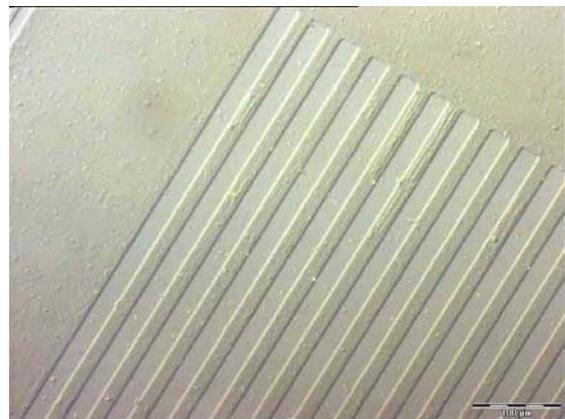




# **Polymerdünnfilme als Template für die Darstellung anorganischer Nanopartikel**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat  
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

eingereicht an der  
Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Ulm

vorgelegt von  
Sabine Letsche  
aus Reutlingen

2012



Amtierender Dekan: Prof. Dr. Joachim Ankerhold

Erstgutachter: Prof. Dr. Dirk Volkmer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Boris Mizaikoff

Tag der Prüfung: 09.10.2012



*Für meine Familie*



Ein Teil dieser Arbeit („Charakterisierung der Polymerdünnfilme mittels Mach-Zehnder-Interferometrie“) wurde bereits veröffentlicht:  
*Thin Solid Films* **2011**, 519, 8100-8108.



<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Nanokomposite.....	1
1.2	Polymerdünnfilme .....	2
1.3	Metallsulfide.....	7
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>MIKROSTRUKTURIERTE POLYMERDÜNNFILME .....</b>	<b>11</b>
3.1	Syntheseschritte zur Darstellung mikrostrukturierter Polymerdünnfilme	11
3.2	UV-Photolithografie.....	12
3.3	Optimierung der Belichtung .....	13
3.3.1	Belichtungsquelle.....	13
3.3.2	Fotomasken .....	15
3.3.3	Aufbau der Belichtungsapparatur .....	19
3.4	Optimierung der Polymerisation .....	22
3.4.1	Polymerisation im Ultraschallbad.....	24
3.4.2	Modifizierung der Polymerisationsschritte .....	24
3.4.3	Polymerisationsergebnisse.....	25
3.4.4	Reaktionsbehälter für das Beschichten und Polymerisieren der Substrate .....	26
3.5	Alternative Strukturierungsmethoden .....	29
3.5.1	Direkte Strukturierung mittels Elektronenstrahlithografie.....	29
3.5.2	Direkte Strukturierung mittels fokussiertem Ionenstrahl.....	31
3.6	Lackauftrag von Polymethacrylsäure mit anschließender UV-Belichtung und Entwicklung.....	42
3.7	Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Polymerbürsten.....	46
3.8	Charakterisierung der Polymerdünnfilme mittels Mach-Zehnder-Interferometrie .....	51
3.8.1	Methoden für 3D-Oberflächencharakterisierung .....	51
3.8.2	Vergleichsmessungen mit etablierten Methoden.....	55
3.8.3	Mach-Zehnder-Interferenzmikroskopie.....	58
3.8.4	Ergebnisse der MZI-Untersuchungen.....	63

<b>4</b>	<b>POLYMERBÜRSTEN ALS TEMPLATE .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1</b>	<b>Mineralisation mit Calciumcarbonat .....</b>	<b>69</b>
4.1.1	Mineralisationsexperimente mit 10 mM CaCl <sub>2</sub> - und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung.....	70
4.1.2	Mineralisationsexperimente mit 8 mM CaCl <sub>2</sub> - und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung.....	74
4.1.3	Mineralisationsexperimente mit niedrigen CaCl <sub>2</sub> - und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Konzentrationen .....	76
4.1.4	Mineralisationsexperimente mit hohen CaCl <sub>2</sub> - und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Konzentrationen .....	76
4.1.5	Mineralisationsexperimente mit Referenzproben .....	77
4.1.6	Mineralisationsexperimente von Referenzproben mit NaHCO <sub>3</sub> .....	84
4.1.7	Mineralisationsexperimente mit CaCl <sub>2</sub> - und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung von PMAA-Proben mit erniedrigter Ppropfdichte.....	85
4.1.8	Mineralisationsexperimente mit CaCl <sub>2</sub> - und (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung .....	88
4.1.9	Mineralisationsexperimente mit CaCl <sub>2</sub> - und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung bei pH = 10 .....	90
4.1.10	Mineralisationsexperimente unter Verwendung von Polyacrylsäure.....	92
<b>4.2</b>	<b>Cadmiumsulfid-Nanopartikel in Poly(methacrylsäure)-Dünnsfilmen .....</b>	<b>95</b>
4.2.1	Röntgenbeugungs- und Ramanspektroskopie-Untersuchungen .....	98
4.2.2	Energiedispersive Röntgenspektrometrie-Untersuchungen .....	98
4.2.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Untersuchungen .....	99
4.2.4	Schichtdickenbestimmung und Eindringtiefe CdS-imprägnierter PMAA-Dünnsfilme .	100
4.2.5	Photolumineszenz-Untersuchungen.....	105
4.2.6	Hochauflösende transmissionselektronische Mikroskop-Untersuchungen .....	107
4.2.7	Fluoreszenz-Untersuchungen.....	109
<b>4.3</b>	<b>Zinksulfid-Nanopartikel in PMAA-Dünnsfilmen .....</b>	<b>110</b>
4.3.1	EDX-Untersuchungen .....	112
4.3.2	XPS-Untersuchungen .....	113
4.3.3	HRTEM-Untersuchungen .....	115
<b>4.4</b>	<b>Cu-dotierte ZnS-Nanopartikel in PMAA-Dünnsfilmen .....</b>	<b>116</b>
4.4.1	EDX-Untersuchungen an Cu-dotierten PMAA/ZnS-Proben .....	118
4.4.2	Fluoreszenz-Untersuchungen an nicht dotierten PMAA/ZnS-Proben bzw. Cu-dotierten PMAA/ZnS-Proben .....	118
<b>4.5</b>	<b>Andere Metallsulfid- und Metalloxid-Nanopartikel .....</b>	<b>120</b>
4.5.1	Bleisulfid.....	120
4.5.2	Cobaltsulfid .....	126
4.5.3	Kupfersulfid .....	132
4.5.4	Eisensulfid.....	135
4.5.5	Eisenoxid .....	138
4.5.6	Zinnsulfid.....	142
4.5.7	Titandioxid.....	147
4.5.8	Zinkoxid.....	155
<b>5</b>	<b>ANMERKUNGEN ZUR CHARAKTERISIERUNG .....</b>	<b>161</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>165</b>

