorption von zwei Photonen gleicher Energie kann durch die Fokussierung eines Laserstrahls erzielt werden und ist dann möglich, wenn beide Photonen sowohl zeitlich als auch örtlich koinzident sind. Zwei-Photonen-Absorption ist ein nichtlinearer optischer Prozess zweiter Ordnung, welcher erst bei hohen Intensitäten eine signifikante Reaktionsrate zeigt und mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat der Lichtintensität auftritt [28].

2.2 Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)

So genannte Olefinmetathesen beschreiben eine metallkatalysierte Umlagerung von Alkylden-Gruppen durch eine Spaltung von C-C-Doppelbindungen in Olefinen. Die wichtigsten Arten von Metathesereaktionen stellen die Ringschluss-Metathese (RCM), die Enyne-Metathese (EM), die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP), die Kreuzmetathese (CM) und die azyklische Dien-Metathese (ADMET) dar [31].

Der allgemeine Reaktionsmechanismus der ringöffnenden Metathese-Polymerisation, postuliert 1971 von Hérisson und Chauvin, ist in Abbildung 2.6 am Beispiel von Norbornen dargestellt [32].

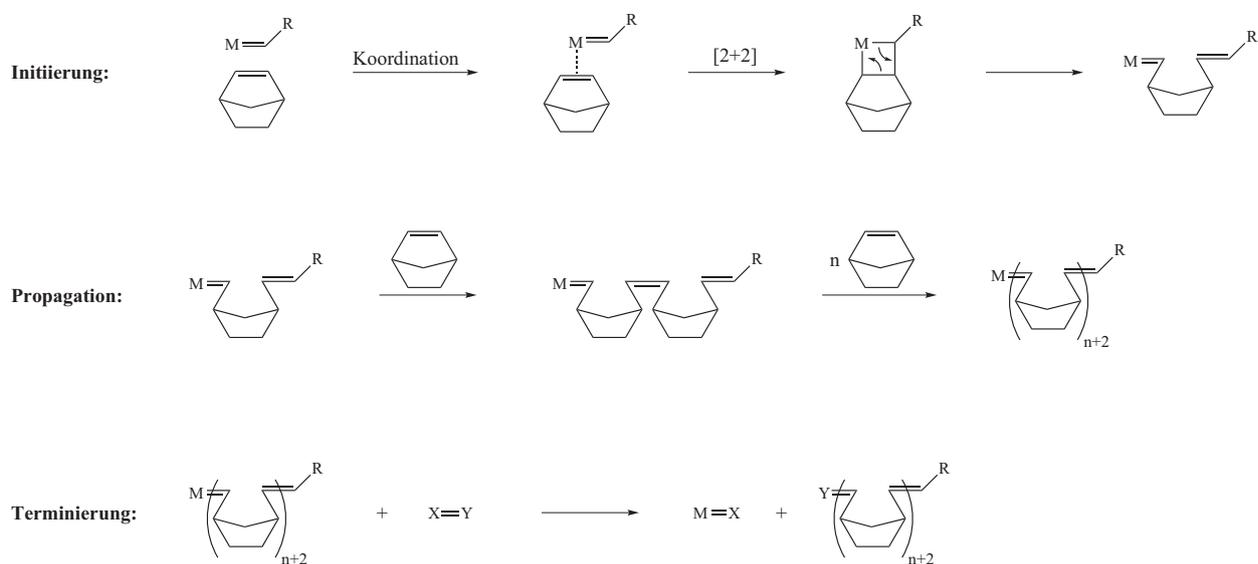


Abbildung 2.6: Mechanismus der ringöffnenden Metathese-Polymerisation am Beispiel von Norbornen

Bei der ringöffnenden Metathese-Polymerisation handelt es sich um einen Polymerisationsprozess, bei dem zyklische Olefine in Polymere überführt werden. Ein wichtiges Merkmal dabei ist, dass die im Monomer vorhandenen ungesättigten Bindungen erhalten bleiben. Die Initiierung der Reaktion beginnt mit der Anlagerung des Olefins an das Metallcarben des Katalysators. Über eine [2+2]-Zykloaddition kommt es dann zur Ausbildung eines Metallzyklobutanrings, der sich unter Ausbildung zweier Doppelbindungen öffnet. Da die ringöffnende Metathese-Polymerisation eine Gleichgewichtsreaktion ist, können sich wieder die ursprünglichen Doppelbindungen oder ein neues Metallcarben ausbilden, wodurch die Polymerkette wächst. Die Terminierung der Po-

lymerisationsreaktion erfolgt in der Regel durch die Zugabe von Reagenzien, die entweder gezielt das Übergangsmetall entfernen und deaktivieren, oder eine bestimmte funktionelle Gruppe an der Stelle des Übergangsmetalls einbauen. Man spricht bei der ringöffnenden Metathese-Polymerisation von einer lebenden Polymerisation, da der Katalysator bis zur Beendigung der Reaktion aktiv ist und es somit möglich ist die Polymerisation beliebig weiterzuführen, zum Beispiel in Form einer Block-Copolymerisation. Bei bicyklischen Norbornenverbindungen verlagert sich aufgrund der bei der Öffnung freiwerdenden Ringspannung das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte. Diese freiwerdende Ringspannung stellt eine starke Triebkraft für die Reaktion dar. Durch die Verwendung verschiedener Norbornenderivate als Monomere können somit auf einfache Weise Polymere mit gut definierten Eigenschaften erzeugt werden [6, 7, 31].



Abbildung 2.7: Ringöffnende Metathese-Polymerisation von Norbornen

Für die ringöffnende Metathese-Polymerisation haben sich Katalysatoren auf Basis von einer Reihe von Metallen, unter anderem Titan, Tantal, Wolfram und Ruthenium als geeignet erwiesen. ROMP-Katalysatoren beeinflussen Eigenschaften, wie Molmassenverteilung, Konformation, sowie thermische und mechanische Eigenschaften der Polymere [31].

2.3 Thiol-en Reaktion

Die Thiol-en Reaktion ist eine bewährte Reaktion von Thiolen mit Alkenen, die zur Ausbildung von Thioethern führt. Der allgemeine Reaktionsmechanismus der Thiol-en Reaktion ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

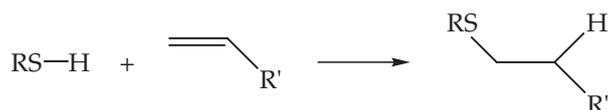


Abbildung 2.8: Allgemeiner Mechanismus der Thiol-en Reaktion

Die radikalische Kettenaddition von Thiol-en Systemen läuft zweistufig ab. Im ersten Reak-

tionsschritt erfolgt eine Addition des Thiylradikals an das Kohlenstoffatom eines funktionalisierten Alkens (Abbildung 2.9, Propagation 1). Im anschließenden zweiten Schritt entsteht durch H-Abstraktion eines Thiols durch ein Kohlenstoffradikal ein Thiylradikal (Abbildung 2.9, Propagation 2). Dieser zweistufige Prozess führt zu der Addition eines Thiols an die Doppelbindung eines Alkens (siehe Abbildung 2.8). Ein Abbruch der Reaktion erfolgt durch Radikalpaarung (Abbildung 2.9, Terminierung) [33].

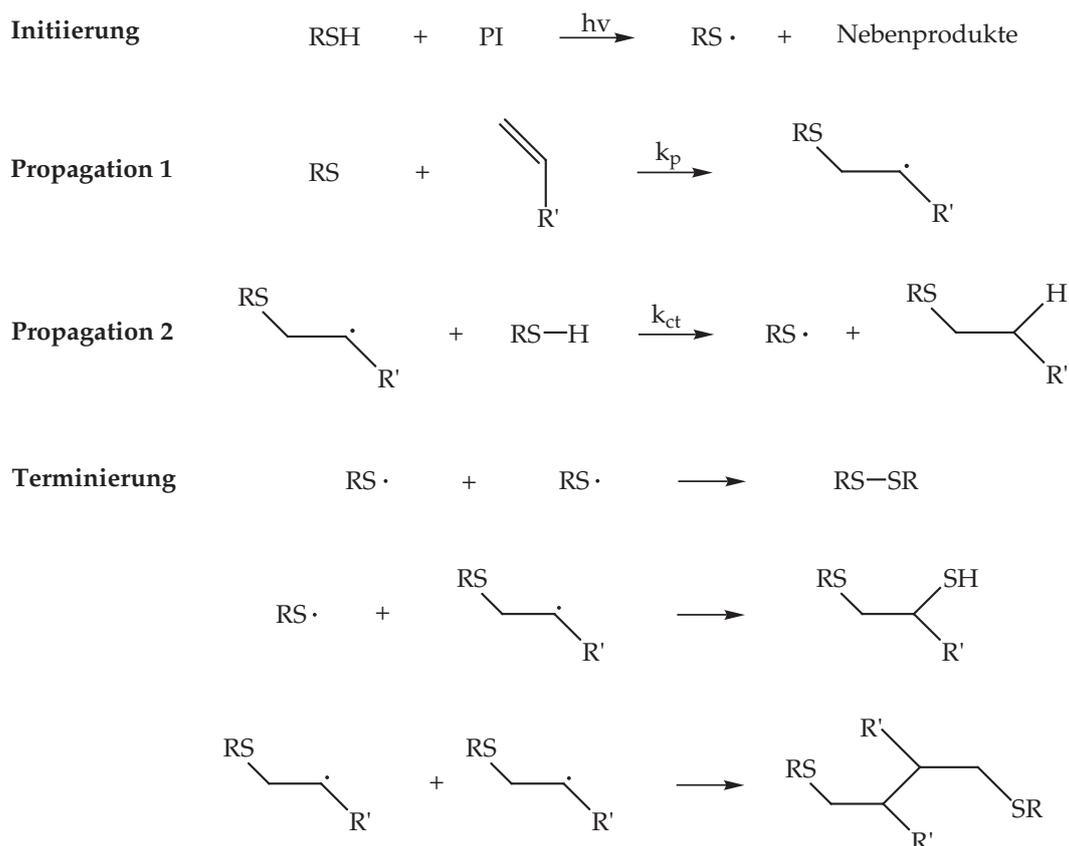


Abbildung 2.9: Reaktionsmechanismus der Thiol-en Reaktion

2.3.1 Anwendung der Thiol-en Reaktion zur Vernetzung von Polymeren

Die Thiol-en Reaktion kann zur Vernetzung von C=C-ungesättigten Polymeren genutzt werden, da es aufgrund der Addition freier Thiylradikale an die vorhandenen Doppelbindungen zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks kommt. Diese Vernetzungsreaktion kann sowohl thermisch als auch photochemisch initiiert werden. Eine direkte Initiierung der Vernetzungsreaktion kann durch die Anregung des Thiols erfolgen, welche zur Spaltung der S-H Bindung und in weiterer Folge zur Bildung von Thiyl- und Wasserstoffradikalen führt [34, 35]. Bei geeigneten

Wellenlängen erfolgt die photochemische Initiierung entweder direkt, oder durch Zugabe von Photoinitiatoren [36–38].

Ein Vorteil der Thiol-en Reaktion im Gegensatz zu anderen photoinduzierten Reaktionen besteht darin, dass sie relativ unempfindlich gegenüber Inhibition durch Sauerstoff ist und somit nicht unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden muss [33, 36].

2.4 Photo-Fries Umlagerung

Bei der Fries-Umlagerung werden aromatische Ester unter Anwesenheit von Aluminiumchlorid in entsprechende ortho- bzw. para- Hydroxyketone umgelagert. Diese Reaktion wurde 1908 von Fries und Finck beschrieben [39].

Wird die Fries-Umlagerung durch Licht induziert, spricht man von der Photo-Fries Umlagerung. Anderson und Reese beschrieben diese Reaktion 1960 erstmalig und zeigten, dass Arylester bei einer Anregung mit UV-Licht über einen radikalischen Mechanismus zu Hydroxyketonen umgewandelt werden [40]. Der von Kobsa und Finnegan postulierte Reaktionsmechanismus dieser Umlagerung führt über radikalische Zwischenprodukte im Lösungsmittelkäfig und kann in Abbildung 2.10 anhand der Photo-Fries Umlagerung von Arylestern betrachtet werden [41, 42].

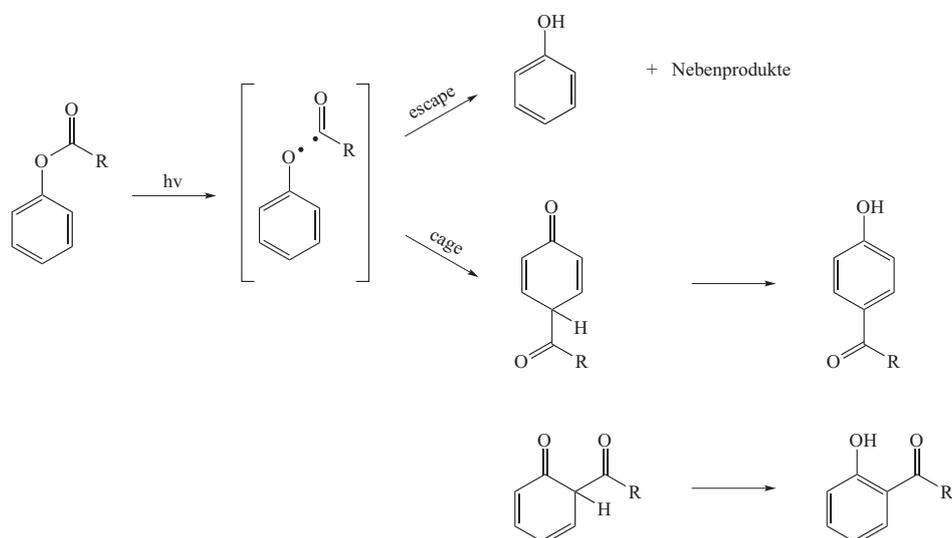


Abbildung 2.10: Reaktionsmechanismus der Photo-Fries Umlagerung an aromatischen Estern

Durch die Absorption von UV-Licht werden die Moleküle in den angeregten Singlettzustand S_1 angehoben. Anschließend kommt es zur Bildung zweier entsprechender Radikale, welche

entweder im Lösungsmittelkäfig miteinander reagieren können, oder aus dem Lösungsmittelkäfig entweichen. Man spricht dann von so genannten „Cage-Produkten“ oder „Escape-Produkten“ [43]. Durch eine Rekombination der gebildeten Radikale können entweder die Ausgangsverbindung oder ortho- bzw. para- Cyclohexadienonderivate gebildet werden, welche anschließend zu Hydroxyketonen umlagern. Beim Entweichen von Phenoxyradikalen aus dem Lösungsmittelkäfig werden unter H-Abstraktion Phenol und Nebenprodukte, wie Kohlenwasserstoffe und Carbonsäuren, gebildet [41, 44].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Photolithographische Strukturierung von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME)

3.1.1 Synthese von PNDME

Die Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME) erfolgte mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) mit den auf Ruthenium basierenden Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation (Grubbs-1) und der dritten Generation (Grubbs-3) (siehe Abbildung 3.1). Die Herstellung des Grubbs-Katalysators der dritten Generation erfolgte durch Umsetzung einer Lösung des Grubbs-Katalysators der zweiten Generation in Toluol mit Pyridin.

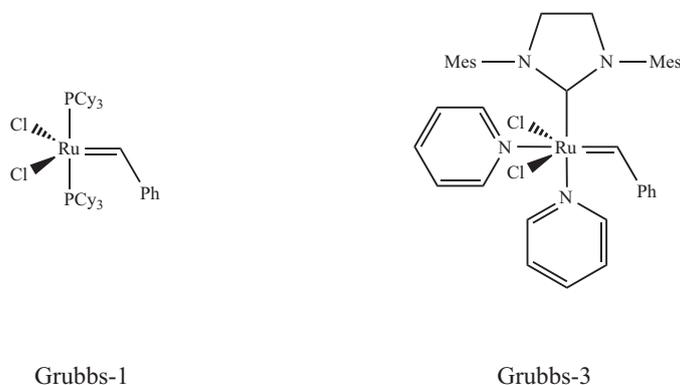


Abbildung 3.1: Zur Synthese von PNDME verwendete Katalysatoren

(±)Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester wurde unter Verwendung der Grubbs-Katalysatoren der ersten und der dritten Generation in den molaren Verhältnissen von Katalysator zu Monomer von 1:500 und 1:1000 polymerisiert (siehe Abbildung 3.2). Die Polymerisationsreaktionen wurden bei Raumtemperatur in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, da die verwendeten Katalysatoren empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit sind.

Der Verlauf der Polymerisationen wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurden die Reaktionen durch Zugabe von Ethyl-vinylether abgestoppt. Vor dem Ausfällen in kaltem Methanol wurden die Polymerlösungen unter einem Stickstofffluss einreduziert, um das Ausfällen zu erleichtern.

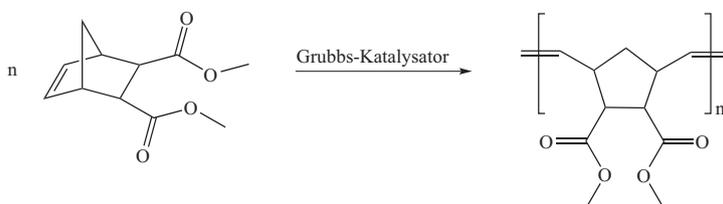


Abbildung 3.2: Polymerisation von PNDME

Die Polymerisationsreaktionen gestalteten sich einfach und lieferten Ausbeuten bis zu 80 Prozent. Anhand GPC-Messungen wurden enge Molmassenverteilungen und relativ niedrige Polydispersitätsindizes im Bereich von 1,1 bis 1,2 ermittelt. Dies ist für die folgenden strukturieren Vernetzungsversuche erwünscht, da bei Vorhandensein relativ einheitlicher Polymerketten ein hoher Kontrast der Strukturen nach der Entwicklung erreicht werden kann. Die im Anschluss zu den Polymerisationen aufgenommenen IR-Spektren sind in Übereinstimmung mit der chemischen Struktur der Polymere.

3.1.2 Herstellung reaktionsfähiger Schichten

Um eine Vernetzung mittels Thiol-en Reaktion in PNDME-Schichten zu erreichen, wurde 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäureethylester (Lucirin TPO-L) als Photoinitiator und Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat) (PETMP) als Thiolkomponente verwendet. Die Komponenten wurden in verschiedenen Verhältnissen mittels Rotationsbeschichtung oder Rakeln auf die Substrate aufgebracht. In vorangehenden Arbeiten hat sich Lucirin bereits als gut geeigneter Photoinitiator für die Vernetzung von PNDME herausgestellt [45]. Die verwendeten Komponenten sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Sowohl Lucirin TPO-L, als auch PETMP liegen bei Raumtemperatur in flüssigem Zustand vor und ermöglichen die Herstellung homogener Filme, bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel.

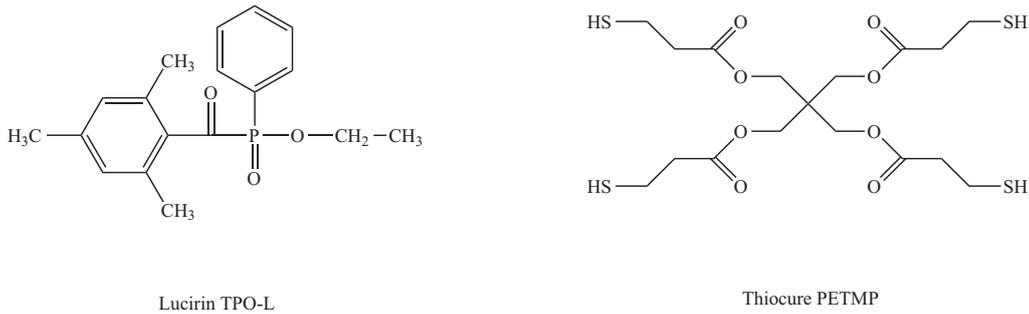


Abbildung 3.3: Verwendete Komponenten zur Vernetzung von PNDME

Der verwendete Photoinitiator Lucirin TPO-L besitzt das in Abbildung 3.4 dargestellte UV/VIS-Spektrum. Bei Wellenlängen unter 330 nm steigt die Empfindlichkeit des Photoinitiators stark an und ermöglicht eine Initiierung von Photoreaktionen schon bei sehr geringen Belichtungs-dosen.