<b>7</b>	<b>ANALYSEMETHODEN .....</b>	<b>171</b>
7.1	Rasterkraftmikroskopie .....	171
7.2	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	172
7.3	Transmissionselektronenmikroskopie .....	173
7.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	174
<b>8</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>175</b>
8.1	Charakterisierung.....	175
8.2	Chemikalien .....	179
8.3	Materialien.....	180
8.4	Synthesevorschriften .....	181
8.4.1	Darstellung von 2-Bromo- <i>N</i> -(3-(trimethoxysilyl)propyl)-2-methylpropanamid (1).....	181
8.4.2	Darstellung von <i>N</i> -(3-(trimethoxysilyl)propyl)pivalamid (2).....	182
8.4.3	Reinigung der Deckgläser .....	182
8.4.4	Reinigung der AZO- und ITO-Substrate .....	183
8.4.5	Beschichtung der gereinigten Deckgläser mit Initiator .....	183
8.4.6	Belichtung der mit Initiatormolekülen beschichteten Gläser.....	183
8.4.7	Allgemeines Verfahren für die ATRP mit Natriummethacrylat .....	184
8.4.8	Beschichtung mit Cadmiumsulfid.....	184
8.4.9	Beschichtung mit Zinksulfid .....	184
8.4.10	Beschichtung mit Kupfer dotiertem Zinksulfid .....	184
8.4.11	Beschichtung mit Bleisulfid .....	185
8.4.12	Beschichtung mit Cobaltsulfid.....	185
8.4.13	Beschichtung mit Kupfersulfid .....	185
8.4.14	Beschichtung mit Eisensulfid .....	185
8.4.15	Beschichtung mit Eisenoxid.....	185
8.4.16	Beschichtung mit Zinnsulfid .....	185
8.4.17	Beschichtung mit Titandioxid .....	186
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>187</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>A1</b>

Danksagung  
Erklärung



## Abkürzungsverzeichnis

ACC	amorphes Calciumcarbonat
AFM	Rasterkraftmikroskopie/Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscopy)
ATRP	Atomübergangsradikalpolymerisation (engl.: atom transfer radical polymerization)
AZO	Aluminium-Zinn-Oxid
CLSM	konfokale Laser-Raster-Mikroskopie (engl.: confocal laser scanning microscopy)
DIC	differentieller Interferenzkontrast (engl.: differential interference contrast)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DUV	Tiefer UV-Bereich bzw. tiefes UV-Licht (engl.: deep ultraviolet light)
EDX	energiedispersive Röntgenspektrometrie (engl.: energy-dispersive X-ray spectroscopy)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: high resolution transmission electron microscopy) bzw. Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop
IPA	Isopropanol
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl.: indium tin oxide)
LED	Leuchtdiode (engl.: light emitting diode)
LFRP	kontrollierte freie radikalische Polymerisation (engl.: living free radical polymerization)
MIBK	Methylisobutylketon
MZI	Mach-Zehnder-Interferometrie
$n_D$	Brechungsindex
NMP	Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (engl.: nitroxide-mediated radical polymerisation)
NSOM/SNOM	optische Rasternahfeldmikroskopie (engl.: near-field scanning optical microscopy)
OPD	optischer Gangunterschied (engl.: optical path difference)
PAA	Polyacrylsäure (engl.: polyacrylic acid)
PBS	phosphatgepufferter Salzlösung (engl.: phosphate buffered saline)
PMAA	Polymethacrylsäure (engl.: poly(methacrylic acid))
PMMA	Polymethylmethacrylat (engl.: poly(methyl methacrylic acid))
RAFT	umkehrbare Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (engl.: reversible addition-fragmentation chain transfer)
REM/SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy)
ROMP	ringöffnende Metathesepolymerisation (engl.: Ring-Opening Metathesis Polymerization)
SAM	selbstorganisierende Monoschicht (engl.: self-assembled monolayer)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TiP	Tetraisopropylorthotitanat

## Abkürzungsverzeichnis

---

WLP	Weißlichtprofilometrie (engl.: white light profilometry)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraction)
XRR	Röntgenreflektometrie-Messungen (engl.: X-ray reflection)

# 1 Einleitung

## 1.1 Nanokomposite

Nanokomposite standen in den letzten Jahrzehnten im Fokus der Wissenschaft und Forschung.<sup>1</sup> Aufgrund ihrer elektrischen, optischen, magnetischen, optoelektronischen und verbesserten mechanischen Eigenschaften haben Polymer/Nanopartikel-Verbundwerkstoffe viel Aufmerksamkeit erregt.<sup>2,3</sup>

Komposite bestehen aus zwei oder mehr verbundenen Komponenten. Dabei hat wenigstens eine der Komponenten nanoskaligen Abmessungen. Meist bestehen Komposite aus Polymeren und Metall- oder Halbleiterpartikeln mit durchschnittlichen Durchmessern unterhalb von 100 nm.<sup>3</sup> Diese Verbundwerkstoffe besitzen andere, meist bedeutend verbesserte Werkstoffeigenschaften als seine einzelnen Komponenten, wodurch völlig neuartige funktionelle Materialien generiert werden können.

Dies ist besonders bei biologischen Kompositen wie Knochen, Zähnen oder Muscheln zu beobachten. Diese Komposite bestehen aus einer Polymermatrix, in der sich eine nanoskalige anorganische Phase bildet, die das System verstärkt.<sup>4</sup>

Die Muschelschale besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat und sauren Biomakromolekülen, die für die gezielte Mineralisation des Calciumcarbonats eine bedeutende Rolle spielen.<sup>5</sup> Zudem hat sie ungewöhnliche mechanische Eigenschaften: Während Calciumcarbonat an sich z. B. in Kreide oder Marmor sehr hart und brüchig ist, entsteht durch seine Einarbeitung in eine Polymermatrix ein stabiles und zähes Material (Perlmutter). Viele weitere Beispiele aus der Natur haben Chemiker und Materialwissenschaftler dazu inspiriert, weitere Ansätze zur Darstellung von hoch entwickelten Werkstoffen (advanced materials) zu untersuchen.

Um mit dieser Idee die Eigenschaften synthetischer Systeme zu verändern und zu verbessern, können anorganische (Nano-)Partikel in diese eingelagert werden. Solche Nanopartikel/Polymer-Kompositdünnfilme können mit verschiedenen Verfahren hergestellt werden, z. B. mit der Langmuir-Blodgett-,<sup>6</sup> layer-by-layer assembly-

Methode,<sup>7</sup> durch chemische Abscheidung<sup>8</sup> oder Aufschleudern (spin-coating).<sup>9</sup> Allerdings stellen diese Methoden den Anwender vor einige Herausforderungen, u. a. im Hinblick auf die Stabilität der Kompositfilme sowie die hohe Dichte und die optimale Menge der Halbmetall-Nanopartikel im Dünnsfilm, die für die meisten Anwendungen benötigt werden.

Um die gewünschten Eigenschaften des Materials zu bekommen, ist es unerlässlich, eine homogene Verteilung der Partikel in der Polymermatrix zu gewährleisten. Einer der entscheidenden Punkte bei der Herstellung von Nanokompositen ist daher die Kontrollierbarkeit der Nanopartikelverteilung in der Polymermatrix und der Partikelgrößenverteilung, denn Nanopartikel tendieren stark zur Bildung von Agglomeraten. Dazu gibt es bislang zwei Methoden: zum einen die *in situ*-Synthese der Nanopartikel in einer Polymermatrix<sup>10,11</sup> bzw. *in situ*-Polymerisation einer organischen Matrix um die anorganischen Nanopartikel,<sup>12</sup> und zum anderen die Aufnahme von *ex situ*-synthetisierten Nanopartikeln in vorgefertigten organischen Polymeren unter Verwendung eines Lösemittels.<sup>13</sup>

Bei Verwendung eines Substrats (z. B. Glas, Siliziumwafer) wird das Polymer meist durch Aufschleudern aufgebracht. Die Höheneinstellung der Polymerschicht ist hierbei jedoch nicht gut kontrollierbar. Anschließend erfolgt die Strukturierung des Materials, z. B. mittels Photo- oder Elektronenstrahlithografie, wobei die belichteten Stellen des Polymers zerstört werden. Die Imprägnierung mit anorganischen Nanopartikeln erfolgt entweder im Anschluss daran, oder die Partikel werden bereits dem gelösten Polymer beigemischt.

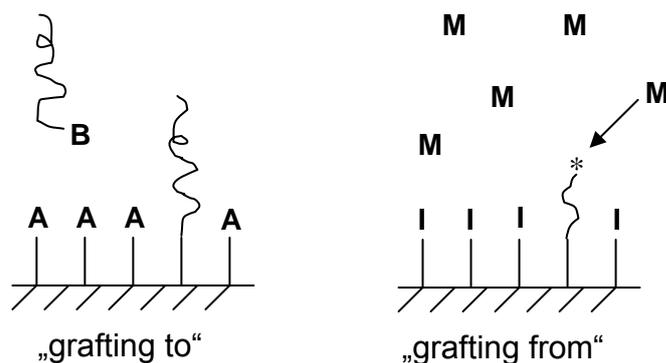
## 1.2 Polymerdünnsfilme

Die Modifizierung von Oberflächen unter Verwendung von dünnen Polymerfilmen steht seit Jahrzehnten im Interesse von Forschung und Industrie. Sie spielt eine wesentliche Rolle in der Bestimmung der Zusammensetzung sowie dem Verhalten der Oberflächen und beeinflusst direkt die Anwendung dieser Kompositsysteme.

Im letzten Jahrzehnt hat die Forschung auf dem Gebiet der Polymerbürsten ein erhebliches Interesse auf sich gezogen. Besonders Polymerbürstenfilme fanden in der Mikroelektronik<sup>14</sup> und Biotechnologie – dazu gehören Anti-Biofouling Beschichtungen,<sup>15</sup> Biosensoren, medizinische Implantate sowie Template für Tissue Engineering und biomedizinische Materialien<sup>15,16,17</sup> – Anwendung.

Polymerbürsten sind Polymerketten, die mit einem Ende an einer Oberfläche oder Grenzfläche gebunden sind. Bei hoher Pfropfdichte werden die Polymerketten gezwungen, sich wie die Haare einer Bürste in eine Richtung aufzustellen, um eine Überlappung zu vermeiden.<sup>18</sup> Bei niedriger Pfropfdichte können die oberflächen-gebundenen Polymerketten andere Konformationen einnehmen, die als „mushroom“ (pilzähnlich) oder „pancake“ (pfannkuchenähnlich) bezeichnet werden.

Die Herstellung der kovalenten Bindung der Polymerbürsten, die mit einer Seite an das Substrat erfolgt, geschieht entweder über die „grafting to“- oder über die „grafting from“-Variante. Bei der „grafting to“-Methode reagieren vorgebildete Polymere, die eine passende Endfunktionalität besitzen, mit reaktiven Stellen der Substratoberfläche (Abbildung 1, links). Aufgrund der im Laufe der Beschichtung ansteigenden sterischen Hinderung, bei der die aufgepropften Polymerketten die Anlagerung weiterer Polymerketten erschweren, werden hierbei Polymerbürsten mit niedriger Pfropfdichte und relativ niedriger Dicke gebildet.<sup>19</sup> Dagegen entsteht bei der „grafting from“-Variante der Polymerbürstenfilm *in situ* durch Polymerisation an passenden an der Oberfläche haftende Initiatoren. Dabei bilden in der Regel die Initiator-moleküle, die die gewünschten initialisierenden Funktionen besitzen, eine selbstorganisierende Monoschicht (engl.: self-assembled monolayer, SAM). Aufgrund ihrer geringen Größe können mit dieser Methode ohne Schwierigkeiten hohe Pfropfdichten erreicht werden. Da die Bürstenlänge direkt proportional zum Molekulargewicht der Polymere ist, führt die Kontrolle der Polymerisation zu einheitlichen und einstellbaren Bürstendicken.



**Abbildung 1:** Darstellung der Polymerbürsten mittels der „grafting to“- und „grafting from“-Methode (A = Ankergruppe; B = Polymerkette; I = Initiator; M = Monomer).

Besondere Aufmerksamkeit haben mikrostrukturierte Polymerfilme erlangt, da sie nützliche Werkzeuge für die Kontrolle und Beschränkung der Zelladhäsion auf festen

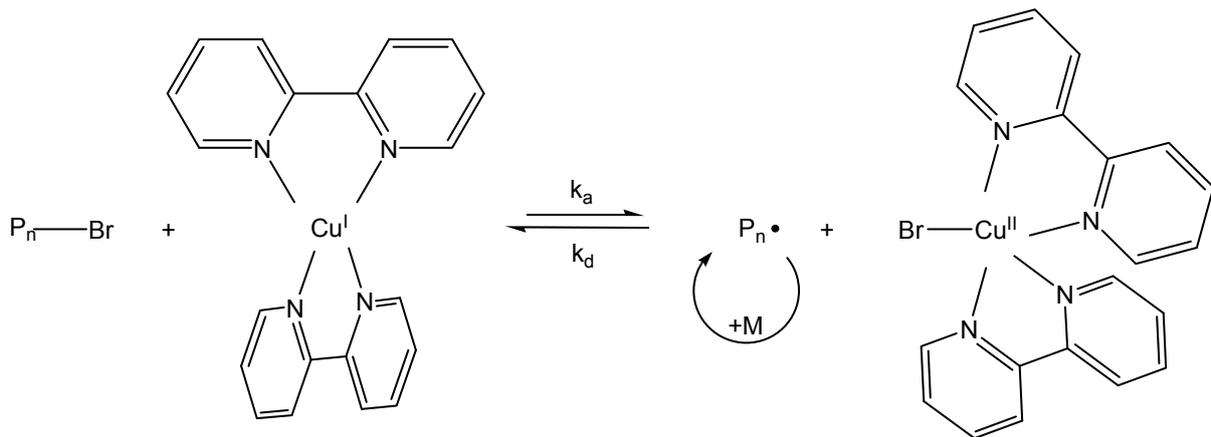
Oberflächen,<sup>20</sup> für die lokale Fixierung von Proteinen<sup>21</sup> oder für die geometrisch gezielte Einlagerung von anorganischen Materialien<sup>22,23</sup> darstellen.