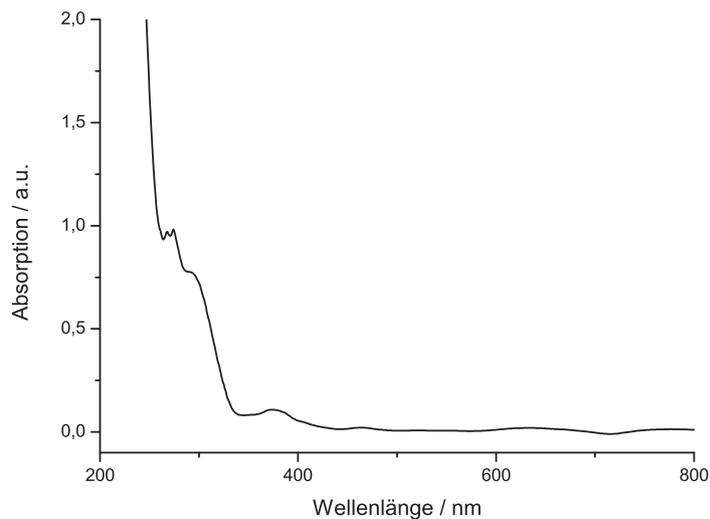


Abbildung 3.4: Absorptionsspektrum von Lucirin TPO-L

Um ein geeignetes Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten in PNDME-Schichten zu ermitteln, wurden Vorversuche durchgeführt. Dabei wurde der Gel-Anteil der Schichten während der Vernetzungsreaktion mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Die Ermittlung des Gel-Anteils erfolgte durch die Bestimmung der nach dem Entwicklungsschritt verbliebenen Schichtdicke. Diese wurde anhand der Stärke des Signals der C=O Streckschwingung von PNDME bei 1732 cm^{-1} ermittelt und mit der Stärke des Signals vor dem Entwicklungsschritt verglichen. Die C=O Streck-

schwingung wurde als Referenz herangezogen, da diese einen aussagekräftigen Vergleich ermöglicht und sich im Verlauf der Thiol-en Reaktion nicht ändert.

3.1.3 Photochemische Vernetzung von PNDME

Die Belichtung der zuvor hergestellten reaktionsfähigen Schichten mit UV-Licht führt zur Anregung des Photoinitiators und damit zur Ausbildung von Thiylradikalen, welche durch eine Additionsreaktion an die Doppelbindung in der Hauptkette des PNDME gebunden werden. Durch H-Abstraktion eines Thiols durch ein Kohlenstoffradikal entsteht im nächsten Schritt wiederum ein Thiylradikal. Dieser Prozess führt zu der Addition des Thiols an die Doppelbindung in der Hauptkette und bewirkt eine Vernetzung der PNDME-Kettenmoleküle aufgrund der Tatsache, dass PETMP vier Thiolgruppen im Molekül enthält (siehe Abbildung 3.5).

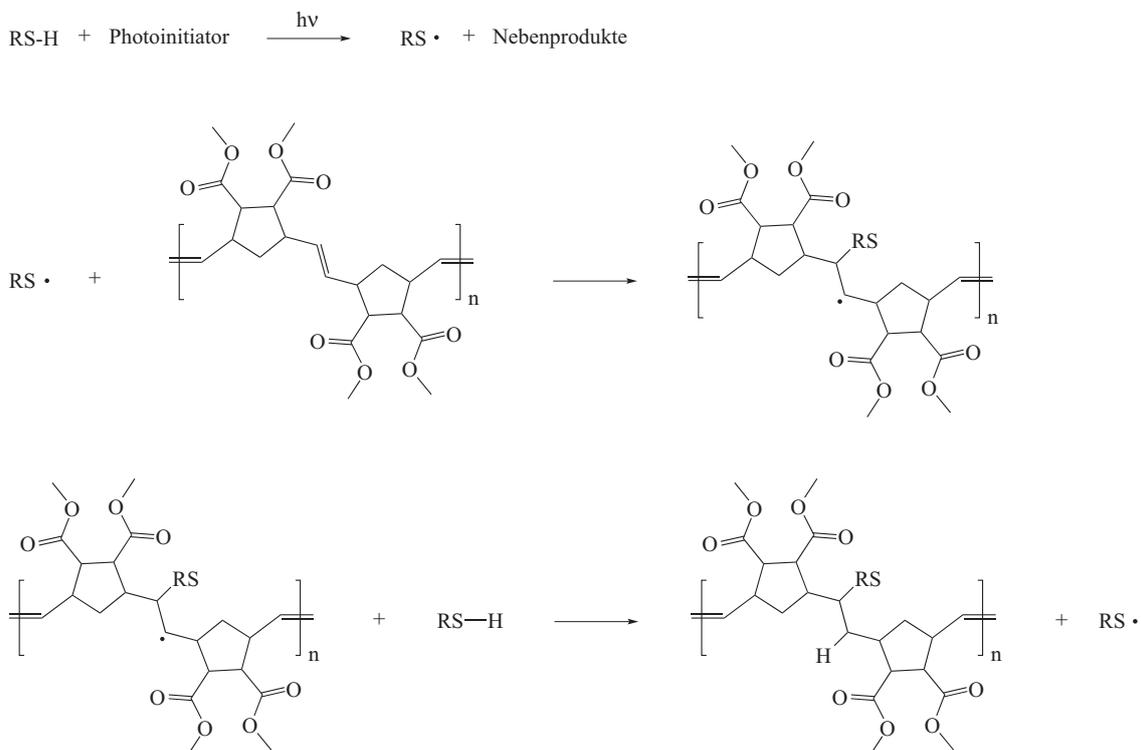


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Vernetzung von PNDME

Der Verlauf der Vernetzungsreaktion konnte mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Nach der vollständigen Belichtung mit polychromatischem UV-Licht ($E=81 \text{ J/cm}^2$) kann in den IR-Spektren in Abbildung 3.6 eine Abnahme der S-H Streckschwingung bei 2570 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Abnahme ist auf die Thiol-en Reaktion von PETMP mit den Doppelbindungen der

Hauptkette von PNDME zurückzuführen. Bei einer Wellenzahl von 3000 cm^{-1} kann ebenfalls eine leichte Abnahme der Schwingungsbande erkannt werden. Diese Schwingung kann dem Wasserstoffatom der =CH Streckerschwingung zugeordnet werden. Thiylradikale können auch zu den korrespondierenden Disulfiden rekombinieren, was ebenfalls zu einer Abnahme der S-H Bande führen würde. Diese Disulfide bewirken aufgrund der Symmetrie der S-S Gruppen nur ein schwaches Signal im IR-Spektrum. In allen durchgeführten Experimenten konnten jedoch keine S-S Schwingungen erkannt werden. Auch im Fall einer möglichen Ausbildung von Disulfidbrücken ist PETMP in der Lage eine Vernetzung zu erreichen, wenn zumindest eine der Thiolgruppen die Thiol-en Reaktion eingeht.

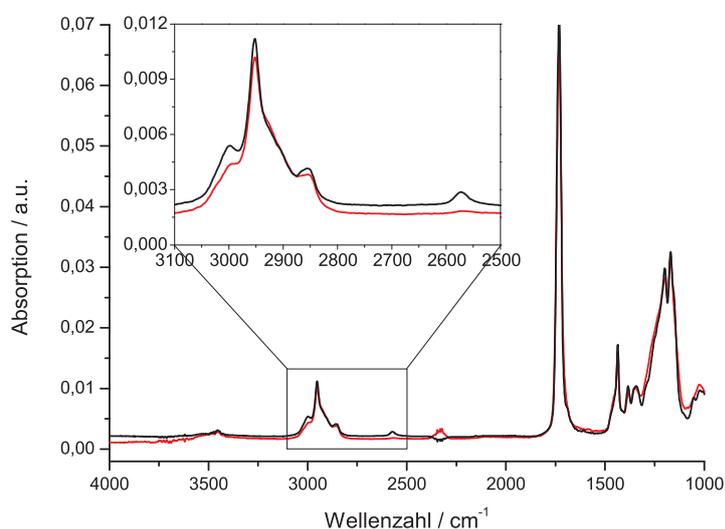


Abbildung 3.6: IR-Spektren von reaktionsfähigen PNDME-Schichten vor (schwarze Linie) und nach der Belichtung (rote Linie) ($E=81\text{ J/cm}^2$)

3.1.3.1 Einfluss der Thiolkonzentration auf die Vernetzung von PNDME

Zur Bestimmung des Einflusses der Thiolkonzentration auf die Vernetzung von PNDME wurde PNDME, Lucirin TPO-L und PETMP in den in Tabelle 3.1 folgenden Mischungsverhältnissen mittels Rotationsbeschichtung auf CaF_2 -Plättchen aufgebracht. Die angegebenen Massenanteile von Photoinitiator und Thiol beziehen sich jeweils auf die Masse von PNDME.

Versuch Nr.	Massenanteil Photoinitiator / Gew.-%	Verhältnis $\chi_{SH/C=C}$	Massenanteil Thiol / Gew.-%
1	5	4:1	69,9
2	5	2:1	53,7
3	5	1:1	36,7
4	5	1:2	22,5

Tabelle 3.1: Versuche zur Variation der Thiolkonzentration

Die Konzentration des Photoinitiators wurde in allen Versuchen konstant gehalten, um einen aussagekräftigen Vergleich zu ermöglichen. Das molare Verhältnis von SH-Gruppen zu Doppelbindungen in der Hauptkette des Polymers ($\chi_{SH/C=C}$) wurde dabei variiert. Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit des Photoinitiators für Wellenlängen unter 330 nm erfolgte die Belichtung der Polymerschichten mit der Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990 mit eingebautem Filter von 350 bis 450 nm. Die Intensität der Lichtquelle in diesem Versuchsaufbau war in den relevanten Wellenlängenbereichen ausreichend hoch. In Abbildung 3.7 ist das Intensitätsspektrum der Lichtquelle in dem Versuchsaufbau mit dem UV/VIS-Spektrum von Lucirin TPO-L überlagert dargestellt.

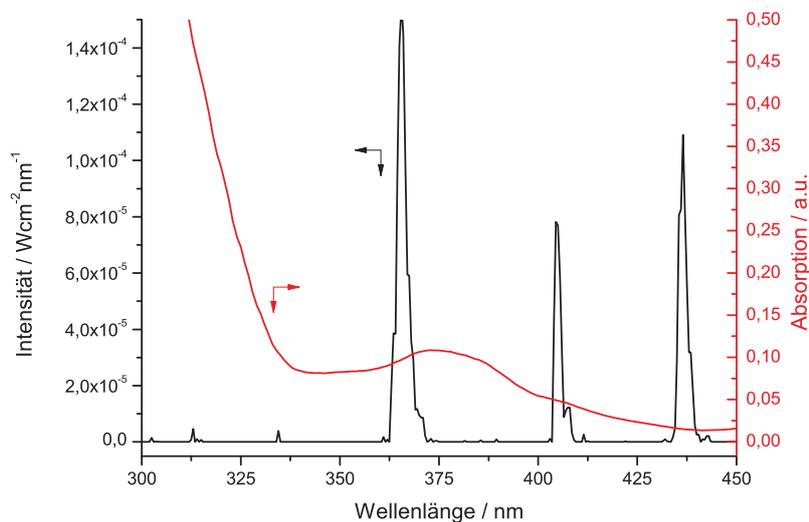


Abbildung 3.7: Intensitätsverteilung des Versuchsaufbaus (schwarze Linie) und UV/VIS-Spektrum des Photoinitiators Lucirin TPO-L (rote Linie)

Proben mit verschiedenen $\chi_{SH/C=C}$ -Verhältnissen wurden in unterschiedlichen Zeitintervall-

len belichtet und für 15 Minuten in CH_2Cl_2 entwickelt, wobei die unvernetzten Bestandteile der Schichten vollständig gelöst wurden. Durch den Vergleich der C=O Streckschwingung bei 1732 cm^{-1} vor- und nach dem Entwicklungsschritt wurde der Gel-Anteil der Schichten ermittelt und über der Belichtungsdosis aufgetragen. Die resultierenden Vernetzungskurven können in Abbildung 3.8 betrachtet werden.

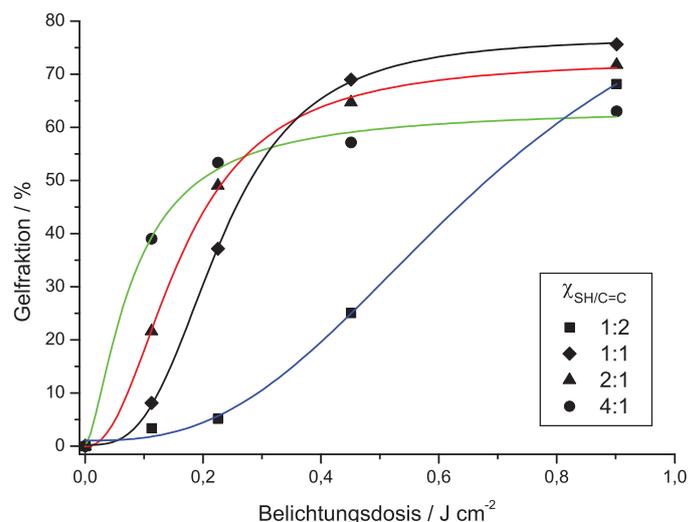


Abbildung 3.8: Vernetzungskurven für PNDME-Schichten mit variierender Thiolkonzentration

Bei einem $\chi_{\text{SH/C=C}}$ -Verhältnis von 1:1 konnte ein maximaler Gel-Anteil von ca. 76 % nach einer Belichtungsdauer von 16 Minuten ($\lambda=350\text{-}450\text{ nm}$, $E=0,9\text{ J/cm}^2$) ermittelt werden. Höhere Thiolkonzentrationen von $\chi_{\text{SH/C=C}}=2:1$ und $\chi_{\text{SH/C=C}}=4:1$ führen zu einem Einsetzen der Vernetzungsreaktion bei geringeren Belichtungsdosen und resultieren in geringeren Gel-Anteilen nach vollständigem Ablauf der Thiol-en Reaktion. Thiolkonzentrationen mit einem Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:2 führen dagegen zu einem späteren Einsetzen der Vernetzung und zu geringeren Gel-Anteilen im Vergleich zu $\chi_{\text{SH/C=C}}$ -Verhältnissen von 1:1. Anhand der vorliegenden Ergebnisse wurde $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 als geeignetes Konzentrationsverhältnis des Thiols, mit ausreichend hoher Sensibilität und hoher erreichbarer Gelfraktion für die folgenden Versuche zur photolithographischen Strukturierung, ausgewählt.

3.1.3.2 Einfluss der Photoinitiatorkonzentration auf die Vernetzung von PNDME

Um die Einwirkung von unterschiedlichen Photoinitiatorkonzentrationen auf die Vernetzungskurven von PNDME zu ermitteln, wurden die verwendeten Komponenten in den in Tabelle 3.2 folgenden Mischungsverhältnissen mittels Rotationsbeschichtung auf CaF_2 -Plättchen aufgebracht.

Versuch Nr.	Massenanteil Photoinitiator / Gew.-%	Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$	Massenanteil Thiol / Gew.-%
5	1	4:1	69,9
6	2	4:1	69,9
7	5	4:1	69,9
8	10	4:1	69,9

Tabelle 3.2: Versuche zur Variation der Photoinitiatorkonzentration

In dieser Versuchsreihe wurde das Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ konstant gehalten und die Konzentration des Photoinitiators variiert. Die Belichtung der Polymerschichten und die Auswertung der Vernetzungsreaktion erfolgten mit der Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990, mit eingebautem Filter von 350 bis 450 nm. Die belichteten Polymerschichten wurden in CH_2Cl_2 entwickelt und anschließend mittels IR-Spektroskopie ausgewertet. Abbildung 3.9 zeigt die so erfassten Vernetzungskurven.

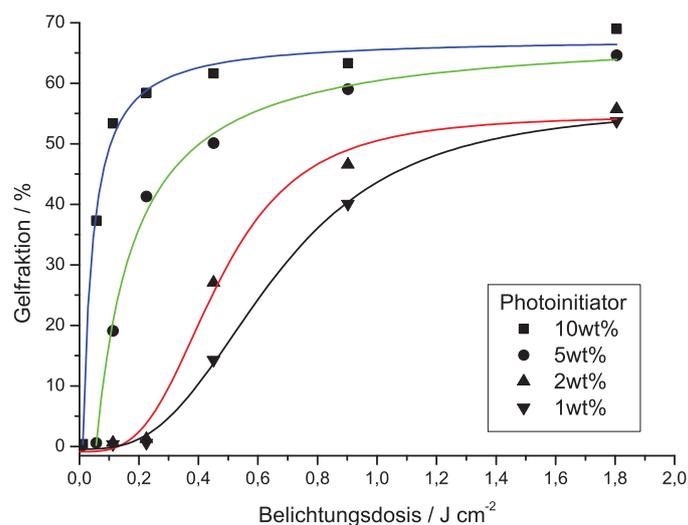


Abbildung 3.9: Vernetzungskurven für PNDME-Schichten mit variierender Photoinitiatorkonzentration

Die Erhöhung der Photoinitiatorkonzentration führt zum Einsetzen der Vernetzungsreaktion bei geringeren Belichtungs Dosen und einem höheren maximal erreichbaren Gel-Anteil. Auf Basis der so gewonnenen Daten wurde eine Photoinitiatorkonzentration von 10 Gew.-% für alle weiteren Vernetzungsversuche ausgewählt.

3.1.3.3 Einfluss der mittleren Molmasse auf die Vernetzung von PNDME

Da Änderungen in der Kettenlänge einen signifikanten Einfluss auf die Vernetzung von Polymeren haben, wurden Vernetzungsversuche mit zwei Polymeren unterschiedlicher mittlerer Molmasse durchgeführt. Dabei handelte es sich um PNDME, welches mittels Grubbs-3 Katalysator in den Verhältnissen von Katalysator zu Monomer von 1:500 bzw. 1:1000 polymerisiert wurde. Die Zahlenmittel der Molmassen konnten mit 58590 g/mol für das Polymer mit dem Katalysatorverhältnis von 1:500, bzw. mit 111590 g/mol für das Polymer mit dem Katalysatorverhältnis von 1:1000 bestimmt werden. Die Belichtungsversuche wurden auf CaF_2 -Plättchen mit einem Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 und einer Photoinitiatorkonzentration von 10 Gew.-% durchgeführt. Die Belichtung der Polymerschichten erfolgte mit der Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990 mit eingebautem Filter von 350 bis 450 nm.

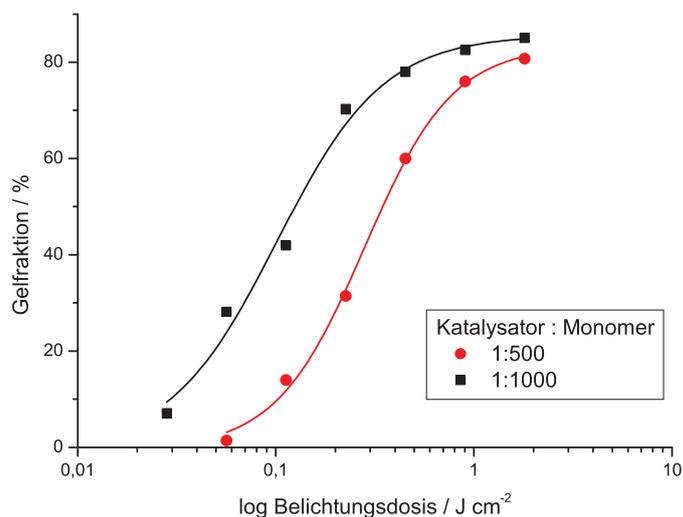


Abbildung 3.10: Vernetzungskurven für Schichten aus PNDME mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden

Die Vernetzungskurven in Abbildung 3.10 zeigen eine höhere Sensibilität der PNDME-Schichten

mit dem Verhältnis von Katalysator zu Monomer von 1:1000. Dies ist darauf zurückzuführen dass bei längeren Polymerketten eine geringere Anzahl an Sekundärbindungen ausgebildet werden muss um die Formung eines dreidimensionalen, unlöslichen Netzwerks aus Polymerketten zu bewirken. Es wurde jedoch für alle weiteren Versuche zur Vernetzung von PNDME das Polymer mit dem Verhältnis von Katalysator zu Monomer von 1:500 ausgewählt und verwendet, da bei den Polymerisationsreaktionen allgemein bessere Ausbeuten erreicht werden konnten.