Neben mehreren anderen Methoden (Mikro-Kontakt-Stempeln,<sup>24</sup> Elektronenstrahl-,<sup>25</sup> Laserinterferenz-<sup>26</sup> und Nanoprägelithografie<sup>27</sup>) bietet die Photolithografie einen einfachen Weg für die Synthese mikrostrukturierter Polymerbürsten. Die gewünschte Oberflächentopografie der Polymerbürstendünnschichten kann mittels Projizieren von UV-Licht durch eine Fotomaske auf eine Monolage eines fotolabilen Polymerisationsinitiators, der an der Substratoberfläche verankert ist, gezielt kontrolliert werden. Die Deaktivierung des Polymerinitiators erfolgt nur auf den belichteten Bereichen. Die anschließende Polymerisation, die zur Ausbildung der Polymerbürsten führt, erfolgt ausschließlich an den nicht belichteten Stellen. Für die Polymerisation kann eine große Anzahl an chemisch unterschiedlichen Monomeren und Reaktionsmechanismen verwendet werden, z. B. die kationische, anionische<sup>28,29,30</sup> und ring-öffnende Polymerisation<sup>31</sup> sowie ringöffnende Metathesepolymerisation (Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP),<sup>32</sup> Übergangsradiikalpolymerisation (atom transfer radical polymerization, ATRP),<sup>33,34</sup> Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (nitroxide-mediate radical polymerisation, NMP)<sup>35</sup> und umkehrbare Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT).<sup>36,37</sup>

Polyelektrolyte, wasserlösliche Polymere mit ionischen dissoziierbaren Gruppen, die Bestandteil der Polymerkette sein können, können leicht in einem Ein-Schritt-Prozess mittels ATRP hergestellt werden. Die Gestalt dieser polyelektrolytischen Polymerbürsten ist von mehreren Faktoren, wie Feuchtigkeit, Salzlösungskonzentration oder lokalem pH-Wert, abhängig. So können die Bürsten anschwellen oder zusammenschrumpfen.<sup>38</sup> Zusätzlich hängen die Qualität und die Höhe der Polymerbürsten von den verschiedenen Polymerisationsfaktoren (Belichtungsintensität, Reinheit der Monomercharge, Polymerisationszeit, etc.) ab. Die Bürstendicke reicht typischerweise von mehreren Nanometern (kollabierter Bürstenzustand, häufig beobachtet nach längerem Trocknen an Luft) bis hin zu einigen Mikrometern (geschwollener Zustand, im Allgemeinen beobachtet an Filmen in wässrigen Lösungen).<sup>39</sup>

Die am häufigsten verwendete Polymerisationsmethode ist die ATRP (Übergangsradiikalpolymerisation). Der Name stammt vom Übergangsschritt, der als Schlüsselreaktion für das gleichmäßige Aufwachsen der Polymerketten verantwortlich ist.<sup>33</sup> Die

ATRP ist eine einfache, kostengünstige und weit verbreitete Form der „Living-Polymerization“ (LFRP) für eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Durch Zugabe eines Übergangsmetallions (z. B.  $\text{Cu}^+$ ) und eines Komplexbildners wie 2,2'-Bipyridin wird ein Metallkomplex gebildet, der in Kombination mit einem Atomtransferprozess mit einem Organohalogenid die Konzentration freier Radikale soweit erniedrigt, dass Kettenabbruchreaktionen (Disproportionierung oder Rekombination) weitestgehend unterdrückt werden. Dadurch können eindeutig definierte Hochmolekulargewichtspolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung synthetisiert werden.<sup>40</sup> Da ATRP ein katalytischer Prozess ist, hängt dieser nicht nur von den Radikalen (Monomeren am Ende der wachsenden Kette) und der ruhenden Spezies ab, sondern kann auch durch die Menge und Reaktivität des zugefügten Übergangsmetallkatalysators angepasst werden.<sup>33</sup> In Abbildung 2 ist ein allgemeines Schema für die ATRP (mit einem Cu(I)/bipy-Komplex) gezeigt, wobei  $\text{P}_n$  die Polymerkette, M das Monomer,  $k_a$  die Aktivierungs- und  $k_d$  die Deaktivierungsgeschwindigkeitskonstante ist.



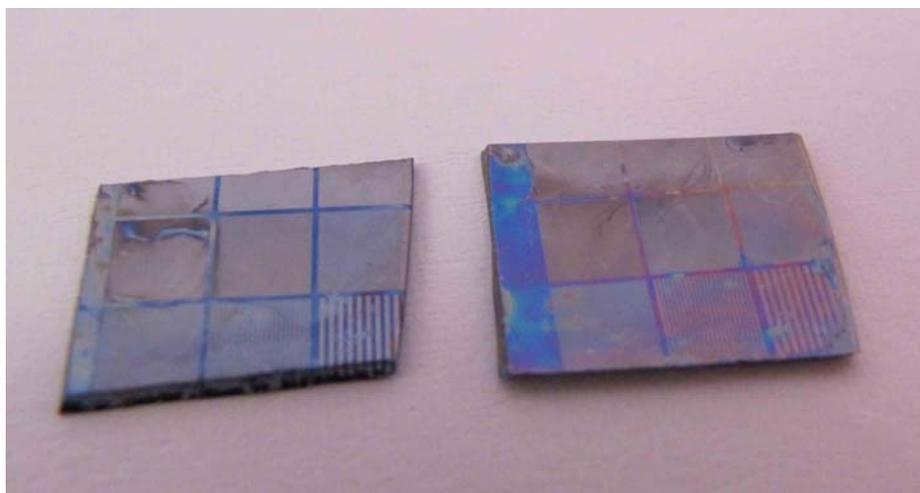
**Abbildung 2:** Allgemeines Schema für den ATRP-Mechanismus (Abbildung modifiziert aus Ref. [41]).

Typische Monomere für die ATRP sind (Meth)acrylate, (Meth)acrylamide, Styrole und Acrylnitrile, die Substituenten enthalten, welche das Propagationsradikal stabilisieren können.<sup>42,43</sup> Monomere wie die Methacrylsäure können nicht verwendet werden, da der ATRP-Katalysator die Säurefunktionalität vergiftet.<sup>33</sup> Dieser Effekt kann jedoch durch die Verwendung geladener Monomere z. B. Natriummethacrylat<sup>44</sup> oder durch geschützte Monomere wie *tert*-Butylacrylat,<sup>45</sup> welches anschließend sauer zur gewünschten Acrylsäurefunktionalität hydrolysiert werden kann, umgangen werden.

Als Initiatormoleküle werden typischerweise Alkylhalogenide (RX) verwendet. Deren Hauptaufgabe ist es, die Anzahl der wachsenden Polymerketten zu bestimmen. Um wohldefinierte Polymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung zu bekommen, sollte die Halogenidgruppe X schnell und gezielt zwischen der wachsenden Kette und dem Übergangsmetallkomplex wandern. Diese Molekulargewichtskontrolle ist für X = Cl, Br am besten. Aber auch Iod und einige Pseudohalogenide, besonders Thiocyanate und Thiocarbamate, wurden erfolgreich bei der Polymerisation von Acrylaten und Styrolen eingesetzt.<sup>46</sup>

Die wahrscheinlich wichtigste Komponente der ATRP ist der Katalysator. Er ist der Schlüssel zur ATRP, da er die Lage des Atomübergangsgleichgewichts und die Austauschdynamik zwischen der ruhenden und der aktiven Spezies bestimmt. Es gibt einige Voraussetzungen für einen effizienten Übergangsmetallkatalysator: Als Erstes muss das Metallzentrum mindestens zwei zugängliche Oxidationszustände haben. Zweitens sollte das Metallzentrum eine Bindungsaffinität zu Halogenid-Ionen haben. Drittens sollte der Koordinationsbereich um das Metall herum erweiterbar sein, um ein (Pseudo)Halogen gezielt aufzunehmen. Viertens muss der Ligand das Metall relativ stark komplexieren. Schließlich sollten die Lage und die Dynamik des ATRP-Gleichgewichts passend für das spezielle System sein.<sup>33</sup>

Die ATRP kann sowohl an ebenen Substraten wie Siliziumwafern,<sup>47</sup> Gold- und Glasoberflächen,<sup>48</sup> als auch an unebenen, wie z. B. anorganischen Partikeln/Kolloiden,<sup>49</sup> organischen Latices<sup>50</sup> und Dendrimeren<sup>51</sup> durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurden zur Darstellung von Polymerbürsten die folgenden ebenen Substrate verwendet: Siliziumwafer (Abbildung 3), Glas sowie leitfähige Indium-Zinn-Oxid- (ITO-) und Aluminium-Zink-Oxid- (AZO-) Substrate.



**Abbildung 3:** Strukturierte Polymerbürsten auf Siliziumwafern.

### 1.3 Metallsulfide

Durch Einschließen von Halbleiternanopartikeln in eine Polymer-, Glas- oder Keramikmatrix können viele interessante optische Eigenschaften,<sup>52</sup> einschließlich Absorption, Fluoreszenz und Lumineszenz, erzeugt werden. In diesen Systemen verbessern sehr kleine Partikelgrößen die optischen Eigenschaften, während die Matrixmaterialien der Stabilisierung der Partikelgröße dienen. Durch Einschließen von Halbleiternanopartikeln in eine Polymer-, Glas- oder Keramikmatrix können viele interessante Eigenschaften erzeugt werden.<sup>53</sup> Vorallem durch die größenabhängigen Nanopartikel zeigen sich unterschiedliche Effekte, wie z. B. die Änderung der Fluoreszenzemission oder die Einstellung magnetischer Eigenschaften. In diesen organisch-anorganischen Systeme verbessern kleinere Partikelgrößen oft die optischen Eigenschaften, während die Matrixmaterialien der Stabilisierung der Partikelgröße dienen.

Ein Review über die Synthesen und Anwendungen optischer Kompositmaterialien ist von Beecroft und Ober erschienen.<sup>54</sup>

Andere Anwendungen nanokompositischer Strukturen ergaben transparente Materialien mit ungewöhnlich hohen Brechungsindices,<sup>55,56,57,58</sup> magnetischen<sup>59,60</sup> und hervorragenden mechanischen Eigenschaften.

Metallchalcogene, besonders in eine Polymermatrix eingebettete Metallsulfide, stellen eine neue Klasse von Materialien dar. Durch die Kombination ihrer hohen optischen Transparenz im sichtbaren Bereich mit anderen physikalischen Eigenschaften wie Magnetismus, Lumineszenz und hohem Brechungsindex werden einzigartige funktionelle Materialien erhalten, die für eine Vielzahl von Anwendungen in verschiedensten technologischen Bereichen wie Beschichtungen, Optik, elektronische Schaltungen, Solarzellen, Mechanik und Fotoleitern nützlich sind.<sup>61</sup>

Zur ZnS-Gruppe, die oft als Gruppe der „II-VI-Verbindungen“ bezeichnet wird, gehören Oxide, Sulfide, Selenide und Telluride des Zinks und des Cadmiums.<sup>62</sup> Zinksulfid ist ein repräsentativer Vertreter dieser Gruppe, dessen Lumineszenzspektrum überwiegend im sichtbaren Bereich liegt, wodurch die große technische Bedeutung dieses Leuchtstoffmaterials bedingt ist. Das Zinksulfid selbst ist in kristalliner Form sowohl als Wurtzit als auch als Zinkblende lumineszenzfähig, jedoch nur bei Anwesenheit von Aktivatoren wie Cu, Ag, Mn, die als Leuchtzentren wirken. ZnS-

Phosphore, deren Leuchtfähigkeit durch Zn-Fehlstellen bestimmter Struktur möglich ist, werden als „aktivatorfrei“ bzw. „selbstaktiviert“ (self-activated) bezeichnet.

## 2 Zielsetzung

In der Natur sind saure Matrixmakromoleküle als Templat bei der Herstellung von differenziertem und gut definiertem calcifiziertem Gewebe wie Knochen oder Perlmutter beteiligt.<sup>63</sup> Aufgrund ihrer großen Anzahl saurer Gruppen können polyelektrolytische Polymerbürsten in ähnlicher Weise fungieren. In Kombination mit geeigneten anorganischen Precursoren sind sie interessante Systeme zur Untersuchung der Kristallisation und Morphologieentwicklung von biologischen Materialien wie Calciumcarbonat, Hydroxyapatit oder Kieselsäuren.<sup>44</sup> Neben dem wissenschaftlichen Interesse sind diese Systeme auch von großer technischer Bedeutung, da sie die Größe, Gestalt und Mikrostruktur synthetischer anorganischer Materialien beeinflussen und steuern, und so entscheidend zur Synthese neuer Materialien mit Anwendungen in Bereichen wie der optischen Informationsverarbeitung, Katalyse und regenerativen Medizin beitragen.<sup>64,65</sup>

Eine vielversprechende Methode zur Herstellung mikrostrukturierter Materialien beruht auf der Verwendung eines Templates, welches aus einer Polymerschicht, die auf einer selbstorganisierten Monoschicht von Initiator-molekülen aufgebaut ist, besteht. Dieses bildet eine für die Kristallisation geeignete zweidimensionale, räumlich begrenzte Umgebung.<sup>64</sup> Ein allgemeiner Trend geht zur Minimierung der Materialien. Dabei stehen besonders die Größen-Dicken-abhängigen Eigenschaften der Materialien im Vordergrund, da sie einen weiten Bereich an Anwendungen eröffnen. Die so erhaltenen funktionalen Dünnschichten zeigen im Gegensatz zum Bulkmaterial andere, oft einzigartige Eigenschaften. Die am häufigsten verwendete Synthesemethode für die Bildung dieser Komposite ist die einfache Mischung von Polymer und Nanopartikeln, die aber häufig zu Phasentrennung und zu Agglomeraten führt.<sup>66</sup> Durch Einführung verschiedener Precursorsalze in die geladenen Polymere ist es möglich, Nanopartikel durch in situ-Reduktion mit einem passenden Reagenz herzustellen z. B. Gold-,<sup>67</sup> Silber- und Palladiumnanopartikel.<sup>68</sup>

Der Prozess der Kristallisation in Dünnschichten ist jedoch noch größtenteils unverstanden. Bei der Kombination des organischen Dünnschichtfilms mit anorganischen Materialien werden verschiedene Phänomene beobachtet: Die Polymerdünnschichten dienen als Templatmatrizen, auf denen Kristallwachstum stattfindet, oder sie werden vom anorganischen Material infiltriert.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung mikrostrukturierter, polyelektrolytischer Polymerdünnschichten auf planaren, transparenten Substraten. Durch postsynthetische Behandlung mittels Nassimprägnieretechnik in wässrigen Lösungen sollen funktionelle anorganische Komponenten in die Dünnschichten eingelagert werden.

In dieser Arbeit sollen unter Verwendung photolithografischer Strukturierung Polymethylacrylsäure-Bürsten (PMAA-Bürsten) mittels oberflächeninitiiertem Atomtransfer-Radikalpolymerisation (SI-ATRP) dargestellt werden. Im Gegensatz zu anderen Polymerisationsmethoden können so Schichtdicke und chemische Zusammensetzung präzise kontrolliert werden. Durch einfaches Einlegen der mikrostrukturierten Polymerdünnschichtsubstrate in wässrige Salzlösungen werden anschließend anorganische Nanopartikel *in situ* in einer postsynthetischen Behandlung hergestellt. Dieses Verfahren spart, im Gegensatz zur Polymerisation in Gegenwart von Metall-Prekursoren, teure Additive.

Des Weiteren soll das Kristallisationsverhalten von verschiedenen Metallsalzen in Kombination mit PMAA-Bürsten untersucht werden. Dabei soll besonders erforscht werden, ob die Abscheidung von anorganischem Material selektiv auf oder neben dem Templat stattfindet. Theoretisch sollten die funktionellen Gruppen des Polymers die Bildung von Nanopartikeln in der Templatmatrix begünstigen.