3.1.3.4 Untersuchung der Reaktionskinetik der Thiol-en Reaktion

Um den Verlauf der Thiol-en Reaktion bei der Belichtung von reaktionsfähigen PNDME-Schichten zu verfolgen, wurden KBr-Plättchen mit PNDME, Lucirin TPO-L mit einer Konzentration von 10 Gew.-% und PETMP im Verhältnis $\chi_{SH/C=C}$ von 1:1 beschichtet. Die Belichtung erfolgte in Teilschritten mit der Hg-Mitteldruckdampflampe Newport 66990 mit eingebautem Spiegelfilter. Es wurde somit das gesamte Spektrum der Lichtquelle mit einer Leistungsdichte über den gesamten Wellenlängenbereich von $21,1 \text{ mW/cm}^2$, verwendet. Die Bestimmung des Verlaufs der Photoreaktion erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Zur Auswertung der Reaktionskinetik wurde die S-H Streckschwingung bei 2570 cm^{-1} herangezogen. Bei der Thiol-en Reaktion von PNDME nimmt diese Schwingung aufgrund der Addition der Thiolverbindung an die PNDME-Hauptkette stetig ab. Die IR-Spektren der PNDME Schichten vor und nach der Belichtung mit polychromatischem UV-Licht mit einer Belichtungs-dosis von $E=81 \text{ J/cm}^2$ sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

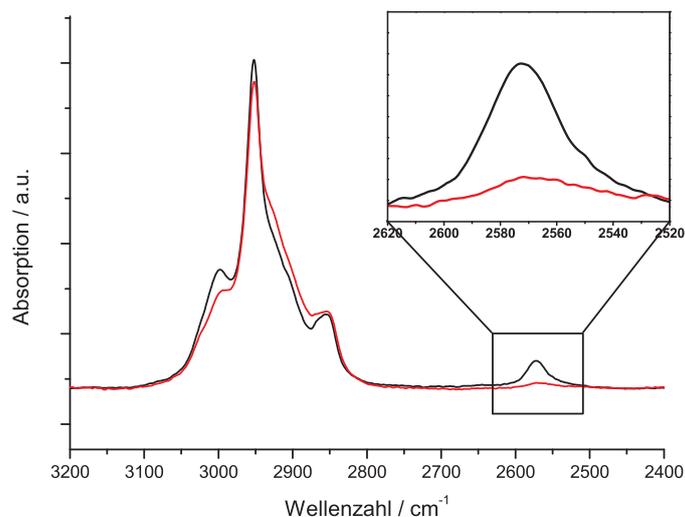


Abbildung 3.11: IR-Spektren von reaktionsfähigen PNDME Schichten vor (schwarze Linie) und nach der Belichtung (rote Linie) ($E=81 \text{ J/cm}^2$)

Bei der Betrachtung der Peakhöhe der SH-Schwingung über der Belichtungsdosis kann eine exponentielle Abnahme des SH-Peaks beobachtet werden (siehe Abbildung 3.12). Nach einer Belichtungsdauer von 64 Minuten ($\lambda=350\text{-}450 \text{ nm}$, $E=81 \text{ J/cm}^2$) konnte keine weitere relevante Abnahme der S-H Streckschwingung erkannt werden. Eine mögliche Bildung von Disulfiden konnte mittels IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

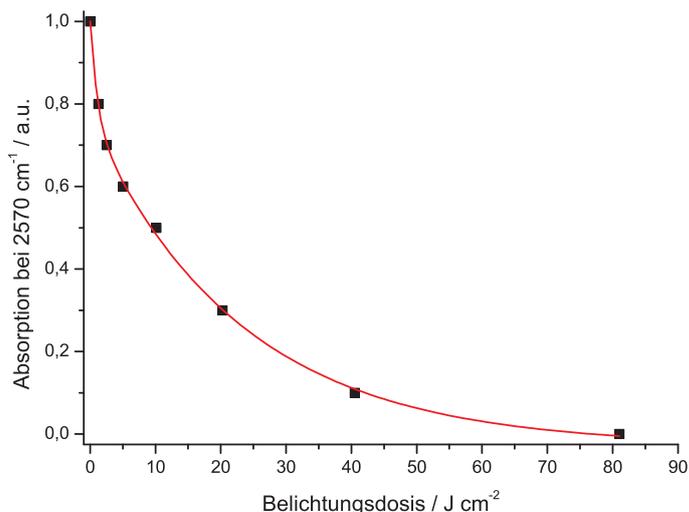


Abbildung 3.12: Reaktionskinetik der Thiol-en Reaktion von PNDME

3.1.4 Photolithographische Strukturierung reaktionsfähiger PNDME-Schichten

Um die Anwendbarkeit von PNDME für photolithographische Strukturierungen zu verifizieren, wurden Vorversuche am Mask Aligner durchgeführt. Es wurden hierzu PNDME-Schichten mit 10 Gew.-% Lucirin TPO-L und PETMP im Verhältnis $\chi_{SH/C=C}$ von 1:1 auf Glasplättchen hergestellt. Die Schichten wurden aus einer Lösung mit der Konzentration von 10 mg/ml PNDME in CH_2Cl_2 mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die Schichtdicken lagen im Bereich von 150 bis 200 nm.

Die Belichtung der Schichten erfolgte am Mask Aligner SUSS Microtec MJB4 mit einem eingebauten Filter für Wellenlängen im Bereich von 240 bis 450 nm. Die Belichtungen wurden für 60 Sekunden im Softkontakt-Modus ausgeführt und anschließend wurden die belichteten Schichten in CH_2Cl_2 für 15 Minuten entwickelt, um die unbelichteten Bereiche zu entfernen. Nach der Trocknung im Vakuum konnten die belichteten, vernetzten Strukturen im Mikroskop betrachtet werden. Die Vorversuche zur photolithographischen Strukturierung lieferten gut sichtbare Strukturen im μm -Bereich (siehe Abbildung 3.13). Die erkennbaren, dunkleren Bereiche stellen die vernetzten Polymerstrukturen dar. Für bessere Sichtbarkeit der Strukturen wurde der Phasenkontrast-Modus am Lichtmikroskop gewählt.

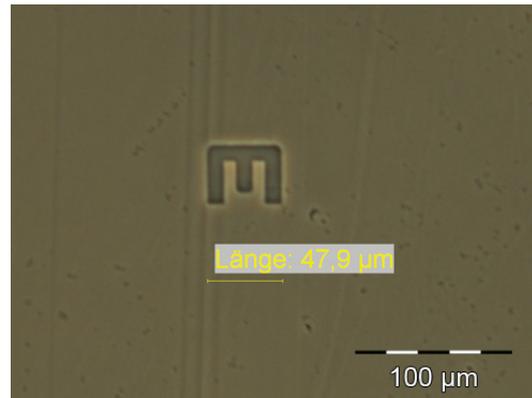


Abbildung 3.13: Vernetzte PNDME-Strukturen im Phasenkontrast

Die erreichbare Auflösung und das Kontrastverhalten von PNDME nach der Vernetzung kann in Abbildung 3.14 gut erkannt werden. Die Linienbreite der Strukturen in Abbildung 3.14(A) beträgt $2\ \mu\text{m}$. Abbildung 3.14(B) zeigt Kreissegmente mit einer Segmentbreite von $50\ \mu\text{m}$ an der breitesten Stelle.

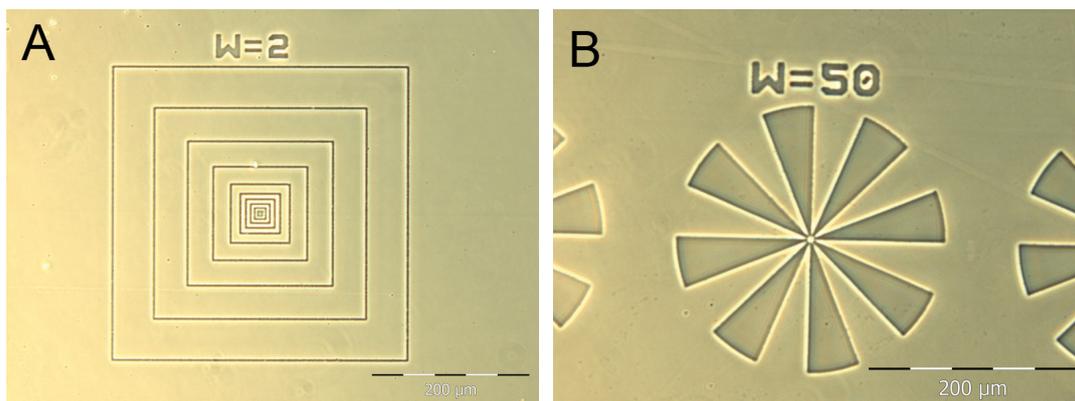


Abbildung 3.14: Vernetzte PNDME-Strukturen im Phasenkontrast

Im nächsten Schritt sollten dreidimensionale Objekte mittels Zwei-Photonen-Lithographie in PNDME-Schichten, mit Dicken von etwa $10\ \mu\text{m}$, hergestellt werden. Es ergaben sich dabei Probleme aufgrund der relativ schlechten Haftung der PNDME-Schichten auf den Glassubstraten in Verbindung mit der starken Quellung des vernetzten Polymers während des Entwicklungsschritts. Aus diesem Grund wurden verschiedene Methoden zur Verbesserung der Haftung von PNDME auf den Glassubstraten untersucht.

3.1.4.1 Optimierung der Schichthaftung und Prozessparameter

Die reaktionsfähigen PNDME-Schichten für die Versuche zur Verbesserung der Schichthaftung wurden mittels Rakel hergestellt. Die resultierenden Schichtdicken lagen nach der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels im Bereich von 10 μm . Die Konzentration des Photoinitiators Lucirin TPO-L wurde wie in den vorangegangenen Versuchen mit 10 Gew.-% gewählt, PETMP wurde im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 hinzugefügt.

Polyanilin-Zwischenschicht: Die Aufbringung einer Polyanilin-Zwischenschicht auf die Oberfläche der Glasplättchen erfolgte durch Rotationsbeschichtung einer Dispersion aus protoniertem Polyanilin in Xylol bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4000 U/min. Es konnten so gleichmäßige Polyanilinschichten erreicht werden. Die beschichteten Glassubstrate wurden danach mittels Rakel aus einer Lösung aus PNDME, PETMP und Photoinitiator mit einer Konzentration von 150 mg Polymer in 1 ml CH_2Cl_2 hergestellt. Aufgrund der starken Quellung des Polymers wurde eine Rakel mit einer Spaltweite von 130 μm verwendet. Nach der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels betrug die gemessenen Schichtdicken 10 bis 12 μm . Die Belichtung erfolgte analog zu den Vorversuchen am Mask Aligner mit eingebautem Filter für Wellenlängen im Bereich von 240 bis 450 nm. Die Belichtungen wurden für 60 Sekunden im Softkontakt-Modus ausgeführt und anschließend wurden die belichteten Schichten für 10 Minuten in Toluol entwickelt, da das Lösungsverhalten von PNDME in Toluol schlechter als in CH_2Cl_2 ist und somit die Entwicklungsdauer besser angepasst werden konnte. Abbildung 3.15 zeigt, dass sich die resultierenden Strukturen aufgrund der schlechten Haftung vom Substrat gelöst haben und aufgrund der starken Quellung des Polymers teilweise aneinander kleben.

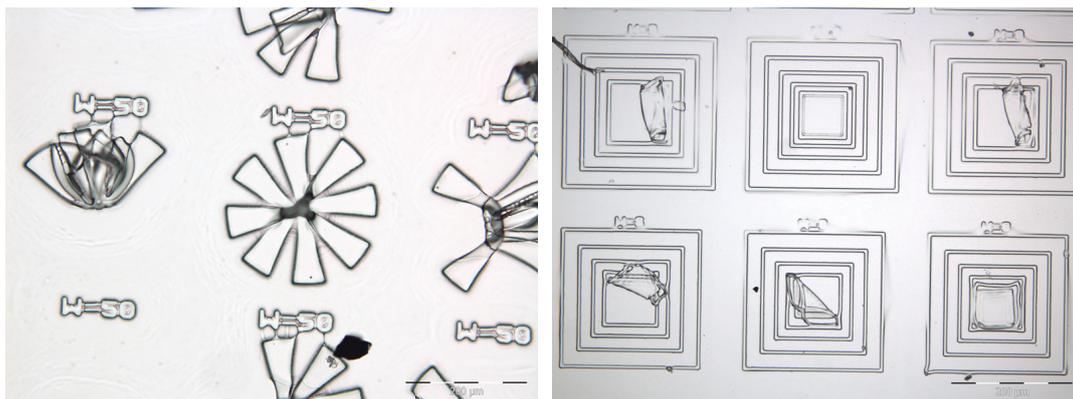


Abbildung 3.15: Vernetzte PNDME Strukturen auf Polyanilin-Zwischenschichten

Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure)- Zwischenschicht: Die Herstellung einer Zwischenschicht aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure) (PEDOT:PSS) erfolgte analog zur Herstellung der Polyanilin-Zwischenschicht mittels Rotationsbeschichtung bei 4000 U/min auf Glassubstraten. Bei der anschließenden Lagerung für 20 Minuten bei 100 °C im Wärmeschrank wurde das noch vorhandene H₂O verdampft. Die Substrate wurden danach mit einer Lösung aus PNDME, PETMP und Photoinitiator mit einer Konzentration von 150 mg Polymer in 1 ml CH₂Cl₂ mittels Rakel beschichtet. Die resultierenden Schichten mit einer Dicke von ca. 10 µm wurden nach der vollständigen Trocknung ebenfalls am Mask Aligner mit eingebautem Filter für Wellenlängen im Bereich von 240 bis 450 nm für 60 Sekunden belichtet. Die Entwicklung der vernetzten Strukturen erfolgte für 7 Minuten in Toluol. Nach dieser Zeit konnten die Strukturen gut erkannt werden, jedoch kam es auch hier teilweise zum Ablösen der vernetzten Strukturen vom Substrat, wie in Abbildung 3.16 betrachtet werden kann. Die Haftung am Substrat konnte aber gegenüber Glasplättchen ohne Zwischenschicht deutlich verbessert werden.

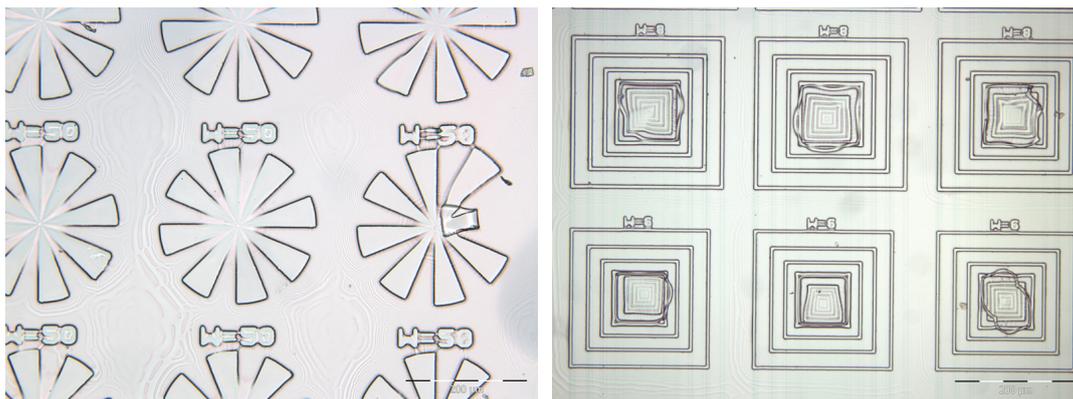


Abbildung 3.16: Vernetzte PNDME Strukturen auf PEDOT:PSS-Zwischenschichten

Cr-Zwischenschicht: Dünne Chrom-Zwischenschichten auf Glas-Deckplättchen wurden in der Bedampfungsanlage Edwards Auto500 hergestellt. Die Glas-Substrate wurden vor dem Beschichten für 15 Minuten in Peroxomonoschwefelsäure gereinigt und danach im Vakuum vollständig getrocknet. Die Schichtdicken der aufzubringenden Metallschicht wurden mittels eingebautem Schwingquartz-Messgerät gemessen und lagen im Bereich von 0,6 bis 1 nm. Die Beschichtung mit PNDME, PETMP und Lucirin TPO-L erfolgte wieder mit einer 130 μm -Rakel aus einer Lösung von 150 mg Polymer in 1 ml CH_2Cl_2 . Die anschließende Belichtung für 60 Sekunden am Mask Aligner mit Filter für Wellenlängen im Bereich von 240 bis 450 nm lieferte nach der Entwicklung für 7 Minuten in Toluol die in Abbildung 3.17 ersichtlichen Strukturen. Die Haftung der Polymerschicht auf dem Substrat konnte durch die Zwischenschicht aus Chrom erheblich verbessert werden. Die resultierenden Strukturen zeigen trotz der relativ hohen Schichtdicke gute Kontraste mit Auflösungen im μm -Bereich.

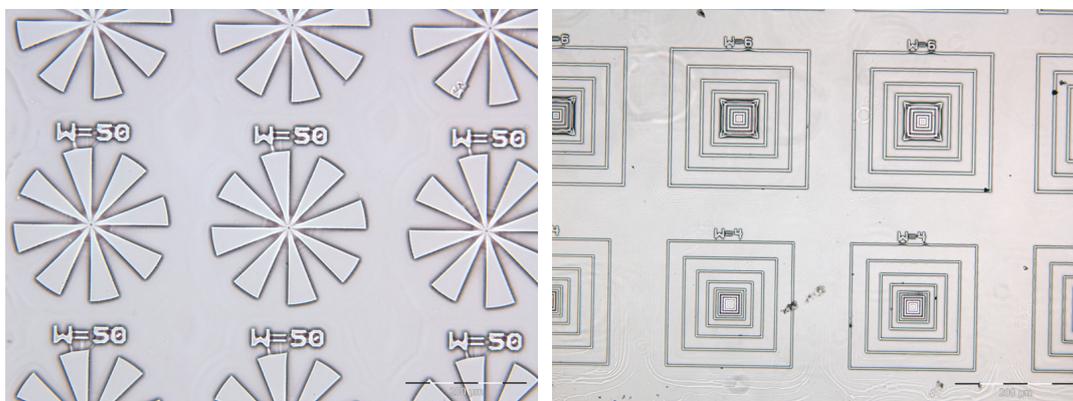


Abbildung 3.17: Vernetzte PNDME Strukturen auf Chrom-Zwischenschichten

Die deutliche Verbesserung der Haftung von PNDME-Strukturen auf den Glassubstraten ist für die folgenden Strukturierungen mittels Zwei-Photonen-Absorption hilfreich, da freistehende dreidimensionale Objekte hergestellt werden sollen die sich trotz der starken Quellung während des Entwicklungsvorgangs nicht vom Substrat lösen.

3.1.4.2 TPA-Strukturierungen

Lucirin TPO-L zeigt die Besonderheit, dass sich dieser Photoinitiator sowohl für Ein-Photonen-Absorption, als auch für Zwei-Photonen-Absorption eignet und somit auch mittels Zwei-Photonen-Lithographie dreidimensionale Strukturen erreicht werden können, die mit konventionellen photolithographischen Methoden nicht möglich sind [46].

Vorversuche zur TPA-Strukturierung: Die Vorversuche zur Anwendbarkeit von PNDME für Zwei-Photonen-Strukturierungen wurden mit Schichten mit einer Dicke von 10 μm auf Glas-Deckplättchen als Substrat durchgeführt. Der Photoinitiator Lucirin TPO-L wurde in einer Konzentration von 10 Gew.-% eingesetzt und PETMP wurde als Thiolkomponente im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 verwendet.

Um geeignete Kombinationen von Laserleistungen und Schreibgeschwindigkeiten zur Strukturierungen zu ermitteln, wurden Mäanderstrukturen mit einer Breite und Höhe von 200 μm und einem Linienabstand von 10 μm gewählt. Diese wurden bei konstanter Geschwindigkeit mit zunehmender Laserleistung ins Material geschrieben. Abbildung 3.18 zeigt die resultierenden Mäanderstrukturen nach der Entwicklung in CH_2Cl_2 für 10 Minuten. Es wurden Laserleistungen von 10,5 mW, 12 mW, 13,5 mW und 15 mW, bei einer Schreibgeschwindigkeit des Lasers von 100 $\mu\text{m/s}$ gewählt. Aufgrund der Tatsache, dass bei diesen Vorversuchen keine Zwischenschicht zur Haftungsverbesserung aufgetragen wurde, kam es zum teilweisen Ablösen des Materials vom Substrat. Es wurde daher eine kürzere Entwicklungszeit gewählt damit die vernetzten Strukturen am Substrat haften bleiben, wobei die unvernetzten Bereiche nicht vollständig gelöst wurden. Dies ist an den Bereichen zwischen den Mäanderstrukturen deutlich sichtbar. Dennoch konnte mit diesen Vorversuchen nachgewiesen werden, dass TPA-Strukturierungen mit dem Photoinitiator Lucirin TPO-L in einem begrenzten Leistungsbereich des Lasers möglich sind. Es konnten ohne weitere Optimierungen bereits Strukturen im μm -Bereich erreicht werden.

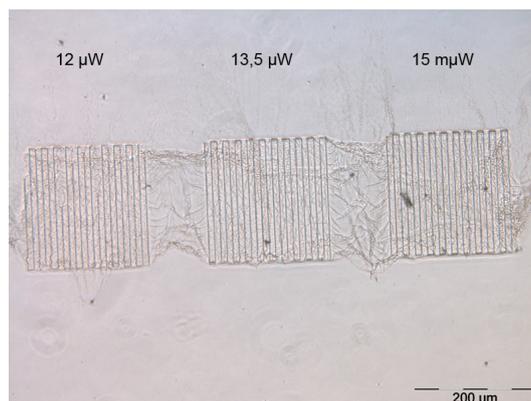


Abbildung 3.18: Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 10 Gew.% Lucirin TPO-L nach der Entwicklung in CH_2Cl_2

Neben Lucirin TPO-L wurde auch 1,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadiin-3-on (N-DPD) als Photoinitiator für TPA-Strukturierungen herangezogen. N-DPD konnte bereits als gut geeigneter Photoinitiator für TPA-Strukturierungen, bei geringen Initiatorkonzentration im Bereich von 0,025 Gew.-% ermittelt werden und diente in den Vorversuchen als Ausgangsbasis zur Bestimmung der am besten geeigneten Photoinitiatorkonzentration für die Anwendung in PNDME-Schichten [47].

Vorversuche zur Bestimmung von geeigneten Laserleistungen wurden in reaktionsfähigen PNDME-Schichten mit einer Dicke von 10 μm auf Glas-Deckplättchen als Substrat durchgeführt. Der Photoinitiator N-DPD wurde in einer Konzentration von 0,025 Gew.-% eingesetzt und PETMP wurde als Thiolkomponente im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 verwendet.

Bei der Verwendung von 0,025 Gew.-% N-DPD als Photoinitiator, konnten ab einer Laserleistung von 10,5 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$ erfolgreich Strukturen im μm -Bereich hergestellt werden. Jedoch kam es, wie in Abbildung 3.19 ersichtlich, zum Ablösen der Strukturen vom Substrat bei einer Entwicklung in CH_2Cl_2 und einer Entwicklungsdauer von 10 Minuten .

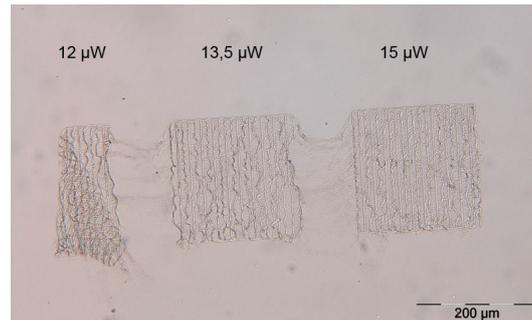


Abbildung 3.19: Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 0,025 Gew.% N-DPD nach der Entwicklung in CH_2Cl_2

Bei einer Erhöhung der Photoinitiatorkonzentration auf 5 Gew.-% tritt die Vernetzung der PNDME-Schichten nach kürzerer Belichtungsdauer ein. Nach der Entwicklung in CH_2Cl_2 können bei der Betrachtung im Mikroskop bereits ab einer Laserleistung von $4,5 \mu\text{W}$ vernetzte Bereiche erkannt werden (siehe Abbildung 3.20). Aufgrund der hohen Eigenabsorption des Photoinitiators, erkennbar an der starken Orangefärbung der Schichten, wird die Anwendbarkeit von solch hohen Konzentrationen jedoch eingeschränkt. Es tritt auch hier aufgrund der Tatsache, dass keine Zwischenschicht zur Haftverbesserung auf das Substrat aufgebracht wurde, ein Ablösen der Strukturen vom Substrat auf. Durch eine Beschichtung des Substrats mit Chrom konnte in Folge sowohl die Haftung der Strukturen am Substrat, als auch die Erkennung der Grenzfläche zwischen Polymer und Substrat erheblich verbessert werden. Dies ist für die Strukturierungen am verwendeten Laser-Lithographiesystem von großer Wichtigkeit..

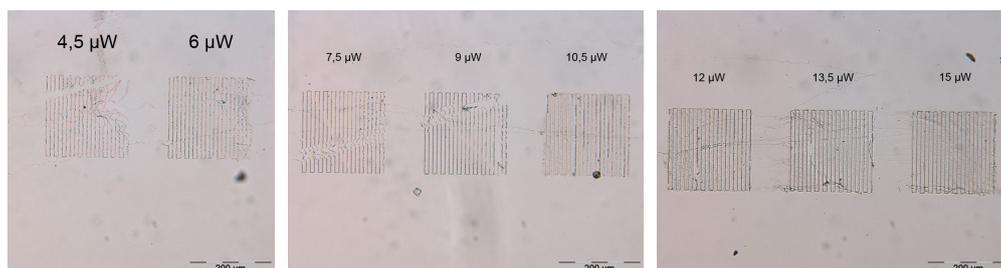


Abbildung 3.20: Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 5 Gew.% N-DPD nach der Entwicklung in CH_2Cl_2

Versuche zur Ermittlung geeigneter Initiatorkonzentrationen und Laserleistungen: Aufgrund des günstigeren Verhaltens von N-DPD bei TPA-Strukturierungen und der geringeren Sen-

sibilität von N-DPD gegenüber Ein-Photonen-Absorption wurde N-DPD für alle weiteren TPA-Versuche verwendet [47].

Um geeignete Photoinitiatorkonzentrationen zu ermitteln, wurden 10 μm dicke PNDME-Schichten mit PETMP und N-DPD in verschiedenen Konzentrationen auf Glassubstrate mit einer Cr-Zwischenschicht aufgebracht. PETMP wurde im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 verwendet. Die Schreibgeschwindigkeit des Lasers wurde mit 100 $\mu\text{m/s}$ festgelegt und es wurden Mäanderstrukturen mit Außenabmessungen von 200 x 200 μm in das Material geschrieben, wobei die Laserleistung zwischen 1 μW und 15 μW in 1,5 μW -Schritten variiert wurde. Da die Belichtung der Schichten eine Änderung des Brechungsindex bewirkt, konnten die hergestellten Strukturen nach dem Schreibvorgang im Phasenkontrast des Lichtmikroskops betrachtet werden.

Bei der Verwendung von 0,1 Gew.% N-DPD konnten die Strukturen ab einer Laserleistung von 10,5 μW im Phasenkontrast deutlich erkannt werden (siehe Abbildung 3.21). Ob die Ursache für die unregelmäßigen Mäanderstrukturen bei der Laserleistung von 10,5 μW an einer fehlerhaften Positionierung des Substrats am Laser-Lithographiesystem, oder an einer zu geringen Leistung für die Vernetzung liegt, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

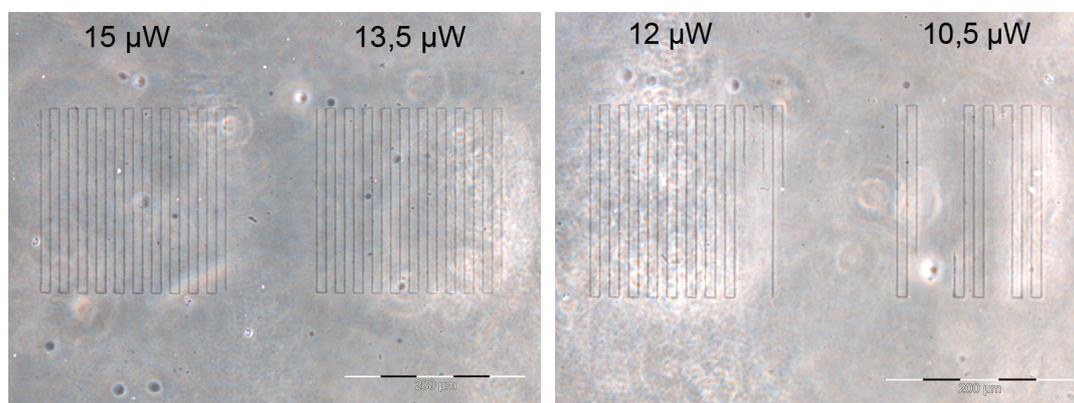


Abbildung 3.21: Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 0,1 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast

Die resultierenden Mäanderstrukturen bei der Verwendung von 1 Gew.% N-DPD sind bereits bei einer Laserleistung von 7,5 μW deutlich erkennbar. Bei einer Leistungserhöhung erscheinen die Strukturen im Vergleich dunkler, dennoch wurden regelmäßige Strukturen bei allen Laserleistungen ab 7,5 μW erreicht.

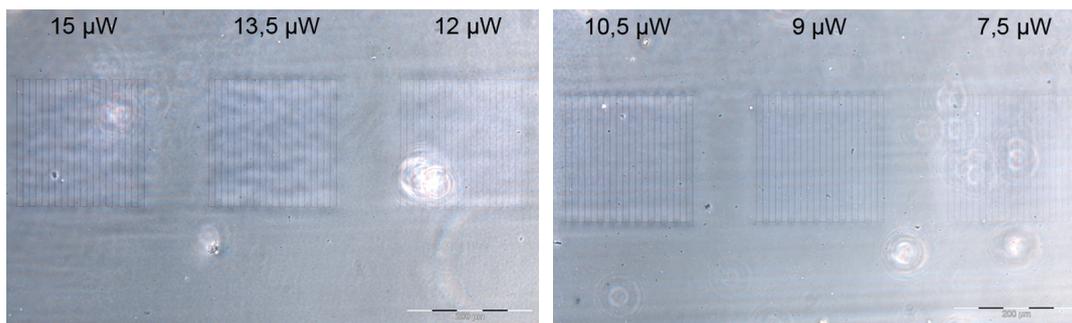


Abbildung 3.22: Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast

PNDME-Schichten mit einer Dicke von 10 μm und einer Initiatorkonzentration von 5 Gew.% N-DPD zeigen bereits eine sehr starke Orangefärbung. Bei Laserleistungen ab 4,5 μW sind die Mäanderstrukturen im Phasenkontrast gut sichtbar, jedoch zeigt sich ab einer Leistung von 6 μW eine dunklere Erscheinung der Strukturen, sowie unregelmäßige Linien. Somit sind solche hohe Initiatorkonzentrationen in Kombination mit hohen Schichtdicken wenig geeignet für TPA-Strukturierungen.

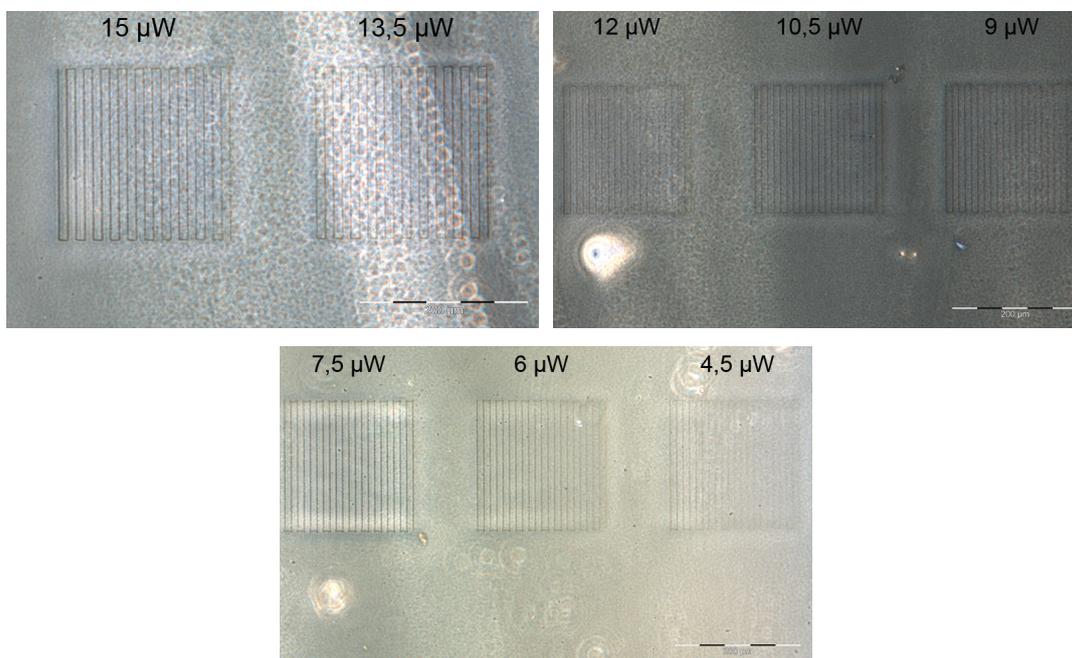


Abbildung 3.23: Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 5 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast

Agrund der vorliegenden Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung einer optimalen Initia-

torkonzentration und Laserleistung, wurden eine N-DPD Konzentration von 1 Gew.% und eine Laserleistung von 7,5 μW für alle weiteren TPA-Strukturierungsversuche gewählt.

Erstellung dreidimensionaler Objekte mittels TPA-Strukturierung: Auf Basis der vorangehenden Versuche zur Optimierung der Schichteigenschaften und zur Ermittlung geeigneter Initiatorkonzentrationen und Laserleistungen wurde eine reaktionsfähige PNDME-Schicht mit einer Cr-Zwischenschicht hergestellt. Als Komponenten für die Schicht mit einer Dicke von 100 μm wurden PNDME, PETMP im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 und N-DPD mit einer Konzentration von 1 Gew.-% verwendet und am Laser-Lithographiesystem mit einer Laserleistung von 7,5 μW und einer Schreibgeschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$ strukturiert. Es wurde ein 3x3-Feld konzentrischer Scheiben mit den Durchmessern von je 40 μm , 30 μm , 20 μm und 10 μm mit jeweils 0,5 μm Höhenabstand übereinander geschrieben. Aufgrund der Tatsache, dass bei mehrmaliger Belichtung gleicher Bereiche bereits Materialschädigung erkannt werden konnte, wurden die jeweiligen Scheiben spiralförmig mit einem Linienabstand von 0,5 μm eingeschrieben um eine Überlappung der strukturierten Bereiche zu verhindern. Die Gesamthöhe der Strukturen betrug etwa 1,5 μm . Nach der vollständigen Strukturierung konnten die vernetzten Bereiche im Phasenkontrast des Lichtmikroskops gut erkannt werden (siehe Abbildung 3.24).

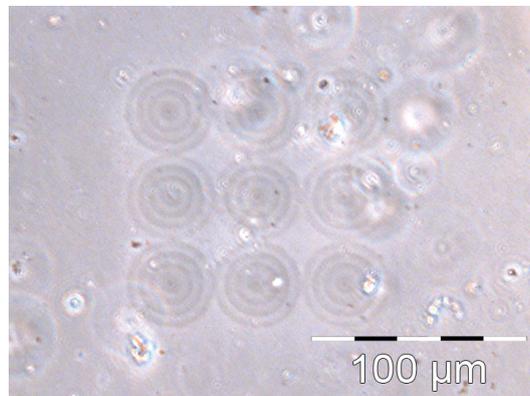


Abbildung 3.24: Dreidimensionale Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast

Die Entwicklung der Schichten erfolgte für 30 Minuten in Toluol. Nach vollständigem Lösen aller unbelichteten Bereiche wurden die Strukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie abgebildet. Die Resultate können in Abbildung 3.25 betrachtet werden. An den entstandenen Strukturen ist zu erkennen, dass es zu wellenartigen Verwerfungen an den Rändern der einzelnen

Scheiben gekommen ist. Dies kann damit begründet werden, da während des Entwicklungsvorgangs eine starke Quellung des vernetzten Materials auftritt. Bei der anschließenden Trocknung des Materials kommt es wieder zu einer Volumenverringerng und zu einer unregelmäßigen Schrumpfung.

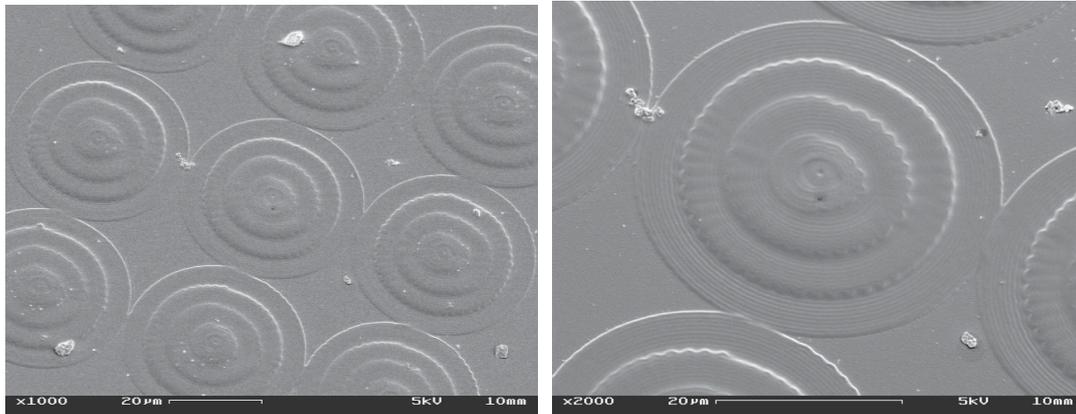


Abbildung 3.25: REM-Mikrograph dreidimensionaler Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD

Auf demselben Substrat wurde weiters ein 3x3-Feld konzentrischer Scheiben mit den Radien von je 10 μm , 8 μm , 6 μm , 4 μm und 2 μm mit jeweils 0,5 μm Höhenabstand eingeschrieben. Die Scheiben wurden spiralförmig mit einem Linienabstand von 0,2 μm erstellt. Nach der vollständigen Strukturierung konnten die vernetzten Bereiche im Phasenkontrast des Lichtmikroskops erkannt werden, die verfügbaren Phasenkontrastobjektive mit maximal 20-facher Vergrößerung erlaubten aber keine detaillierte Darstellung der Strukturen im Lichtmikroskop. Nach der Entwicklung der Schicht in Toluol für eine Dauer von 30 Minuten konnten die Strukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie abgebildet werden.

Es konnten gut definierte Strukturen mit einem Durchmesser von 10 μm und einer Höhe von 2 μm erreicht werden. Die Haftung am Substrat war ausreichend hoch und es konnten keine Formänderungen durch den Entwicklungsschritt festgestellt werden. Abbildung 3.26 zeigt REM-Aufnahmen der so erreichten Strukturen. In Abbildung 3.27 sind dieselben Strukturen unter einem Betrachtungswinkel von 30 ° dargestellt, wobei an einer der Strukturen bereits Strahlenschädigung durch die vergrößerte Darstellung zu beobachten ist.

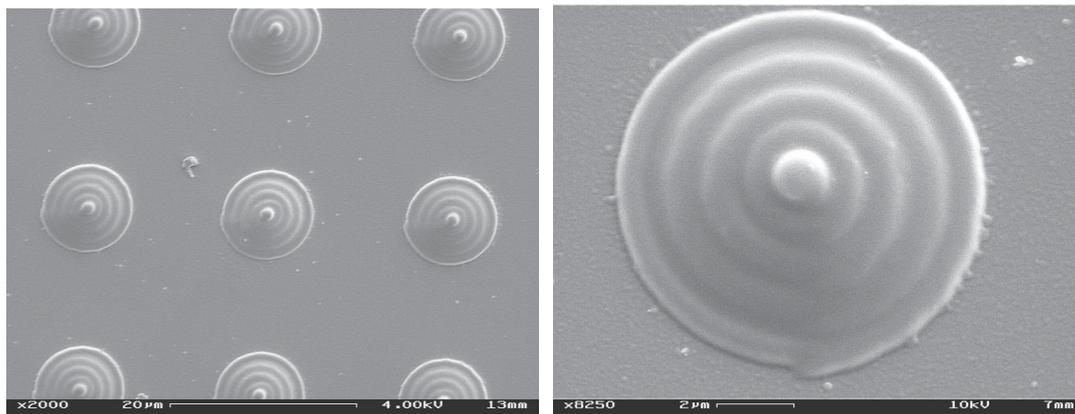


Abbildung 3.26: REM-Mikrograph dreidimensionaler Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD

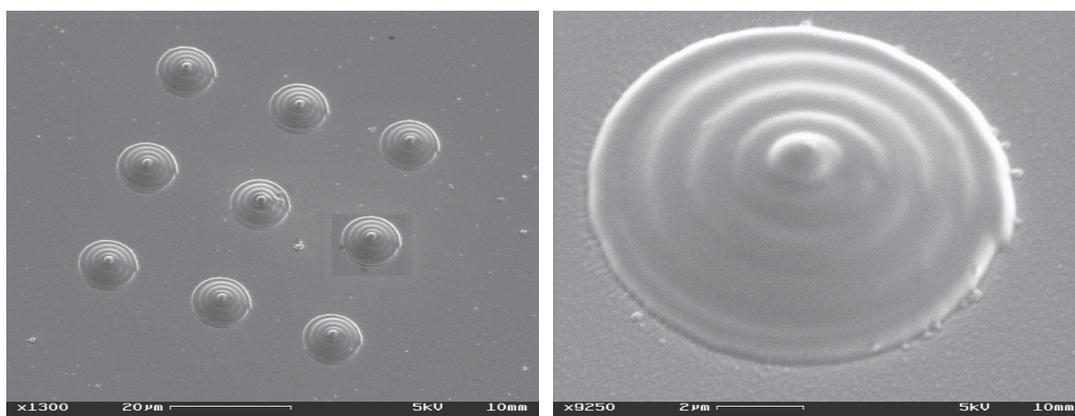


Abbildung 3.27: REM-Mikrograph dreidimensionaler Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD unter einem Betrachtungswinkel von 30°

Aufgrund der Tatsache, dass bei der Vernetzung von PNDME eine Änderung des Brechungsindex stattfindet, wurde versucht Lichtwellenleiter in einer PNDME-Schicht mit einer Dicke von $130\ \mu\text{m}$ herzustellen. Als Komponenten für die Schicht wurden PNDME, PETMP im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 und N-DPD in einer Konzentration von 1 Gew.-% verwendet. Ellipsometrische Messungen an reaktionsfähigen PNDME-Schichten zeigten, dass die Vernetzung dieser Schichten in einer negativen Änderung des Brechungsindex resultiert. Eine Belichtung von PNDME-Schichten mit Wellenlängen von 350 bis $450\ \text{nm}$ ($E=81\ \text{J}/\text{cm}^2$) bewirkt einen Brechungsindexunterschied von $\Delta n = 0,011$ bei $450\ \text{nm}$ und $\Delta n = 0,009$ bei $950\ \text{nm}$ (siehe Abbildung 3.28).