Wichtige Nanopartikel sind z. B. CdS, ZnS, die aufgrund ihrer bedeutenden lumineszierenden Eigenschaften verwendet wurden. Aber auch photokatalytische oder magnetische Nanopartikel wie ZnO sowie TiO<sub>2</sub> bzw. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sind interessant.

## 3 Mikrostrukturierte Polymerdünnschichten

### 3.1 Syntheseschritte zur Darstellung mikrostrukturierter Polymerdünnschichten

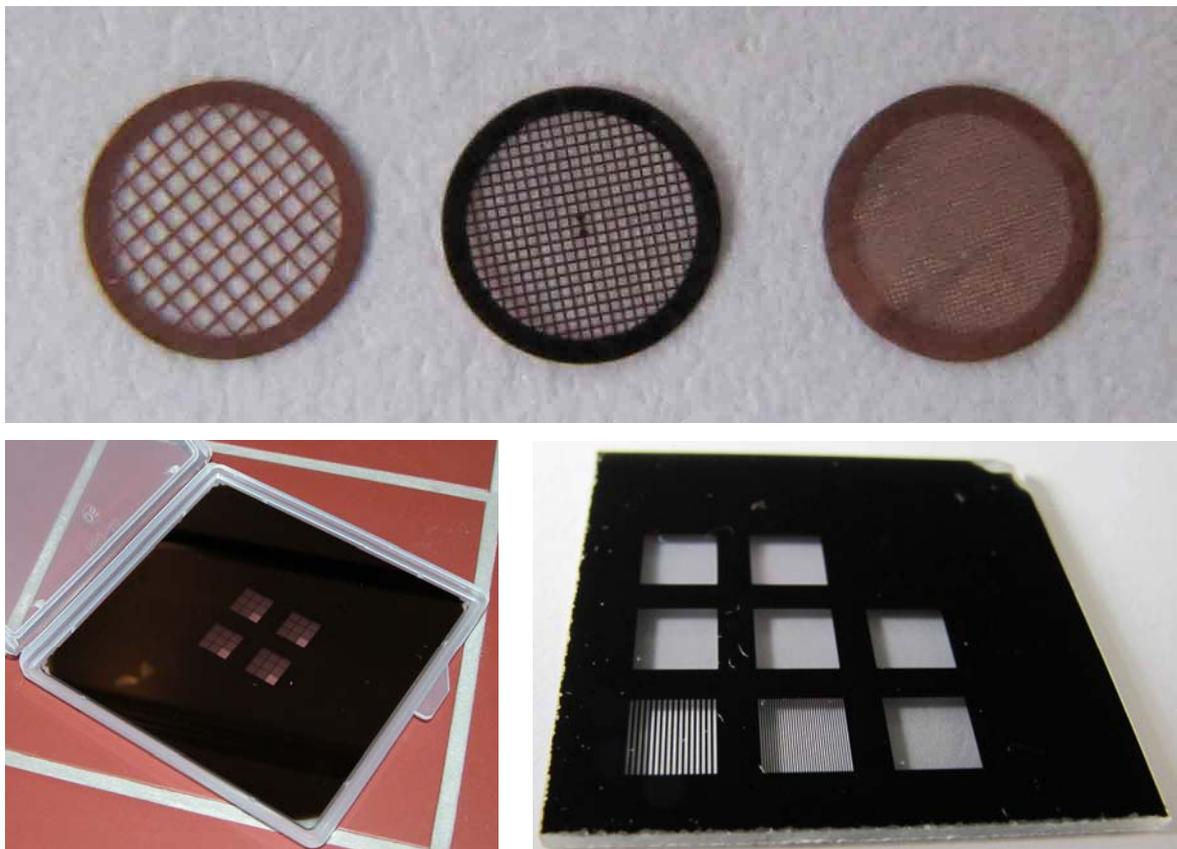
Die mikrostrukturierten Polymerbürsten werden in einem mehrstufigen Prozess dargestellt (Abbildung 4). Zuerst werden die Substrate mit verschiedenen Lösemitteln und Caro'scher Säure (Piranhalösung) gereinigt, um sie von (organischen) Verunreinigungen zu befreien. Die Behandlung mit Piranhalösung dient außerdem der Erzeugung freier Hydroxylgruppen auf dem Glassubstrat. Aufgrund der dadurch geschaffenen Silanolgruppen wird die Glasoberfläche stark hydrophil. Die im Argonstrom getrockneten Glassubstrate werden anschließend in wasserfreiem Toluol mit dem Initiator (3-(2-Bromoisobutyramido)propyl(trimethoxy)silan) beschichtet. Bei dem darauffolgenden photolithografischen Schritt werden die funktionalisierten Glassubstrate durch eine Fotomaske mit UV-Licht bestrahlt. Dies führt in den belichteten Regionen zur Zersetzung des ATRP-Initiators. Die anschließende ATRP erfolgt ausschließlich in den Regionen des Substrats, die nicht bestrahlt wurden.



**Abbildung 4:** Übersicht über die Syntheseschritte zur Herstellung mikrostrukturierter PMAA-Bürsten durch ATRP von Natriummethacrylat auf photolithografisch gemusterten ATRP-initiatorfunktionalisierten Substraten.<sup>69</sup>

### 3.2 UV-Photolithografie

Die UV-Photolithografie ist ein sehr nützliches Hilfsmittel für die Darstellung angepasster Mikrostrukturen. Dabei wird das Muster mittels UV-Belichtung von einer Maske auf ein (planares) Substrat übertragen. Als Maske kann sowohl ein Kupfernetz (TEM-Netz, für Vorversuche), als auch eine Quarzmaske verwendet werden (Abbildung 5). Bei der sogenannten Kontaktbelichtung wird die Maske unmittelbar auf die zu belichtende Schicht aufgelegt, wobei diejenigen Teile der mit ATRP-Initiatormolekülen bedeckten Schicht, die sich unter den Maskenöffnungen befinden, belichtet werden. Bereiche unterhalb der lichtundurchlässigen Chromschicht der Maske bleiben unbelichtet. Beim Belichtungsvorgang wird auf den belichteten Stellen photochemisch ein Bromradikal an den Molekülen herausgelöst. Die Stelle ist somit für weitere Reaktionen deaktiviert. An den geschützten Stellen erfolgt anschließend die Polymerisation, und das Muster der Maske ist damit reproduziert. Durch diese einfache und effektive Methode kann kostengünstig eine große Anzahl von strukturierten Substraten hergestellt werden.



**Abbildung 5:** Abbildungen verschiedener Lithografie-Masken (oben: TEM-Netze, unten: Quarzmasken).

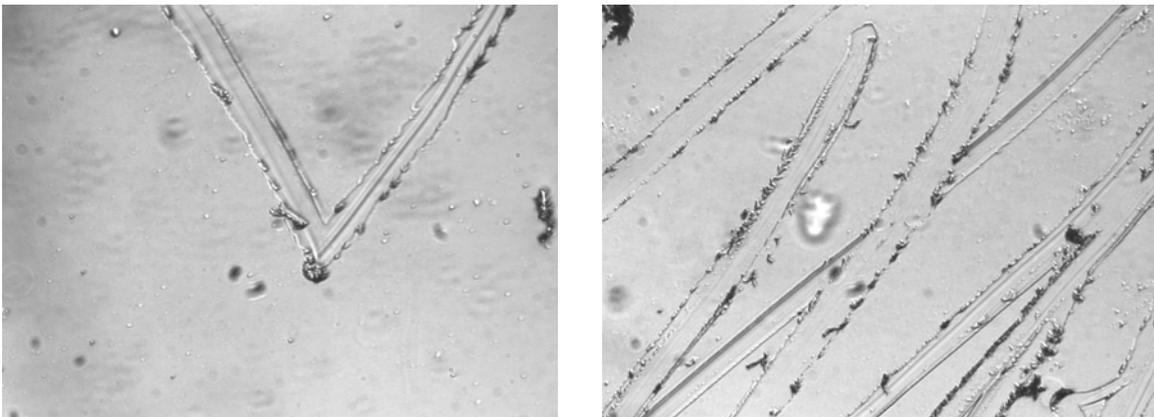
### 3.3 Optimierung der Belichtung

#### 3.3.1 Belichtungsquelle

Um eine geeignete Belichtungsquelle zu finden, wurden Voruntersuchungen mit Belichtungsgeräten unterschiedlicher Wellenlänge durchgeführt. Als Masken wurden TEM-Netze verwendet.

An einem von der Firma *Laser2000*<sup>70</sup> zur Verfügung gestellten Belichtungsinstrument (COK-AF1-370-VXC100) mit einer Wellenlänge von 370 nm ( $U = 24.11$  V;  $I = 0.216$  A  $\pm$  0.04 A;  $P = 5.3$  W  $\pm$  0.1 W) wurden die Abstände zwischen Lichtquelle und Substrat (5 mm bis 100 mm) und die Belichtungsdauer (6 min bis 12.5 h) variiert. Am Institut für Optoelektronik der Universität Ulm<sup>71</sup> wurden Experimente mit einer UV-Belichtungsquelle der Firma Süss<sup>72</sup> mit einer Wellenlänge von 310-320 nm bei unterschiedlicher Bestrahlungsdauer (5 s bis 30 min) vorgenommen. Bei keinem der durchgeführten Belichtungstests konnte jedoch eine Struktur auf den polymerisierten Substraten nachgewiesen werden.

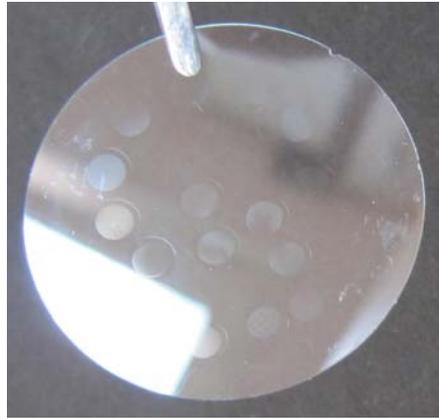
Die Polymerisation kann bei diesen Experimenten als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Eine Beschichtung konnte jeweils nach Ankratzen der angefertigten Polymersubstrate mittels einer Pinzette lichtmikroskopisch eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 6).



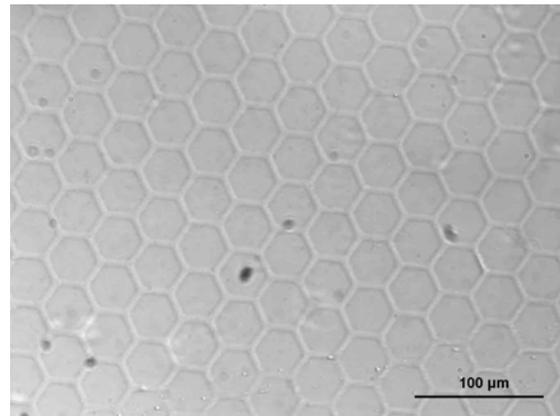
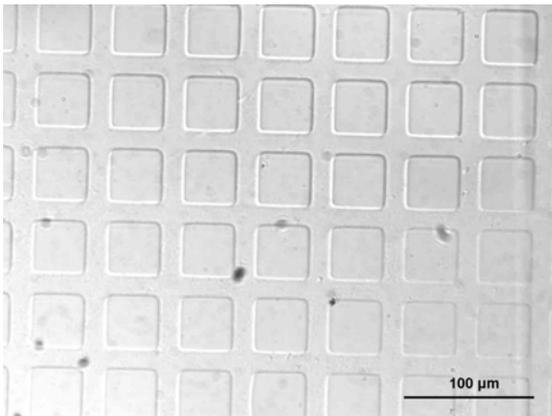
**Abbildung 6:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer angekratzten Polymerschicht.

Weitere Versuche wurden mit UV-Lampen bei der Firma United Monolithic Semiconductors GmbH (OAI-Belichtungsquelle,  $\lambda = 220$  nm), am Institut für Festkörperphysik der Universität Ulm (MJB3, Süss,  $\lambda = 240$ -320 nm) und im Technikum der Universität Ulm mit dem OAI-Flutbelichter (Modell: OAI 150 Exposure Timer, Wellenlänge: ca.

220 nm, UV-Meter im Zentrum 4 mW/cm<sup>2</sup>, Firma: high tech trade GmbH, München, Deutschland) des Instituts für Elektrische Bauelemente und Schaltungen durchgeführt. All diese Versuche führten zu sichtbar strukturierten Polymer substraten (Abbildung 7 und Abbildung 8).



**Abbildung 7:** Polymerisiertes Glassubstrat mit TEM-Netzen als Fotomaske.



**Abbildung 8:** Lichtmikroskopische Aufnahmen strukturierter PMAA-Bürsten, belichtet mit einem TEM-Netz als Maske.

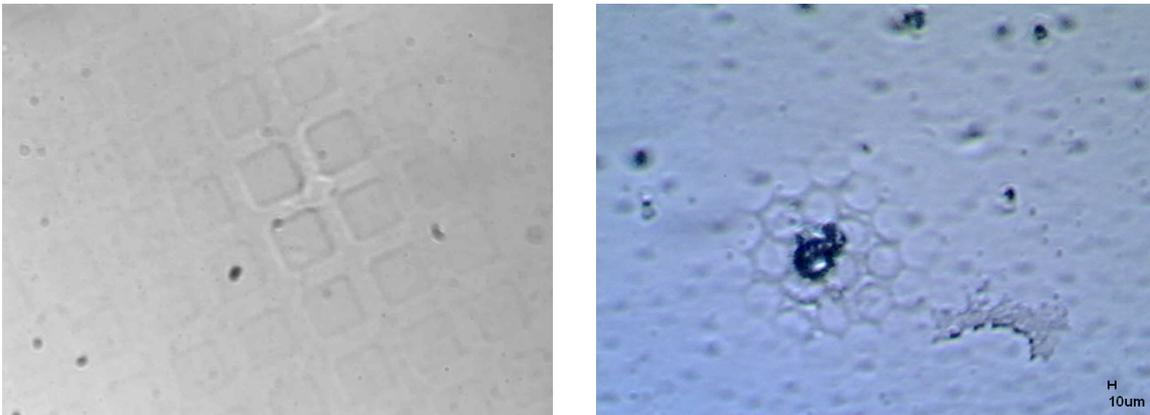
Aufgrund der Ergebnisse dieser Vorversuche wurde an unserem Institut eine Hamamatsu LC8 UV-Lampe (L9588-02, mit einer Hg-Xe-Lampe L8252\*,  $\lambda = 250$  nm) installiert, die für alle weiteren Belichtungen genutzt wurde.