Konventionelle Lichtwellenleiter sind aus Kern und Mantelmaterial aufgebaut, wobei ein höherer Brechungsindex des Kerns Voraussetzung für eine Totalreflexion an den Grenzflächen ist,

welche in weiterer Folge zur Wellenleitung führt. Da PNDME bei der Belichtung eine negative Brechungsindexänderung aufweist, wurde der äussere Mantel von Wellenleitern mittels TPA-Strukturierung spiralförmig in das Material geschrieben und damit die Geometrie eines Hohlzylinders erreicht. Somit kann eine Totalreflexion an der Innenseite dieser Hohlzylinder beim Einkoppeln von Licht erfolgen. In Abbildung 3.29 sind die so hergestellten Lichtwellenleiter in PNDME ersichtlich, welche durch die gesamte Dicke der Schicht eingeschrieben wurden. Die Wellenleiter besitzen einen mittleren Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ und sind im Lichtmikroskop im Durchlicht deutlich erkennbar.

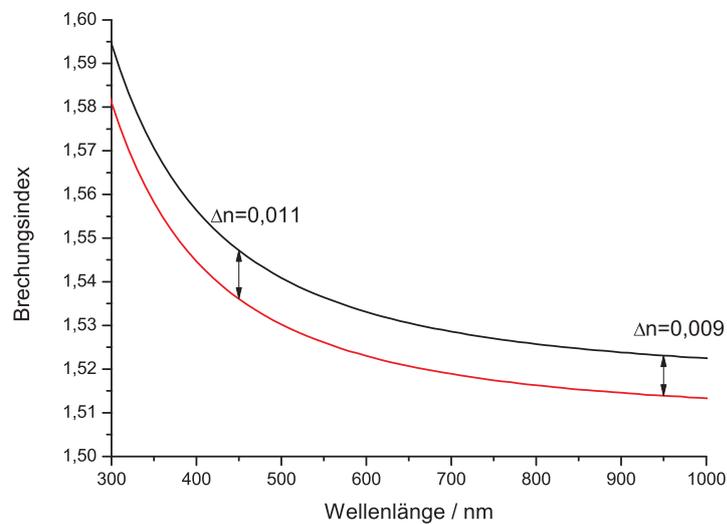


Abbildung 3.28: Brechungsindex von PNDME vor (schwarz) und nach (rot) Belichtung ($E=81\ \text{J}/\text{cm}^2$)

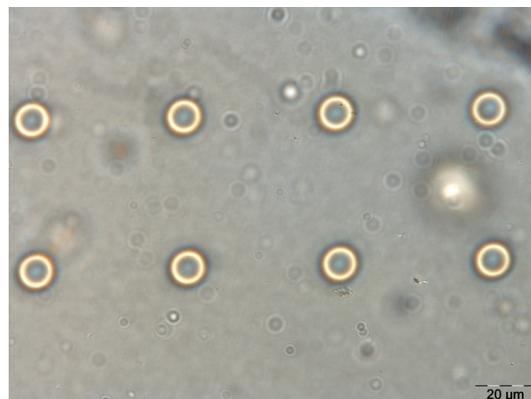


Abbildung 3.29: Lichtwellenleiter in PNDME-Schichten, hergestellt mittels TPA-Strukturierung

Wird der Fokus des Lichtmikroskops in die Schicht gelegt, erkennt man die durch die gesamte Schichtdicke verlaufende Geometrie der Hohlzylinder. Abbildung 3.30 zeigt so erhaltene Aufnahmen bei Änderung des Fokus des Mikroskops um 40, 80, 120 und 130 μm im Volumen des Materials.

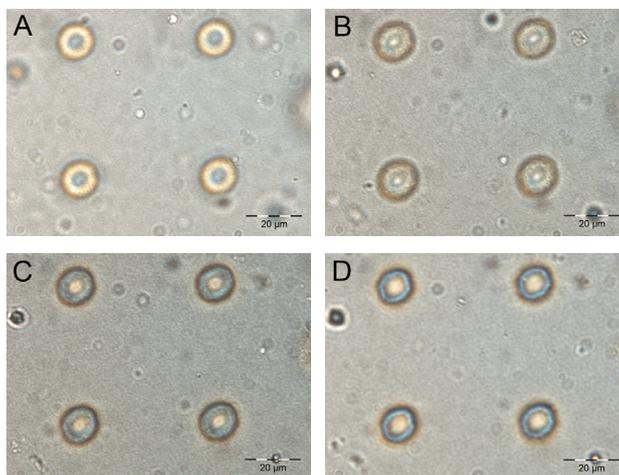


Abbildung 3.30: Lichtwellenleiter in PNDME-Schichten in verschiedenen Tiefen (A:40 μm , B:80 μm , C:120 μm , D:130 μm)

Aufgrund der geringen Länge der Lichtwellenleiter war es vorerst nicht möglich Licht einzukoppeln. Dennoch können inverse Lichtwellenleiter in PNDME eine Alternative zu konventionellen Lichtwellenleitern darstellen, da sich diese PNDME-Schichten besonders durch ihre hohe Flexibilität und die hohe optische Transparenz auszeichnen. Die Eigenschaften und Anwendungen dieser Wellenleiter in PNDME sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

3.2 Oberflächenmodifizierung von Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester) (PNDPE)

3.2.1 Synthese von PNDPE

Die Synthese von Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester) (PNDPE) erfolgte mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) mit dem auf Ruthenium basierenden Grubbs-Katalysator der dritten Generation (Grubbs-3). Der Katalysator wurde durch eine Umsetzung einer Lösung des Grubbs-1 Katalysators in Toluol mit Pyridin hergestellt.

Die Polymerisation von (\pm)Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester erfolgte aufgrund der Empfindlichkeit des Grubbs-Katalysators gegenüber Luftfeuchtigkeit in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre mit einem Verhältnis von Katalysator zu Monomer von 1:500. Der Verlauf der Polymerisationsreaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Polymerisation durch Zugabe von Ethyl-vinylether gestoppt. Die Polymerlösung wurde im Anschluss unter einem Stickstofffluss einreduziert und in kaltem Methanol ausgefällt.

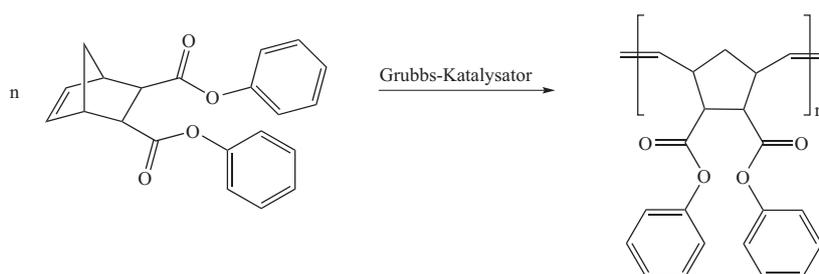
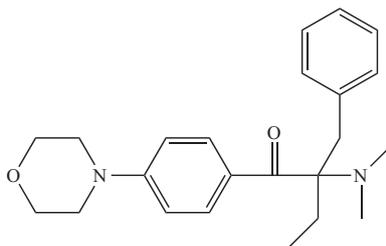


Abbildung 3.31: Synthese von Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester (PNDPE)

Die Polymerisation gestaltete sich einfach und lieferte die Ausbeute von 93 % eines weißen Feststoffs. Die aufgenommenen IR-Spektren sind in Übereinstimmung mit der chemischen Struktur.

3.2.2 Reaktionskinetik der Vernetzung von PNDPE

Um eine Vernetzung von PNDPE mittels Thiol-en Reaktion zu erreichen, wurde 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholinobutyrophenon (Irgacure 369) in einer Konzentration von 10 Gew.-% als Photoinitiator verwendet. Als Thiolkomponente kam PETMP im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1 zum Einsatz.



Irgacure 369

Abbildung 3.32: Verwendeter Photoinitiator für die Vernetzung von PNDPE

Die genannten Komponenten wurden mittels Rotationsbeschichtung aus einer Lösung von 10 mg PNDPE in 1 ml CH_2Cl_2 auf CaF_2 -Plättchen aufgebracht und in Teilschritten belichtet, um die Vernetzungsreaktion mittels IR-Spektroskopie zu verfolgen. Die Belichtung erfolgte mit der UV-Belichtungsanlage Light Hammer 6, mit Glas-Deckplättchen als Filter für Wellenlängen unter 300 nm. Dieser Filter wurde verwendet, da PNDPE bei Wellenlängen von 254 nm photoaktiv ist und die Photo-Fries Reaktion einget. Mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus konnte somit erreicht werden, dass bei der Belichtung der PNDPE-Schichten eine Vernetzung aufgrund der Thiol-en Reaktion eintritt, ohne dass dabei PNDPE weitere Photoreaktionen einget. Das Intensitätsspektrum der Belichtungsanlage und das UV/VIS-Spektrum der Glas-Deckplättchen ist in Abbildung 3.33 überlagert dargestellt. Im UV/VIS-Spektrum (rote Linie) kann erkannt werden, dass alle Wellenlängenbereiche unter 285 nm vollständig vom Filter absorbiert werden. Irgacure 369 zeigt ein für diesen Versuchsaufbau geeignetes Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 3.34), da in den nutzbaren Wellenlängenbereichen von ca. 300 bis 450 nm die Absorption des Photoinitiators hoch genug ist, um die Thiol-en Reaktion zu initiieren.

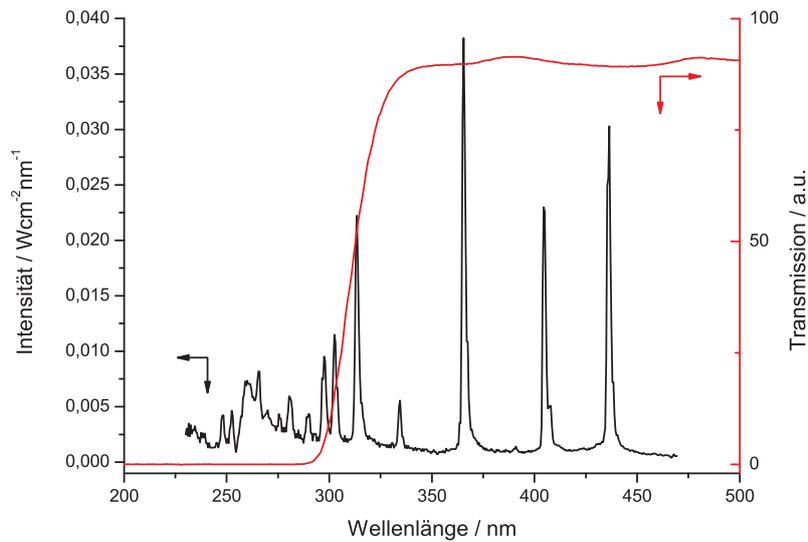


Abbildung 3.33: Intensitätsspektrum des Versuchsaufbaus zur Vernetzung von PNDPE (schwarze Linie) und UV/VIS-Spektrum der Filter-Deckplättchen (rote Linie)

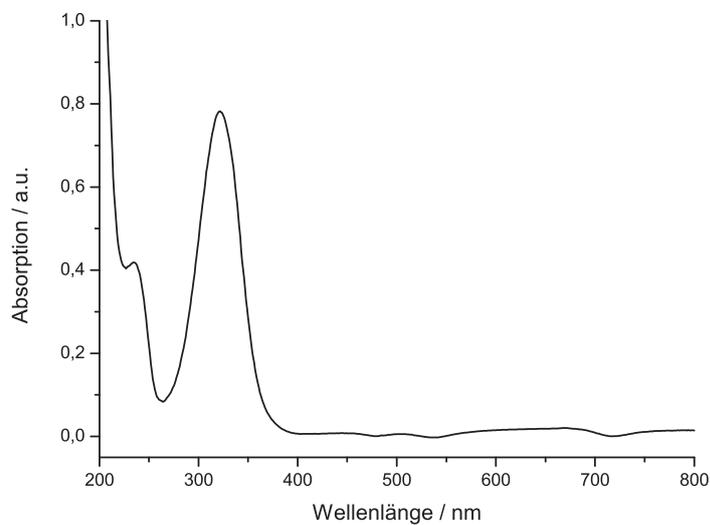


Abbildung 3.34: Absorptionsspektrum des Photoinitiators Irgacure 369

Nach dem jeweiligen Belichtungsschritt wurden die Substrate für 15 Minuten in CH_2Cl_2 entwickelt und anschließend vollständig getrocknet. Die löslichen, unvernetzten Anteile der Schichten wurden dabei vollständig entfernt. Mittels IR-Spektroskopie konnte anschließend anhand der Stärke des Signals der $\text{C}=\text{O}$ Streckschwingung auf die verbliebene Schichtdicke und somit auf den

Gel-Anteil geschlossen werden, da sich diese Schwingung im Verlauf der Thiol-en Reaktion nicht ändert und somit einen Vergleich der Schichtdicken ermöglicht. In Abbildung 3.35 ist der Gel-Anteil über der Belichtungsdauer bei der Belichtung von PNDPE mit dem angegebenen Versuchsaufbau dargestellt. Der starke Anstieg der Vernetzungskurve bei der Belichtungszeit von ca. 40 Sekunden beschreibt den Gelpunkt. Ab diesem Zeitpunkt kommt es zur Ausbildung eines 3D-Netzwerks und durch weitere Vernetzung steigt der Gel-Anteil bis zu einem Maximalwert von ca. 70 % nach einer Belichtungsdauer von 90 Sekunden.

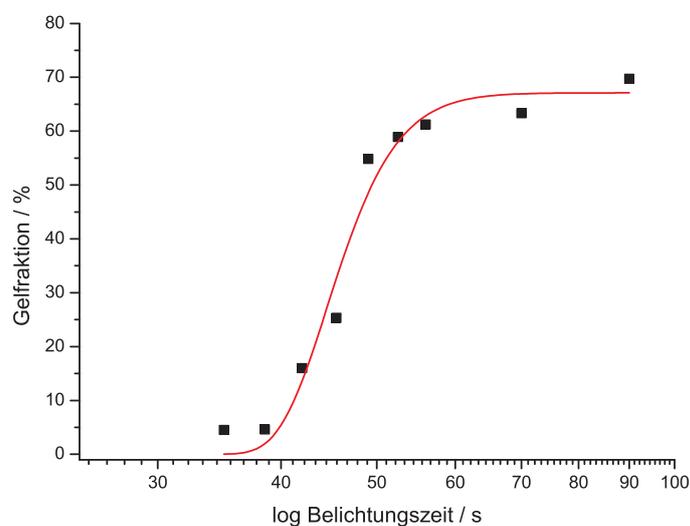


Abbildung 3.35: Vernetzungskurve für PNDPE-Schichten

3.2.3 Photo-Fries Reaktion von PNDPE

PNDPE geht bei der Belichtung mit UV-Licht mit einer Wellenlängen von 254 nm die Photo-Fries Umlagerung ein. Es kommt dabei zur Bildung von ortho- bzw. para- Hydroxyketonen (siehe Abbildung 3.36).

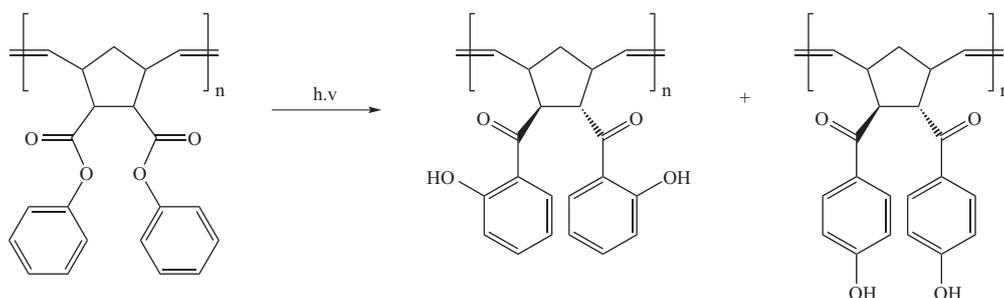


Abbildung 3.36: Allgemeiner Mechanismus der Photo-Fries Reaktion bei der Belichtung von PNDPE

Die Belichtung von PNDPE führt zu einer Abnahme der C=O Streckschwingung bei 1745 cm^{-1} und der C-O-C Schwingung bei 1191 cm^{-1} . Aufgrund der Bildung von ortho- und para-Hydroxyketonen kommt es durch die OH-Streckschwingung zur Ausbildung einer neuen Schwingung bei 1632 cm^{-1} und 1665 cm^{-1} , sowie zur Ausbildung einer breiten Bande bei 3400 cm^{-1} (siehe Abbildung 3.37).

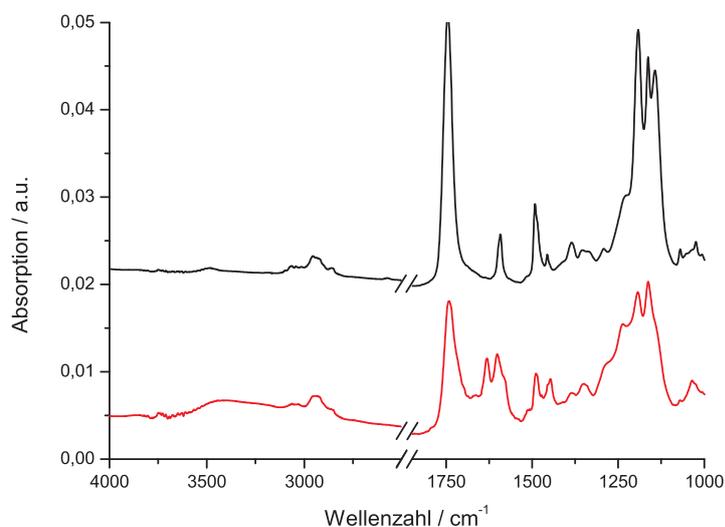


Abbildung 3.37: IR-Spektren von PNDPE vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) der Belichtung ($\lambda=254\text{ nm}$, $E=1,35\text{ J/cm}^2$)

Bei einer schrittweisen Belichtung von PNDPE konnte der Verlauf der Photoreaktion mittels IR-Spektroskopie, anhand der Abnahme C=O Streckschwingung bei 1745 cm^{-1} , verfolgt werden. Der kinetische Verlauf der Photo-Fries Reaktion in PNDPE ist in Abbildung 3.38 dargestellt. nach einer Belichtungsdauer von 128 Minuten ($E=1,35\text{ J/cm}^2$) konnte keine weitere relevante

Abnahme der C=O Streckschwingung erkannt werden.

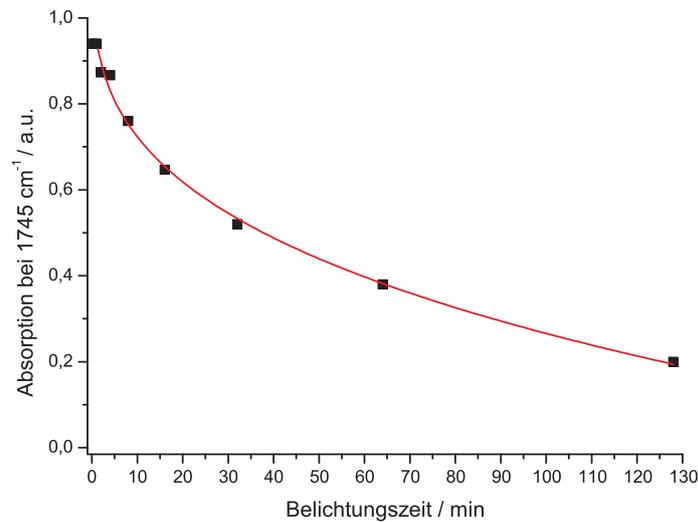


Abbildung 3.38: Kinetischer Verlauf der Photo-Fries Reaktion bei der Belichtung von PNDPE ($\lambda=254$ nm, $P=0,176$ mW/cm²)

3.2.4 Oberflächenmodifizierung von PNDPE

Aufgrund der Bildung von ortho-Hydroxyketonen bei der Belichtung von PNDPE werden Polarität und Reaktivität an der Oberfläche von PNDPE-Schichten erhöht. Diese Erhöhung der Reaktivität kann genutzt werden, um Modifizierungsreaktionen an der Oberfläche von belichteten PNDPE-Schichten durchzuführen [23]. Die OH-Gruppen in den Seitenketten können mit Säurechloriden reagieren und bilden bei der Reaktion die entsprechenden Ester. In Abbildung 3.39 ist die Modifikationsreaktion von PNDPE am Beispiel von Benzoylchlorid dargestellt.

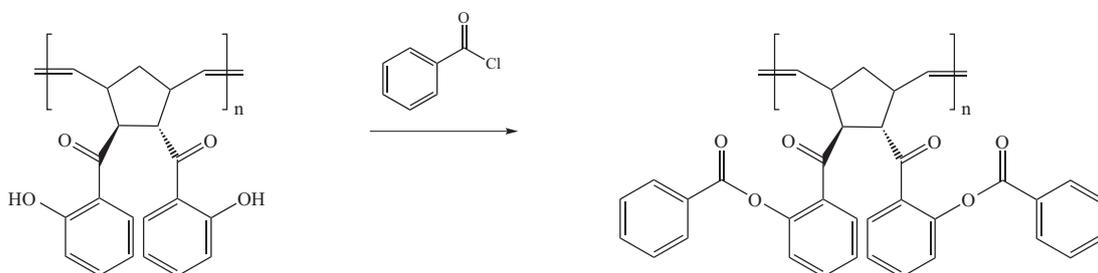


Abbildung 3.39: Allgemeiner Mechanismus der Modifizierung von PNDPE mit Benzoylchlorid

Diese Modifikationsreaktion soll in den folgenden Versuchen an zuvor vernetzten PNDPE-

Schichten durchgeführt werden und es soll am Beispiel von Benzoylchlorid gezeigt werden, dass diese Reaktion auch an Oberflächen von vernetzten Schichten stattfindet.

Um eine Oberflächenmodifizierung zu erreichen, wurden vernetzte PNDPE-Schichten nach der Belichtung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm ($E=1,35 \text{ J/cm}^2$) in eine Lösung aus 10 ml Acetonitril, 0,1 ml Triethylamin und 0,1 ml Benzoylchlorid eingelegt. Das Benzoylchlorid reagiert mit den Hydroxygruppen an der Oberfläche und führt zur Esterbildung. Nach 20 Minuten wurden die Substrate mit Acetonitril abgespült, im Vakuum getrocknet und mittels IR-Spektroskopie ausgewertet. Abbildung 3.40 zeigt die IR-Spektren belichteter PNDPE-Schichten vor und nach der Modifikation mit Benzoylchlorid. Es kann in den Spektren eine erneute Zunahme der C=O Schwingung bei 1745 cm^{-1} und bei 1194 cm^{-1} festgestellt werden. Die neu ausgebildete Bande bei 1260 cm^{-1} kann auf die ebene C-H Deformationsschwingung des Benzolrings, des entstandenen Esters in den Seitengruppen, zurückgeführt werden. Weiters findet eine Abnahme der OH-Bande bei 3400 cm^{-1} statt.

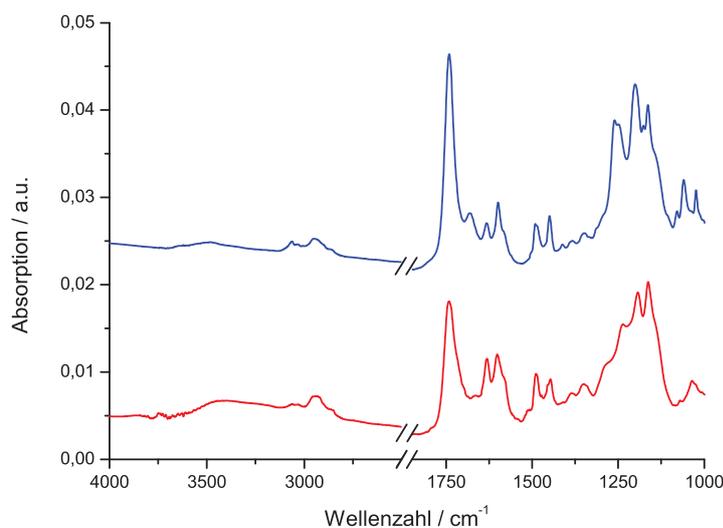


Abbildung 3.40: IR-Spektren von PNDPE vor (blaue Linie) und nach (rote Linie) der Modifikation mit Benzoylchlorid

Ein Vorteil dieser Verfahrensweise ist die Möglichkeit einer zusätzlichen Oberflächenmodifikation von bereits photolithographisch strukturierten Polymerschichten. Die Anwendung von PNDPE als photostrukturierbares Dielektrikum in organischen Dünnschichttransistoren wird derzeit getestet.

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Chemikalien

Alle benötigten Chemikalien wurden, falls nicht anders angegeben, ohne eine Überprüfung der vom Hersteller angegebenen Reinheit und ohne weitere Reinigung verwendet.

Substanz	Hersteller	Reinheit
(±)Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester	Thomas Grießer	k.A.
(±)Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-diphenylester	Thomas Grießer	k.A.
1,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadiin-3-on (N-DPD)	Robert Liska	k.A.
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäure-ethylester (Lucirin TPO-L)	BASF	≥ 95 %
2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholinobutyrophenon (Irgacure 369)	Sigma-Aldrich	97 %
Cyclohexan	Roth	> 99,5 %
Dichlormethan	Roth	> 99,5 %
Essigsäureethylester	Fluka	> 99,5 %
Ethylvinylether	Sigma-Aldrich	99 %
Grubbs-Katalysator 1. Generation	Sigma-Aldrich	k.A.
Kieselgel 60	Roth	k.A.
Methanol	J.T. Baker	99,8 %
Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat) (Thiocure PETMP)	Bruno Bock GmbH	k.A.
Pyridin	Fluka	> 99,8 %
Schwefelsäure	Sigma-Aldrich	95 bis 97 %
Tetrahydrofuran, wasserfrei	Sigma-Aldrich	≥ 99,9 %
Wasserstoffperoxid	Sigma-Aldrich	≥ 30 %

Tabelle 4.1: Auflistung der verwendeten Chemikalien

4.2 Verwendete Geräte und Methoden

4.2.1 Rotationsbeschichtung (spin coating)

Die Herstellung gleichmäßiger, dünner Polymerschichten erfolgte durch Rotationsbeschichtung an einem Photo Resist Spinner der Firma Electronic Micro Systems, Modell 4000. Das Gerät ermöglicht die Beschichtung unterschiedlicher Substrate bei einer Rotationsgeschwindigkeit des Drehtellers bis 10.000 U/min. Die Materialien zur Beschichtung wurden entweder in gelöstem Zustand, oder als Dispersion auf die mittels Vakuumsaugung fixierten Substrate aufgebracht und je nach Anforderung mit geeigneter Umdrehungsgeschwindigkeit und Dauer aufgeschleudert. Die erreichten Schichtdicken sind abhängig von der Viskosität des Materials zur Beschichtung, der Rotationsgeschwindigkeit und der Rotationsdauer und lagen im Bereich von 150 bis 200 nm. Die Schichtdicken wurden mittels Fabry-Perot Interferometrie ermittelt.

4.2.2 Belichtung

Für die Belichtungsversuche wurden die folgenden Geräte und UV-Lampen verwendet:

4.2.2.1 Mask Aligner SUSS Microtec MJB4

Der für die mikrolithographischen Belichtungsversuche verwendete manuelle Mask Aligner Microtec MJB4 der Firma SUSS kann Auflösungen bis 0,5 μm erreichen, bei einer maximalen Wafer- bzw. Substratgröße von 100 mm x 100 mm. Bei der verwendeten Lichtquelle handelt es sich um eine Hg-Xe Lampe mit einer Leistung von 500 W, welche durch konstante Leistungs- oder Intensitätsregelung betrieben werden kann. Durch die Verwendung von Filtern sind nutzbare Wellenlängenbereiche von 280 bis 350 nm, 240 bis 260 nm oder 240 bis 450 nm möglich.

4.2.2.2 Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990

Als Lichtquelle der Leuchte Newport 66990 wurde eine Hg-Mitteldruckdampfampe mit einer Leistung von 100 W verwendet. Es wurden unterschiedliche Filter verwendet, um Wellenlängenbereiche von 260 bis 320 nm, 350 bis 450 nm, oder das gesamte Spektrum der Hg-Mitteldrucklampe zu nutzen. Die Intensität der Lampe wurde durch Veränderung des Abstands der Lichtquelle zum Substrat variiert. Für die verwendeten Filter und Versuchsaufbauten wurden die in Tabelle 4.2

angegebenen Leistungsdichten gemessen.

Filter	Distanz zum Substrat / cm	Leistungsdichte / $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
Spiegelfilter	7	21,1
350 bis 450 nm	30	0,94

Tabelle 4.2: Leistungsdichten verschiedener Filter und Distanzen für Newport 66990

4.2.2.3 Hg-Niederdruckdampfampe Heraeus Noblelight GPH212T5L

Die verwendete Hg-Niederdruckdampfampe von Heraeus Noblelight, Modell GPH212T5L, weist eine Leistung von 10 W auf und emittiert monochromatische ultraviolette Strahlung einer Wellenlänge von 254 nm. Für die Belichtungsversuche wurde mit einem Abstand der Lichtquelle zum Substrat von 13 Zentimetern gearbeitet. Die gemessene Leistungsdichte für diesen Versuchsaufbau betrug $176 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

4.2.2.4 UV-Belichtungsanlage Fusion UV Systems Light Hammer 6

Die UV-Belichtungsanlage Light Hammer 6 der Firma Fusion UV Systems besitzt eine mikrowellenbetriebene elektrodenlose Hg-Lampe mit der maximalen Leistung von 200 W/cm.

4.2.3 Intensitätsmessung

Die Intensitätsverteilung der verwendeten Lichtquellen wurden mit einem Spektroradiometer der Firma Solatell, Modell Sola Scope 2000TM, mit einem spektralen Bereich von 230 bis 470 nm ermittelt.

4.2.4 Infrarotspektroskopie

Alle Infrarotspektren wurden mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer von Perkin Elmer, Modell Spectrum One, aufgenommen. Der Messbereich dieses Geräts liegt zwischen 370 bis 7800 cm^{-1} bei einer maximal erreichbaren Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Zur Auswertung der Infrarot-Spektren wurde die Software Spectrum v5.3.1 der Firma Perkin-Elmer verwendet. Alle Messungen wurden im Transmissionsmodus auf CaF_2 - oder KBr -Plättchen durchgeführt.

4.2.5 Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Aluminium-Fertigplatten mit einer Schichtdicke von 0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator der Firma Roth, Bezeichnung N729.1, verwendet. Als Laufmittel wurde Cyclohexan und Essigsäureethylester in verschiedenen Mischungsverhältnissen verwendet. Zur Detektion wurden eine wässrige KMnO_4 -Lösung und eine Universal UV-Lampe der Firma CAMAG, Modell 29200 mit einer Wellenlänge von 254 nm, verwendet.

4.2.6 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Das Massenmittel der Molmasse (M_w) und der Polydispersitätsindex (PDI) der gemessenen Polymere wurden durch Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran ermittelt. Dazu wurde eine Pumpe von Merck-Hitachi, Modell L6200 Intelligent Pump, mit einem Fördervolumen von 1 ml/min verwendet. Als Vor- und Trennsäulen wurden STV-Gel-Trennsäulen der Firma Polymer Standards Service mit einer Partikelgröße von 5 μm eingesetzt. Die Detektion erfolgte mittels eines interferometrischen Differentialrefraktometers der Firma WYATT Technology, Modell Optilab DSP.

4.2.7 Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Messungen wurden von DI Dr. Georg Jakopic am Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik, am Joanneum Research in A-8160 Weiz, durchgeführt. Es wurde ein spektroskopisches Ellipsometer der Firma Woolam, Modell VASE, mit einer Xenon-Kurzbogenlampe als Lichtquelle verwendet. Das Gerät misst in einem Wellenlängenbereich von 240 bis 1100 nm und weist eine spektrale Bandbreite von ca. 5 nm auf. Alle Messungen wurden auf Silizium-Wafern als Substrat durchgeführt. Zur Auswertung der Spektren wurde der „Levenberg-Marquard“-Algorithmus verwendet.

4.2.8 Optische Mikroskopie

Für Durchlicht- und Phasenkontrastaufnahmen wurde ein optisches Mikroskop der Firma Olympus, Modell BX51, verwendet. Aufnahmen wurden mittels der montierten Kamera ColorView IIIu und der Software analySIS der Firma Soft Imaging Solutions erstellt.

4.2.9 Thermische Bedampfung

Metallbeschichtungen mit Dicken im nm-Bereich wurden mit einer Bedampfungsanlage von Edwards, Modell Auto500, durchgeführt. Die Schichtdickenmessung erfolgte über einen Schwingquartz-Schichtdickenmonitor mit der Modellbezeichnung FTM6.

4.2.10 TPA-Strukturierung

Die TPA-Strukturierungen wurden von DI Dr. Volker Schmidt am Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik, am Joanneum Research in A-8160 Weiz, an einem Laser-Lithographiesystem der Firma Nanoscribe mit der Modellbezeichnung Photonic Professional durchgeführt. Das System erlaubt je nach verwendetem Material die Herstellung zwei- und dreidimensionaler Strukturen mit Auflösungen bis zu 300 nm. Die Steuerung des Geräts erfolgte über die Software „NanoWrite“.

4.3 Synthese des Grubbs Katalysators 3. Generation

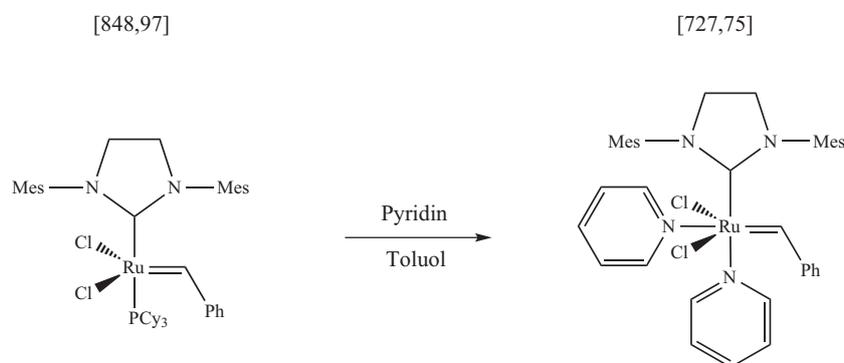


Abbildung 4.1: Synthese des Grubbs Katalysators 3. Generation

Zu einer Lösung von 275,1 mg (0,324 mmol) des Grubbs Katalysators der zweiten Generation in 20 ml Toluol wurden bei RT unter ständigem Rühren 1,308 ml (16,2 mmol) Pyridin zugetropft. Dabei konnte eine Farbveränderung der Lösung von violett auf grün beobachtet werden. Nach 3 Stunden wurde der Katalysator in kaltem n-Hexan ausgefällt, anschließend abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 200,9 mg eines grünen Feststoffs. Dies entspricht einem Umsatz von 85 %.

4.4 Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME)

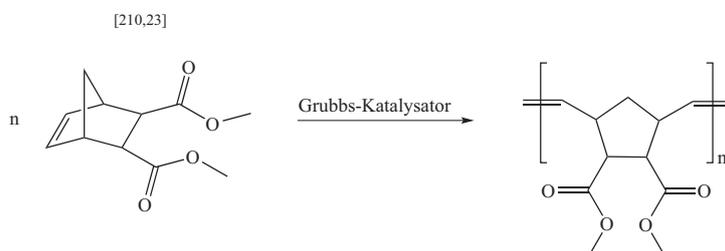


Abbildung 4.2: Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME)

Zu einer Lösung von (±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester in THF (0,15 mol/l) wurden 2 ml Katalysatorlösung (Grubbs-3 in THF) unter Rühren hinzugefügt und bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das molare Verhältnis von Katalysator zu Monomer betrug 1:500 bzw. 1:1000. Der Verlauf der Polymerisationsreaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Polymerisationsreaktion mit 0,1 ml Ethylvinylether abgestoppt. Die Polymere wurden im Anschluss in 150 ml kaltem Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet. Tabelle 4.3 liefert eine Übersicht über die eingesetzten Mengen der Monomere, des Katalysators und die Ausbeuten, sowie über die experimentell bestimmten mittleren Molmassen und Polydispersitätsindizes. Die Polymerisationen lieferten die in Tabelle 4.3 dargestellten Ausbeuten eines weißen Feststoffs.

Katalysator	Verhältnis Katalysator zu Monomer	Monomer / mmol	Katalysator / μmol	Ausbeute / %	PDI	Mn / $\text{g}^*\text{mol}^{-1}$
Grubbs-1	1:500	9,51	19,03	76,4	-	-
Grubbs-1	1:1000	4,76	4,76	47,2	-	-
Grubbs-3	1:500	1,19	2,38	80,8	1,17	58590
Grubbs-3	1:1000	1,19	1,19	80,5	1,22	111590

Tabelle 4.3: Übersicht der Polymerisationsreaktionen

IR-Daten (CaF_2 , cm^{-1}): 1170, 1199, 1261, 1336, 1380, 1437, 1732, 2953, 3002

4.5 Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester) (PNDPE)

Die Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester) (PNDPE) erfolgte mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) mit dem Grubbs-Katalysator der dritten Generation (Grubbs-3).

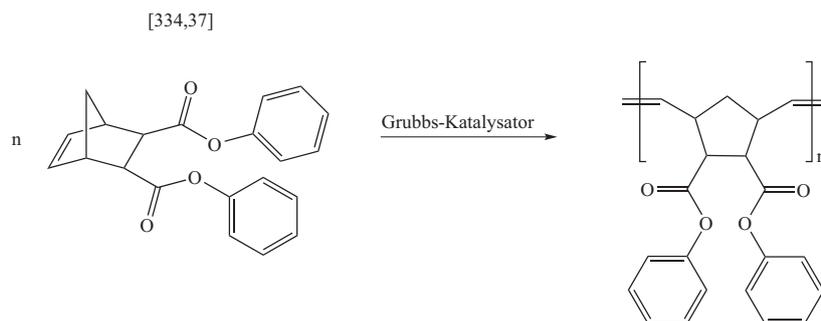


Abbildung 4.3: Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester) (PNDPE)

Zu einer Lösung von 1g (2,99 mmol) (±)Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 2 ml Katalysatorlösung (Grubbs-3 in CH_2Cl_2) unter Rühren hinzugefügt und bei Raumtemperatur 24 Stunden lang gerührt. Das Verhältnis von Katalysator zu Monomer betrug 1:500. Nach vollständigem Umsatz wurde die Polymerisationsreaktion mit 0,1 ml Ethylvinylether abgestoppt. Das Polymer wurde anschließend in 100 ml kaltem Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute der Polymerisation betrug 929 mg (93 %) eines weißen Feststoffs.

IR-Daten (CaF_2 , cm^{-1}): 1141, 1163, 1192, 1382, 1492, 1592, 1750, 2954

4.6 Herstellung reaktionsfähiger Schichten

Zur Herstellung dünner, reaktionsfähiger Schichten aus Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME) und Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat) (PETMP), sowie verschiedener Photoinitiatoren in variierenden Konzentrationen wurden die folgenden Techniken verwendet.

4.6.1 Rotationsbeschichtung

Die zu beschichtenden CaF_2 -Plättchen wurden am Drehteller des Spin Coaters mittels Vakuumansaugung fixiert. Anschließend wurden Lösungen aus PNDME, PETMP und Photoinitiator mit einer Konzentration von 10 mg Polymer in 1 ml CH_2CL_2 aufgebracht und bei einer Geschwindigkeit von 2000 U/min 30 Sekunden lang rotiert. Die Konzentrationen von Thiol und Photoinitiator wurden dabei für die jeweiligen Versuche variiert. Als Photoinitiator kam dabei je nach Anwendung 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäureethylester (Lucirin TPO-L) oder 1,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadiin-3-on (N-DPD) zum Einsatz. Die daraus resultierenden Schichtdicken lagen im Bereich von 150 bis 200 nm.

4.6.2 Rakeln

Lösungen aus PNDME, PETMP und Photoinitiator mit einer Konzentration von 150 mg Polymer in 1 ml CH_2CL_2 wurden mittels einer Rakel mit einer Spaltweite von 130 μm auf Glas-Deckplättchen aufgetragen. Die Konzentrationen von PETMP und Photoinitiator wurden für die jeweiligen Versuche variiert. Die resultierenden Schichtdicken wurden mit einer Mikrometerschraube gemessen und betragen nach der vollständigen Evaporation des Lösungsmittels ca. 10 bis 11 μm .

4.6.3 Filmgießen (drop casting)

Um reaktionsfähige Schichten mit Schichtdicken im Bereich von ca. 100 μm zu erreichen, wurden 200 μl einer Lösung mit der Konzentration von 150 mg PNDME in 1 ml CH_2CL_2 mit unterschiedlichen Konzentrationen von PETMP und Photoinitiator mit einer Kolbenhubpipette auf Glas-Deckplättchen aufgetropft und das Lösungsmittel vollständig evaporiert.

4.7 Photochemische Vernetzung

4.7.1 Vernetzung von PNDME

Für die Vernetzungsversuche von PNDME mittels Thiol-en Reaktion wurde 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäure-ethylester (Lucirin TPO-L) als Photoinitiator und Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat) (PETMP) als Thiolkomponente verwendet.

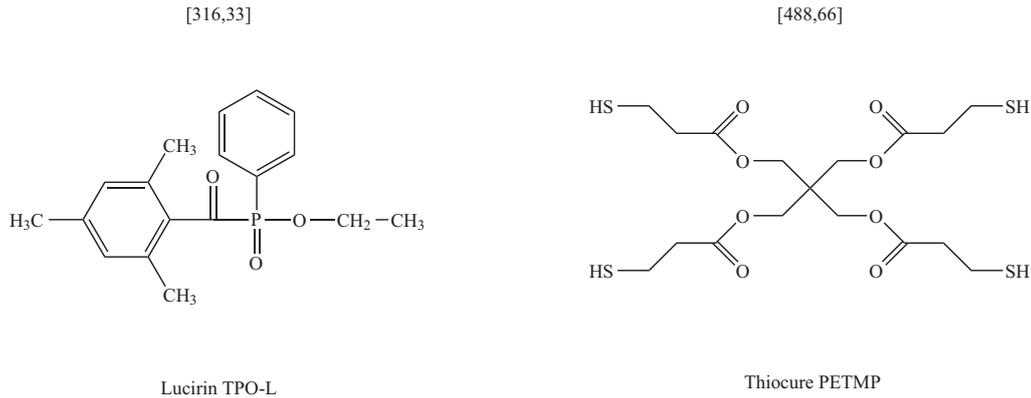


Abbildung 4.4: Photoinitiator und Thiol zur Vernetzung von PNDME mittels Thiol-en Reaktion

4.7.1.1 Einfluss von Thiolkonzentration und Photoinitiatorkonzentration auf die Vernetzung von PNDME

Zur Ermittlung des günstigsten Mischungsverhältnisses von PNDME, Lucirin TPO-L und PETMP wurden Vorversuche durchgeführt. Es wurden sowohl die Konzentration des Photoinitiators variiert, als auch das molare Verhältnis von Doppelbindungen in der PNDME-Hauptkette zu SH-Gruppen $\chi_{SH/C=C}$. Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Versuch Nr.	Massenanteil Photoinitiator / Gew.-%	Verhältnis $\chi_{SH/C=C}$	Massenanteil Thiol / Gew.-%
1	5	4:1	69,9
2	5	2:1	53,7
3	5	1:1	36,7
4	5	1:2	22,5
5	1	4:1	69,9
6	2	4:1	69,9
7	5	4:1	69,9
8	10	4:1	69,9

Tabelle 4.4: Vorversuche zur Vernetzung von PNDME

Die Belichtungen wurden in Schritten durchgeführt, um den Verlauf der Vernetzungsreaktion zu beobachten. Zur Belichtung wurde die Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990 mit eingebautem Filter von 350 bis 450 nm und einer Distanz zum Substrat von 30 cm verwendet. Das Intensitätsspektrum der Lichtquelle in diesem Versuchsaufbau kann in Abbildung 4.5 betrachtet

werden. Die errechnete Leistungsdichte der Lichtquelle über den gesamten Wellenlängenbereich beträgt $940 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

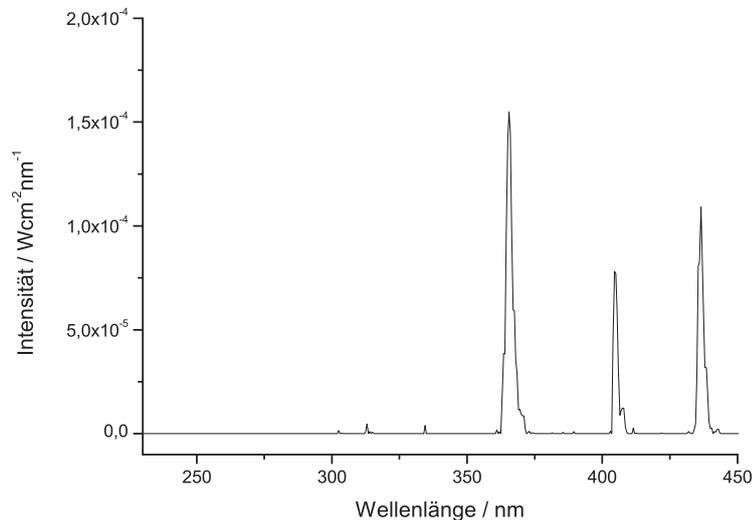


Abbildung 4.5: Intensitätsverteilung der Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990 mit Filter von 350 bis 450 nm und 30 cm Distanz zum Substrat

4.7.1.2 Einfluss der mittleren Molmasse auf die Vernetzung von PNDME

Zur Untersuchung des Einflusses der mittleren molaren Masse von PNDME auf die Vernetzung mittels Thiol-en Reaktion wurden Belichtungsversuche mit PNDME unterschiedlicher mittlerer Molmasse durchgeführt. Es wurden dazu die zuvor synthetisierten Polymere mit einem Verhältnis von Katalysator zu Monomer von 1:500 und 1:1000 schrittweise belichtet. Dazu wurde die Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990, mit eingebautem Filter von 350 bis 450 nm und einer Distanz zum Substrat von 30 cm, verwendet. Die Konzentration des Photoinitiators Lucirin TPO-L wurde mit 10 Gew.-% gewählt und das Verhältnis $\chi_{\text{SH}/\text{C}=\text{C}}$ wurde mit 1:1 festgelegt.

4.7.1.3 Untersuchung der Reaktionskinetik der Thiol-en Reaktion

Zur Untersuchung des kinetischen Verlaufs der Thiol-en Reaktion von PNDME wurden Lucirin TPO-L mit einem Anteil von 10 Gew.-% und PETMP im Verhältnis $\chi_{\text{SH}/\text{C}=\text{C}}$ von 1:1 verwendet. Aus den Komponenten wurde eine Lösung mit der Konzentration von 10 mg PNDME in 1 ml CH_2Cl_2 hergestellt und auf ein KBr-Plättchen mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Die

Belichtung erfolgte in Teilschritten, um den Verlauf der Photoreaktion mittels IR-Spektroskopie zu verfolgen. Zur Belichtung wurde die Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990 mit eingebautem Spiegelfilter verwendet. Das Intensitätsspektrum der Lichtquelle in diesem Versuchsaufbau kann in Abbildung 4.6 betrachtet werden. Die errechnete Leistungsdichte der Lichtquelle über den gesamten Wellenlängenbereich beträgt $21,1 \text{ mW/cm}^2$.

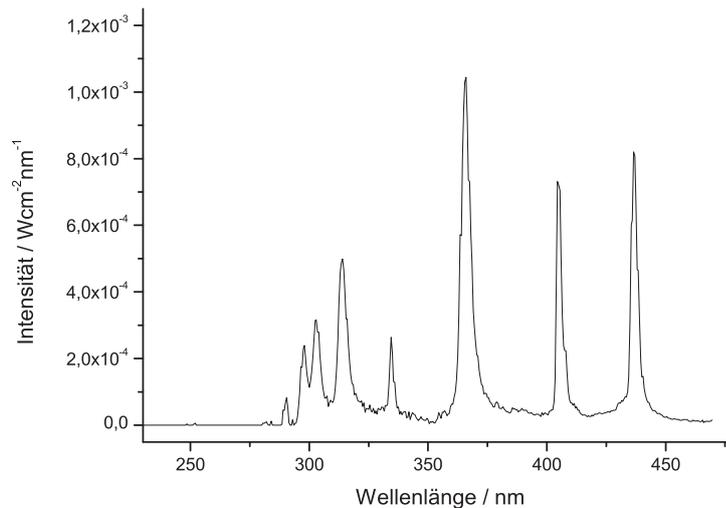


Abbildung 4.6: Intensitätsverteilung der Hg-Mitteldruckdampfampe Newport 66990 mit Spiegelfilter

4.7.1.4 Ermittlung des Gel-Anteils vernetzter Polymerschichten

Zur Ermittlung des Gel-Anteils der vernetzten PNDME-Schichten wurden diese nach der Belichtung für 15 Minuten in CH_2Cl_2 entwickelt. Die Auswertung erfolgte mittels IR-Spektroskopie, wobei die $\text{C}=\text{O}$ Streckschwingung bei 1732 cm^{-1} als Referenz herangezogen und für den jeweiligen Belichtungsschritt vor und nach der Entwicklung miteinander verglichen wurde. Die Bestimmung des Gel-Anteils erfolgte anschließend nach Formel 4.1. Die Variablen $h_{\text{peak},0}$ und $h_{\text{peak},1}$ beschreiben dabei die Peakhöhe der $\text{C}=\text{O}$ Streckschwingung im IR-Spektrum vor und nach dem Entwicklungsschritt.

$$\text{Gelanteil} = \frac{h_{\text{peak},0}}{h_{\text{peak},1}} * 100\% \quad (4.1)$$

4.7.2 Vernetzung von PNDPE

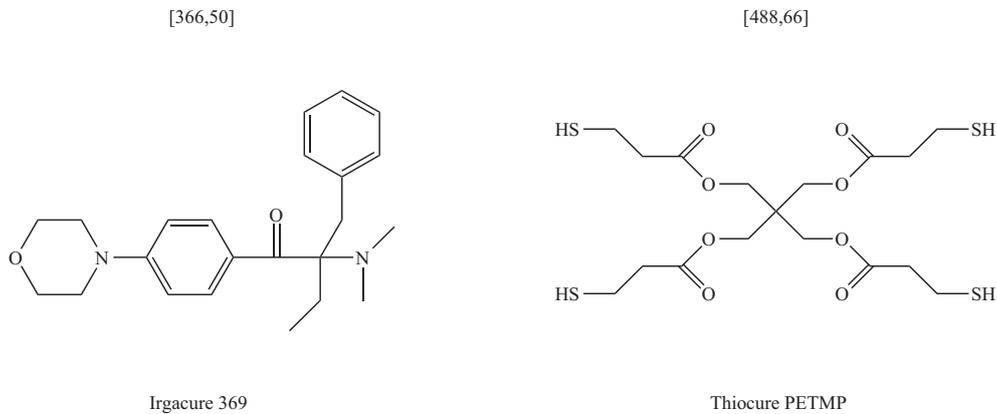


Abbildung 4.7: Photoinitiator und Thiol zur Vernetzung von PNDPE mittels Thiol-en Reaktion

Die Vernetzung von PNDPE-Schichten mittels Thiol-en Reaktion erfolgte unter Verwendung von 10 Gew.-% 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholinobutyrophenon (Irgacure 369) als Photoinitiator und Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat) (PETMP) als Thiolkomponente, im Verhältnis $\chi_{\text{SH/C=C}}$ von 1:1. Eine Lösung aus den Komponenten mit der Konzentration von 10 mg PNDPE in 1 ml CH_2Cl_2 wurde auf CaF_2 -Plättchen mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Die Belichtung erfolgte in Schritten, um den Verlauf der Photoreaktion mittels IR-Spektroskopie zu verfolgen. Für die Belichtung wurde die UV-Belichtungsanlage Light Hammer 6, der Firma Fusion UV Systems, verwendet. Die berechnete Leistungsdichte über den gesamten Wellenlängenbereich beträgt 741 mW/cm^2 . Das Intensitätsspektrum der Anlage kann in Abbildung 4.8 betrachtet werden. Es wurden zusätzlich Glas-Deckplättchen als Filter verwendet, um nur Wellenlängen oberhalb von ca. 300 nm für die Vernetzungsreaktion zu nutzen. Die Entwicklung der Schichten erfolgte für 15 Minuten in 10 ml CH_2Cl_2 .

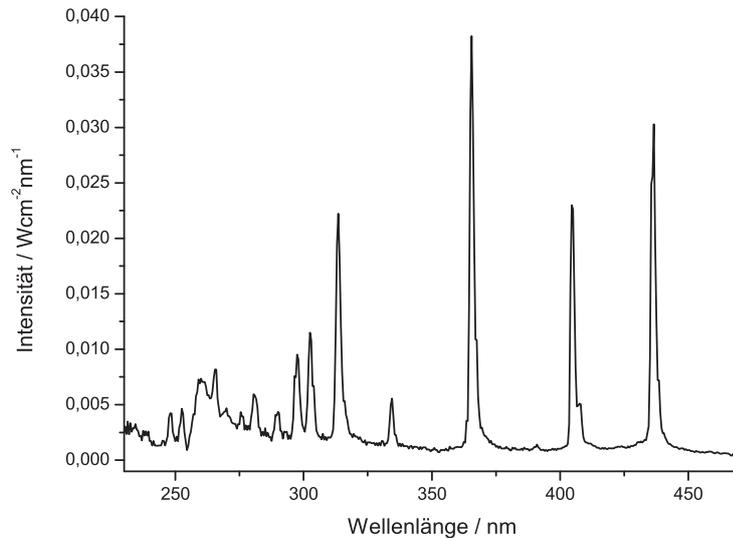


Abbildung 4.8: Intensitätsverteilung der UV-Belichtungsanlage Light Hammer 6

4.8 Photolithographische Strukturierungen

Zur Realisierung von Strukturen mit Auflösungen im μm -Bereich wurden Schichten mit Dicken von 10 bis 12 μm auf Glasplättchen mit verschiedenen Zwischenschichten durch Rakeln hergestellt. Die strukturierte Belichtung erfolgte anschließend am Mask Aligner für 60 Sekunden im Softkontakt-Modus, mit einem Filter im Wellenlängenbereich von 240 bis 450 nm. Die Schichten wurden nach der Belichtung im Phasenkontrast des Lichtmikroskops untersucht und anschließend für 15 Minuten in CH_2Cl_2 entwickelt. Die resultierenden Strukturen wurden dann erneut im Phasenkontrast- bzw. Durchlichtmodus betrachtet und ausgewertet.

4.8.1 Optimierung der Schichteigenschaften

Zur Verbesserung der Haftung der reaktionsfähigen PNDME-Schichten auf den verwendeten Glas-Deckplättchen wurden verschiedene Methoden herangezogen:

4.8.1.1 Cr-Zwischenschicht

Glas-Deckplättchen wurden für 15 Minuten in Peroxomonoschwefelsäure gereinigt, im Vakuum getrocknet und anschließend in der Bedampfungsanlage der Firma Edwards, Modell Auto500,

mit Chrom beschichtet. Mittels des Schwingquartz-Schichtdickenmessgeräts der Anlage konnten erreichte Schichtdicken von 0,6 nm bis 1 nm ermittelt werden.

4.8.1.2 Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure)- Zwischenschicht

Eine Dispersion aus Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure) (PEDOT:PSS) in Wasser wurde mittels Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4000 U/min auf das Substrat aufgebracht und anschließend in einem Wärmeschrank für 20 Minuten bei 100 °C gelagert, um das vorhandene H₂O zu verdampfen.

4.8.1.3 Polyanilin-Zwischenschicht

Eine Dispersion aus protoniertem Polyanilin in Xylol wurde analog zur PEDOT:PSS-Zwischenschicht mittels Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4000 U/min auf das Substrat aufgebracht, wobei auf den Trocknungsschritt im Wärmeschrank verzichtet werden konnte.

4.8.2 TPA Strukturierungen

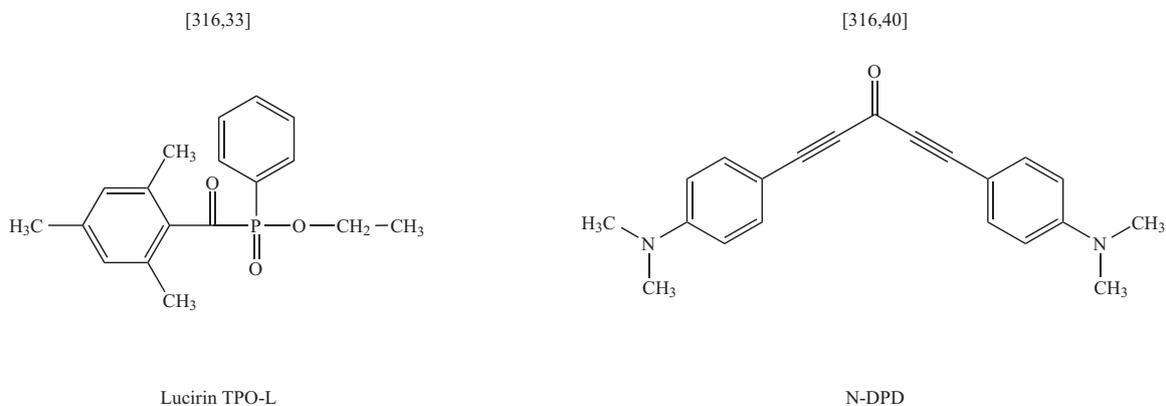


Abbildung 4.9: Verwendete Photoinitiatoren für TPA-Strukturierungen

Die Versuche zur Strukturierung mittels Zwei-Photonen-Absorption wurden sowohl an Schichten von 10 bis 12 µm, als auch an dickeren Schichten von 100 µm durchgeführt. Es wurden Versuche mit 1,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadiin-3-on (N-DPD), sowie auch mit Lucirin TPO-L als Photoinitiator in unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Analog zu den

vorhergehenden Versuchen wurde für alle Strukturierungsversuche PETMP als Thiolkomponente, im molaren Verhältnis $\chi_{SH/C=C}$ von 1:1, eingesetzt. Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht über die Parameter der durchgeführten Versuche.

Schichtdicke / μm	Photoinitiator	Konzentration / Gew.-%
10	Lucirin TPO-L	10
10	N-DPD	0,025
10	N-DPD	5
100	N-DPD	0,1
100	N-DPD	1
100	N-DPD	5

Tabelle 4.5: Übersicht über die durchgeführten Versuche zur TPA-Strukturierung

Zur Auswertung wurden die strukturierten Schichten am Lichtmikroskop im Phasenkontrast untersucht, anschließend wurden die Schichten je nach Schichtdicke für 15 Minuten (10 μm Schichten), bzw. für 30 Minuten (100 μm Schichten) in Toluol entwickelt und erneut am Lichtmikroskop ausgewertet.

4.9 Oberflächenmodifikation von PNDPE-Schichten

Vernetzte PNDPE-Schichten wurden mit der Hg-Niederdruckdampfampe Heraeus Noblelight, Modell GPH212T5L, mit einer Wellenlänge von 254 nm für 128 Minuten ($E=1,35 \text{ J/cm}^2$) in Teilschritten belichtet. Der Verlauf der Photoreaktion wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Ablauf der Photo-Fries Reaktion erfolgte eine weitere Modifizierung der Oberfläche mit Benzoylchlorid. Dazu wurden die Substrate nach der zweiten Belichtung für 20 Minuten in eine Lösung aus 10 ml Acetonitril, 0,1 ml Triethylamin und 0,1 ml Benzoylchlorid eingelegt. Anschließend wurden die Substrate mit Acetonitril abgespült, im Vakuum getrocknet und mittels IR-Spektroskopie ausgewertet.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Thiol-en Reaktion an zwei Polynorbinderderivaten untersucht. In weiterer Folge wurden photolithographische Strukturierungen und Oberflächenmodifikationen durchgeführt.

Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME) wurde mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation synthetisiert und es wurden reaktionsfähige Schichten aus PNDME, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäureethylester (Lucirin TPO-L) und Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat) (PETMP) hergestellt. Die Belichtung der Schichten mit UV-Licht geeigneter Wellenlängen führt aufgrund der Thiol-en Reaktion zu einer Vernetzung der Polymerketten. Die Untersuchung der Vernetzungsreaktion erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Durch die Bestimmung der Gelfraktion der Schichten während der Belichtung konnten Aussagen über den Einfluss der Thiolkonzentration, der Photoinitiatorkonzentration und der mittleren Molmasse auf das Vernetzungsverhalten getroffen werden.

Mittels Photolithographischer Strukturierung an einem Mask Aligner konnten sowohl an dünnen Schichten mit einer Dicke von 200 nm, als auch an dickeren Schichten mit einer Dicke von 10 µm, vernetzte Strukturen in der Größenordnung einiger µm hergestellt werden. Abbildung 5.1(A) zeigt die resultierenden Strukturen in 200 nm Schichten und Abbildung 5.1(B) zeigt Strukturen in 10 µm Schichten nach der Entwicklung. Die erkennbaren Strukturen stellen vernetzte Bereiche dar.

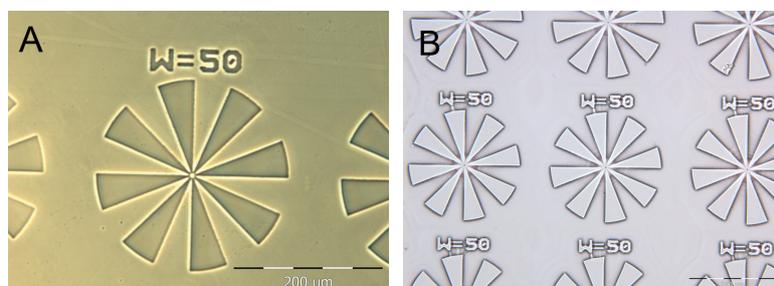


Abbildung 5.1: Vernetzte Strukturen im Phasenkontrast

Mit dem Photoinitiator Lucirin TPO-L konnten erfolgreich TPA-Strukturierungen durchgeführt werden. Bessere Ergebnisse lieferte jedoch der Photoinitiator 1,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadiin-3-on (N-DPD). Abbildung 5.2(A) zeigt die hergestellten dreidimensionalen Strukturen mit einem Durchmesser von 10 μm . Weiters war es möglich, inverse Lichtwellenleiter mit einem Durchmesser von 10 μm in Schichten mit einer Dicke von 130 μm herzustellen. Abbildung 5.2(B) zeigt diese Strukturen bei der Betrachtung im Lichtmikroskop.

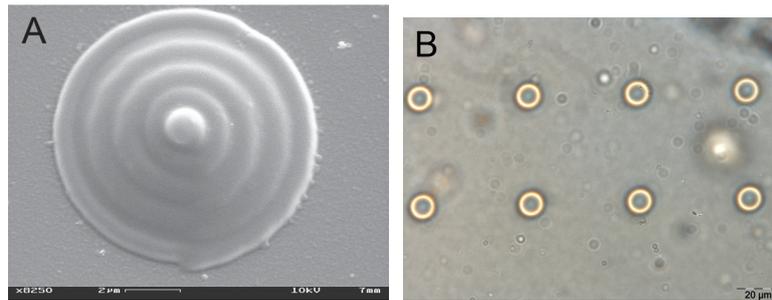


Abbildung 5.2: Dreidimensionale Strukturen, hergestellt mittels TPA-Strukturierung

Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester) (PNDPE) wurde analog zu PNDME mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation synthetisiert. Reaktionsfähige Schichten aus PNDPE, PETMP und 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholinobutyrophenon (Irgacure 369) wurden hergestellt. Die Belichtung mit Wellenlängen über 300 nm führt zur Vernetzung der Schichten mittels Thiol-en Reaktion. Die Untersuchung des kinetischen Verlaufs der Vernetzungsreaktion von PNDPE erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Eine anschließende Belichtung der PNDPE-Schichten mit monochromatischem UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm führt zur Bildung von ortho- und para-Hydroxyketonen aufgrund der Photo-Fries Umlagerung. Durch die resultierende Erhöhung der Reaktivität der belichteten Bereiche können Oberflächenmodifizierungen mit Säurechloriden durchgeführt werden. Die Modifizierungsreaktion kann mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. PNDPE-Schichten wurden erfolgreich vernetzt und deren Oberflächen nach der Belichtung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm mit Benzoylchlorid modifiziert.

Abkürzungsverzeichnis

Δn	Brechungsindexdifferenz
a.u.	Willkürliche Einheiten (arbitrary units)
DC	Dünnschichtchromatographie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
GPC	Gelpermeationschromatographie
IC	Interne Konversion (internal conversion)
IR	Infrarot
ISC	Interkombination (intersystem crossing)
k.A.	Keine Angabe
M_N	Zahlenmittel der Molmasse
M_W	Massenmittel der Molmasse
N-DPD	1,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadiin-3-on
PDI	Polydispersitätsindex
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure)
PETMP	Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat)
PNDME	(\pm)Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure- dimethylester
PNDPE	(\pm)Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure- diphenylester
ROMP	Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ring opening metathesis polymerisation)
TPA	Zwei-Photonen-Absorption (two-photon absorption)
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar (ultraviolet/visible)

Tabellenverzeichnis

3.1	Versuche zur Variation der Thiolkonzentration	19
3.2	Versuche zur Variation der Photoinitiatorkonzentration	21
4.1	Auflistung der verwendeten Chemikalien	47
4.2	Leistungsdichten verschiedener Filter und Distanzen für Newport 66990	49
4.3	Übersicht der Polymerisationsreaktionen	52
4.4	Vorversuche zur Vernetzung von PNDME	55
4.5	Übersicht über die durchgeführten Versuche zur TPA-Strukturierung	61

Abbildungsverzeichnis

2.1	Das elektromagnetische Spektrum	4
2.2	Vereinfachtes Jablonski-Diagramm	5
2.3	Mechanismus der Photoinitierung und Photosensibilisierung	7
2.4	Allgemeines Schema der photochemischen Vernetzung von Makromolekülen	7
2.5	Schematische Darstellung der Ein-Photonen-Absorption (links) und Zwei-Photonen-Absorption (rechts)	8
2.6	Mechanismus der ringöffnenden Metathese-Polymerisation am Beispiel von Norbornen	9
2.7	Ringöffnende Metathese-Polymerisation von Norbornen	10
2.8	Allgemeiner Mechanismus der Thiol-en Reaktion	10
2.9	Reaktionsmechanismus der Thiol-en Reaktion	11
2.10	Reaktionsmechanismus der Photo-Fries Umlagerung an aromatischen Estern	12
3.1	Zur Synthese von PNDME verwendete Katalysatoren	14
3.2	Polymerisation von PNDME	15
3.3	Verwendete Komponenten zur Vernetzung von PNDME	16
3.4	Absorptionsspektrum von Lucirin TPO-L	16
3.5	Schematische Darstellung der Vernetzung von PNDME	17
3.6	IR-Spektren von reaktionsfähigen PNDME-Schichten vor (schwarze Linie) und nach der Belichtung (rote Linie) ($E=81 \text{ J/cm}^2$)	18
3.7	Intensitätsverteilung des Versuchsaufbaus (schwarze Linie) und UV/VIS-Spektrum des Photoinitiators Lucirin TPO-L (rote Linie)	19
3.8	Vernetzungskurven für PNDME-Schichten mit variierender Thiolkonzentration	20
3.9	Vernetzungskurven für PNDME-Schichten mit variierender Photoinitiatorkonzentration	21

3.10 Vernetzungskurven für Schichten aus PNDME mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden	22
3.11 IR-Spektren von reaktionsfähigen PNDME Schichten vor (schwarze Linie) und nach der Belichtung (rote Linie) ($E=81 \text{ J/cm}^2$)	24
3.12 Reaktionskinetik der Thiol-en Reaktion von PNDME	25
3.13 Vernetzte PNDME-Strukturen im Phasenkontrast	26
3.14 Vernetzte PNDME-Strukturen im Phasenkontrast	26
3.15 Vernetzte PNDME Strukturen auf Polyanilin-Zwischenschichten	28
3.16 Vernetzte PNDME Strukturen auf PEDOT:PSS-Zwischenschichten	29
3.17 Vernetzte PNDME Strukturen auf Chrom-Zwischenschichten	29
3.18 Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 10 Gew.% Lucirin TPO-L nach der Entwicklung in CH_2Cl_2	31
3.19 Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 0,025 Gew.% N-DPD nach der Entwicklung in CH_2Cl_2	32
3.20 Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 5 Gew.% N-DPD nach der Entwicklung in CH_2Cl_2	32
3.21 Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 0,1 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast	33
3.22 Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast	34
3.23 Mäanderstrukturen durch TPA-Strukturierung mit 5 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast	34
3.24 Dreidimensionale Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD im Phasenkontrast	35
3.25 REM-Mikrograph dreidimensionaler Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD	36
3.26 REM-Mikrograph dreidimensionaler Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD	37
3.27 REM-Mikrograph dreidimensionaler Objekte durch TPA-Strukturierung mit 1 Gew.% N-DPD unter einem Betrachtungswinkel von 30°	37
3.28 Brechungsindex von PNDME vor (schwarz) und nach (rot) Belichtung ($E=81 \text{ J/cm}^2$)	38

3.29	Lichtwellenleiter in PNDME-Schichten, hergestellt mittels TPA-Strukturierung . . .	38
3.30	Lichtwellenleiter in PNDME-Schichten in verschiedenen Tiefen (A:40 μm , B:80 μm , C:120 μm , D:130 μm)	39
3.31	Synthese von Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester (PNDPE)	40
3.32	Verwendeter Photoinitiator für die Vernetzung von PNDPE	41
3.33	Intensitätsspektrum des Versuchsaufbaus zur Vernetzung von PNDPE (schwarze Linie) und UV/VIS-Spektrum der Filter-Deckplättchen (rote Linie)	42
3.34	Absorptionsspektrum des Photoinitiators Irgacure 369	42
3.35	Vernetzungskurve für PNDPE-Schichten	43
3.36	Allgemeiner Mechanismus der Photo-Fries Reaktion bei der Belichtung von PNDPE	44
3.37	IR-Spektren von PNDPE vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) der Belichtung ($\lambda=254\text{ nm}$, $E=1,35\text{ J/cm}^2$)	44
3.38	Kinetischer Verlauf der Photo-Fries Reaktion bei der Belichtung von PNDPE ($\lambda=254\text{ nm}$, $P=0,176\text{ mW/cm}^2$)	45
3.39	Allgemeiner Mechanismus der Modifizierung von PNDPE mit Benzoylchlorid . . .	45
3.40	IR-Spektren von PNDPE vor (blaue Linie) und nach (rote Linie) der Modifikation mit Benzoylchlorid	46
4.1	Synthese des Grubbs Katalysators 3. Generation	51
4.2	Synthese von Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethyl- ester) (PNDME)	52
4.3	Synthese von Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäurediphenylester (PNDPE)	53
4.4	Photoinitiator und Thiol zur Vernetzung von PNDME mittels Thiol-en Reaktion . .	55
4.5	Intensitätsverteilung der Hg-Mitteldruckdampflampe Newport 66990 mit Filter von 350 bis 450 nm und 30 cm Distanz zum Substrat	56
4.6	Intensitätsverteilung der Hg-Mitteldruckdampflampe Newport 66990 mit Spiegel- filter	57
4.7	Photoinitiator und Thiol zur Vernetzung von PNDPE mittels Thiol-en Reaktion . .	58
4.8	Intensitätsverteilung der UV-Belichtungsanlage Light Hammer 6	59

4.9	Verwendete Photoinitiatoren für TPA-Strukturierungen	60
5.1	Vernetzte Strukturen im Phasenkontrast	62
5.2	Dreidimensionale Strukturen, hergestellt mittels TPA-Strukturierung	63

Literaturverzeichnis

- [1] STEINHÄUSLER, T. ; STELZER, F. ; ZENKL, E.: Optically active polymers via ring-opening metathesis polymerizations. In: *Polymer* 35 (1994), S. 616–621
- [2] LIAW, D.J. ; TSAI, J.S. ; WU, P.L.: Polynorbornene with cross-linkable side chains via ring-opening metathesis polymerization. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 6925–6929
- [3] LIAW, D.J. ; WANG, K.L. ; LEE, K.R et al.: Ring-opening metathesis polymerization of new norbornene-based monomers containing various chromophores. In: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 45 (2007), S. 3022–3031
- [4] KATSUMATA, T. ; SHIOTSUKI, M. ; SANDA, F. et al.: Synthesis and properties of polynorbornenes bearing oligomeric siloxane pendant groups. In: *Polymer* 50 (2009), S. 1389–1394
- [5] VARGAS, J. ; SANTIAGO, A.A. ; TLENKOPATCHEV, M.A.: Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups. In: *Macromolecules* 40 (2007), S. 563–570
- [6] LEITGEB, A. ; WAPPEL, J. ; SLUGOVIC, C.: The ROMP toolbox upgraded. In: *Polymer* 51 (2010), S. 2927–2946
- [7] BIELAWSKI, C.W. ; GRUBBS, R.H.: Living ring-opening metathesis polymerization. In: *Progress in Polymer Science* 32 (2007), S. 1–29
- [8] BOYD, T.J. ; SCHROCK, R.R.: Sulfonation and epoxidation of substituted polynorbornenes and construction of light-emitting devices. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 6608–6618
- [9] BERRON, B.J. ; PAYNE, P.A. ; JENNINGS, G.K.: Sulfonation of surface-initiated polynorbornene films. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008), S. 7707–7714

- [10] PLANCHE, J.P. ; REVILLON, A. ; GUYOT, A.: Chemical modification of polynorbornene. II. Extended sulfonation processes. In: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 47 (2008), S. 7707–7714
- [11] ENHOLM, E. ; JOSHI, A. ; WRIGHT, D.L.: Photocurable hard and porous biomaterials from ROMP precursors cross-linked with diyl radicals. In: *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 15 (2005), S. 5262–5265
- [12] GRUBBS, R.H. ; WOODSON, S.S.: ROMP polymerization in the presence of peroxide cross-linking agents to form high-density crosslinked polycycloolefins. In: *US 5728785* (1998)
- [13] RUPP, B. ; BAUER, T. ; SLUGOVIC, C.: Thiol-ene reaction as tool for crosslinking of polynorbornene micelles in the nanoscale. In: *Proceedings of SPIE* 7393 (2009), S. 73930Y/1–73930Y/9
- [14] SUN, H. ; KAWATA, S.: Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 1411–1413
- [15] SUN, H. ; KAWATA, S.: Two-photon photopolymerization and 3d lithographic microfabrication. In: *Advances in Polymer Science* 170 (2004), S. 169–273
- [16] LUO, L. ; LI, C. ; WANG, S.: Optical microstructures fabricated by femtosecond laser two-photon polymerization. In: *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 3 (2001), S. 489–492
- [17] INFUEHR, R. ; PUCHER, N. ; HELLER, C.: Functional polymers by two-photon 3d lithography. In: *Applied Surface Science* 254 (2007), S. 836–840
- [18] SHIONO, T. ; ITOH, T. ; NISHINO, S.: Two-photon absorption recording in photochromic diarylethenes using laser diode for three-dimensional optical memory. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005), S. 3559–3563
- [19] HÖFLER, T. ; GRIESSER, T. ; GSTREIN, X. et al.: UV reactive polymers for refractive index modulation based on the photo-fries rearrangement. In: *Polymer* 48 (2007), S. 1930–1939

- [20] DASCHIEL, U. ; FÜHRER, R. ; BAUER, T. et al.: Index patterning of photoreactive polymers. In: *Proceedings of SPIE* 7413 (2009), S. 47130V
- [21] GRIESSER, T. ; WOLFBERGER, A. ; EDLER, M. et al.: UV-induced refractive index modulation of photoreactive polymers bearing N-acylcarbazole groups. In: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 48 (2010), S. 3507–3514
- [22] KÖPPLMAYR, T. ; CARDINALE, M. ; JAKOPIC, G. et al.: Photosensitive polymers bearing fully aromatic esters for multilayer data storage devices. In: *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), S. 2965–2973
- [23] GRIESSER, T. ; HÖFLER, T. ; TEMMEL, S. et al.: Photolithographic patterning of polymer surfaces using the photo-fries rearrangement: Selective postexposure reactions. In: *Chemistry of Materials* 19 (2007), S. 3011–3017
- [24] TURRO, N.J.: *Modern Molecular Photochemistry*. Mill Valley, California : University Science Books, 1991
- [25] WÖHRLE, D. ; TAUSCH, M.W. ; STOHRER, W-D.: *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998
- [26] LATSCHA, H.P. ; KAZMAIER, U. ; KLEIN, H.A.: *Organische Chemie*. Springer Verlag, 2008
- [27] FOUASSIER, J.P.: *Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: Fundamentals and applications*. Hanser/Gardner, 1995
- [28] MENZEL, R.: *Photonics: Linear and nonlinear interactions of laser light and matter*. Heidelberg : Springer Verlag, 2001
- [29] KAISER, W. ; GARRETT, C.G.: Two-Photon excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. In: *Physical Review Letters* 7 (1961), S. 229–232
- [30] GÖPPERT-MAYER, M.: Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. In: *Annalen der Physik* 401 (1931), S. 265–384
- [31] GRUBBS, R.H.: *Handbook of Metathesis*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003

- [32] HERISSON, J.L. ; CHAUVIN, Y.: Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins. In: *Makromolekulare Chemie* 141 (1971), S. 161–176
- [33] HOYLE, C.E. ; LEE, T.Y. ; ROPER, T.: Thiol-enes: Chemistry of the past with promises for the future. In: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004), S. 5301–5338
- [34] CARLSON, D.D. ; KNIGHT, A.R.: Reactions of thiyl radicals. XI. Thiol-disulfide photolyses in the liquid phase. In: *Canadian Journal of Chemistry* 51 (1973), S. 1410–1415
- [35] MEISSNER, M. ; THOMPSON, H.W.: Photolysis of mercaptans. In: *Transactions of the Faraday Society* 34 (1938), S. 1238–1239
- [36] GUSH, D.P. ; KETLEY, A.D.: Thiol/acrylate hybrid systems. In: *Modern Paint and Coatings* 68 (1978)
- [37] CRAMER, N.B. ; SCOTT, J.P. ; BOWMAN, C.N.: Photopolymerizations of thiol-ene polymers without photoinitiators. In: *Macromolecules* 35 (2002), S. 5361–5365
- [38] DONDONI, A.: The emergence of thiol-ene coupling as a click process for materials and bioorganic chemistry. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 47 (2008), S. 8995–8997
- [39] FRIES, K. ; FINCK, G.: In: *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 41 (1908), 4271–4284 S.
- [40] ANDERSON, J. C. ; REESE, C. B.: Photo-induced Fries rearrangements. In: *Proceedings of the Chemical Society* (1960), S. 217
- [41] KOBASA, H.: Rearrangement of aromatic esters by ultraviolet radiation. In: *Journal of Organic Chemistry* 27 (1965), S. 2293
- [42] FINNEGAN, R.A. ; MATTICE, J.J.: Photochemical studies. II. Photorearrangement of aryl esters. In: *Tetrahedron* 21 (1962), S. 1015–1026
- [43] LOCHBRUNNER, S. ; ZISSLER, M.: Realtime observation of the photo-Fries rearrangement. In: *Journal of Physical Chemistry* 120 (2004), S. 11634–11639

- [44] JOSCHEK, H.I. ; MILLER, S.I.: Photocleavage of phenoxyphenols and bromophenols. In: *Journal of the American Chemical Society* 88 (1966), S. 3269
- [45] B., Rupp: *Photochemical Crosslinking for Tailoring Properties of Polymers*. Technische Universität Graz : Dissertation, 2010
- [46] MENDONCA, C.R. ; CORREA, D.S. ; BALDACCHINI, T. et al.: Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 90 (2008), S. 633–636
- [47] HELLER, C. ; PUCHER, N. ; SEIDL, B.: One- and two-photon activity of cross-conjugated photoinitiators with bathochromic shift. In: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 45 (2007), S. 3280–3291