---

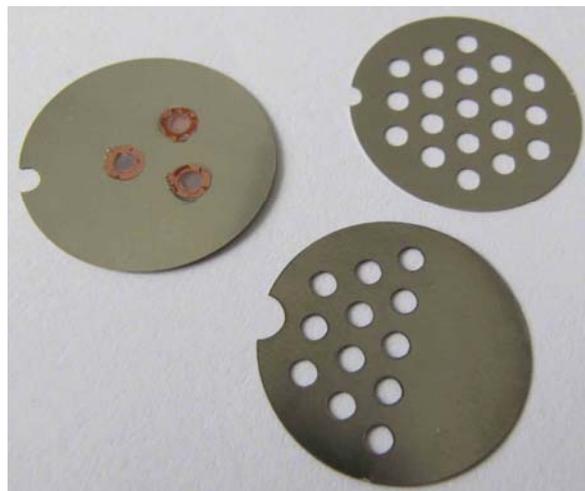
\* siehe Anhang

### 3.3.2 Fotomasken

Bei der routinemäßigen Nutzung von TEM-Netzen als Masken für den Belichtungsvorgang zeigten sich bei diesen mehrere Nachteile. So konnten bei der mehrfachen Verwendung zunehmend Verschleisserscheinungen erkannt werden. Durch das Bewegen und Plazieren der Masken mit einer Pinzette bildeten sich Risse und Wölbungen, sodass sie nicht mehr plan auf dem Substrat auflagen. Dies machte sich bei den polymerisierten Proben durch eine unvollständige Strukturierung bemerkbar (Abbildung 9). Folglich wurden Halterungen angefertigt, auf die die Netze vorsichtig aufgeklebt wurden (Abbildung 10). So konnte eine bessere Stabilität und längere Lebensdauer der TEM-Netze erreicht werden. Für unterschiedliche Fragestellungen wurden verschiedene Halterungen konstruiert.



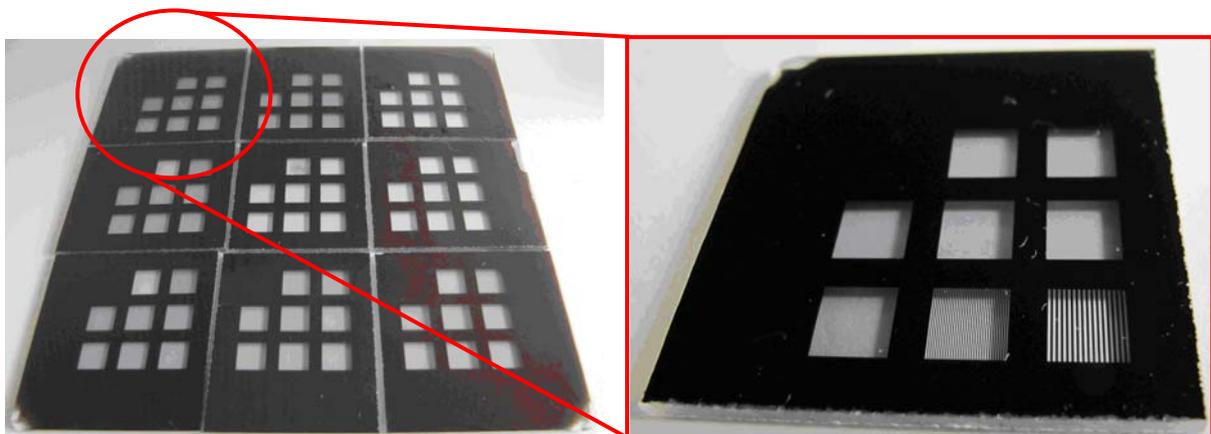
**Abbildung 9:** Polymerisierte Glassubstrate bei mehrfach benutzten TEM-Netzen und nicht-planer Auflage.



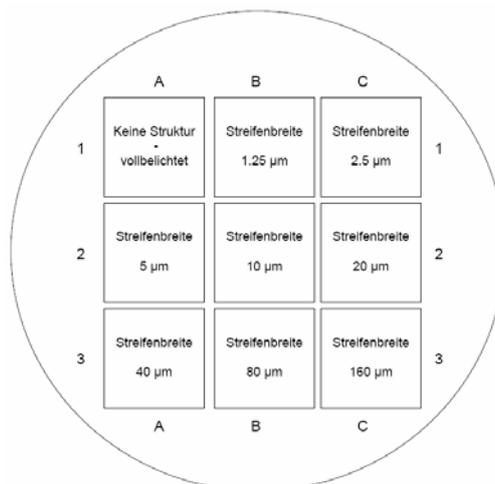
**Abbildung 10:** Halterungen für TEM-Netze.

Die TEM-Netze haben noch einen weiteren Nachteil: Sie beschränken die Strukturierung auf eine kleine Anzahl von Mustern. Aus diesem Grund wurden Masken entwickelt, die eine größere Vielfalt von Strukturen ermöglichen.

Da die Durchlässigkeit von Limeglas (Natron-Kalk-Glas) unter 400 nm stark nachlässt, wurden die Strukturen der Fotomaschinen aus Quarzglas (Maskenblanks der Firma Hoya; Maße zwischen 100.84 und 101.60 mm) mittels Elektronenstrahlolithografie (Elektronenstrahlenschreiber Leica EBPG5HR) geschrieben. Auf jedem Quarzglas können so 9 Masken (mit unterschiedlichen Strukturen, Abbildung 11) mit jeweils 9 Feldern (mit unterschiedlichen Strukturgrößen, Abbildung 12) gefertigt werden.



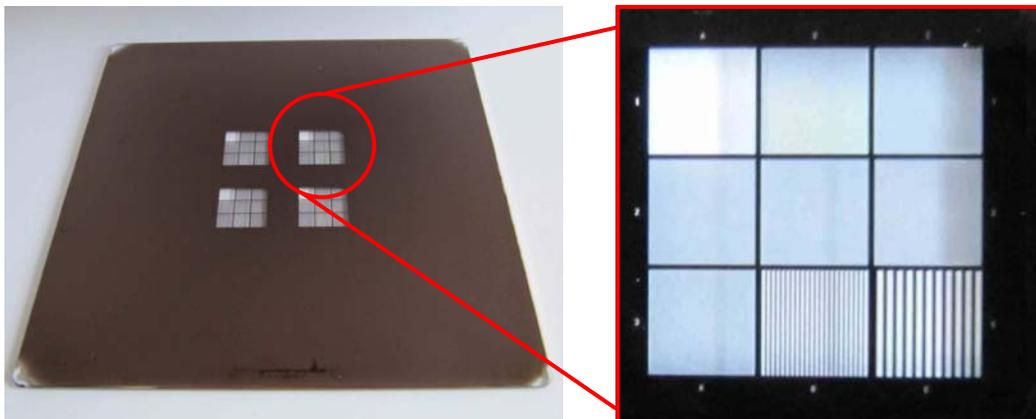
**Abbildung 11:** Quarzglas mit 9 Masken mit verschiedenen Mustern (links) und Quarzmaske mit verschiedenen Strukturgrößen für ein Deckglas mit 25 mm Durchmesser (rechts).



**Abbildung 12:** Skizze eines Deckgläschens ( $\varnothing$  25 mm) mit 9 Feldanordnungen unterschiedlicher Strukturgrößen.

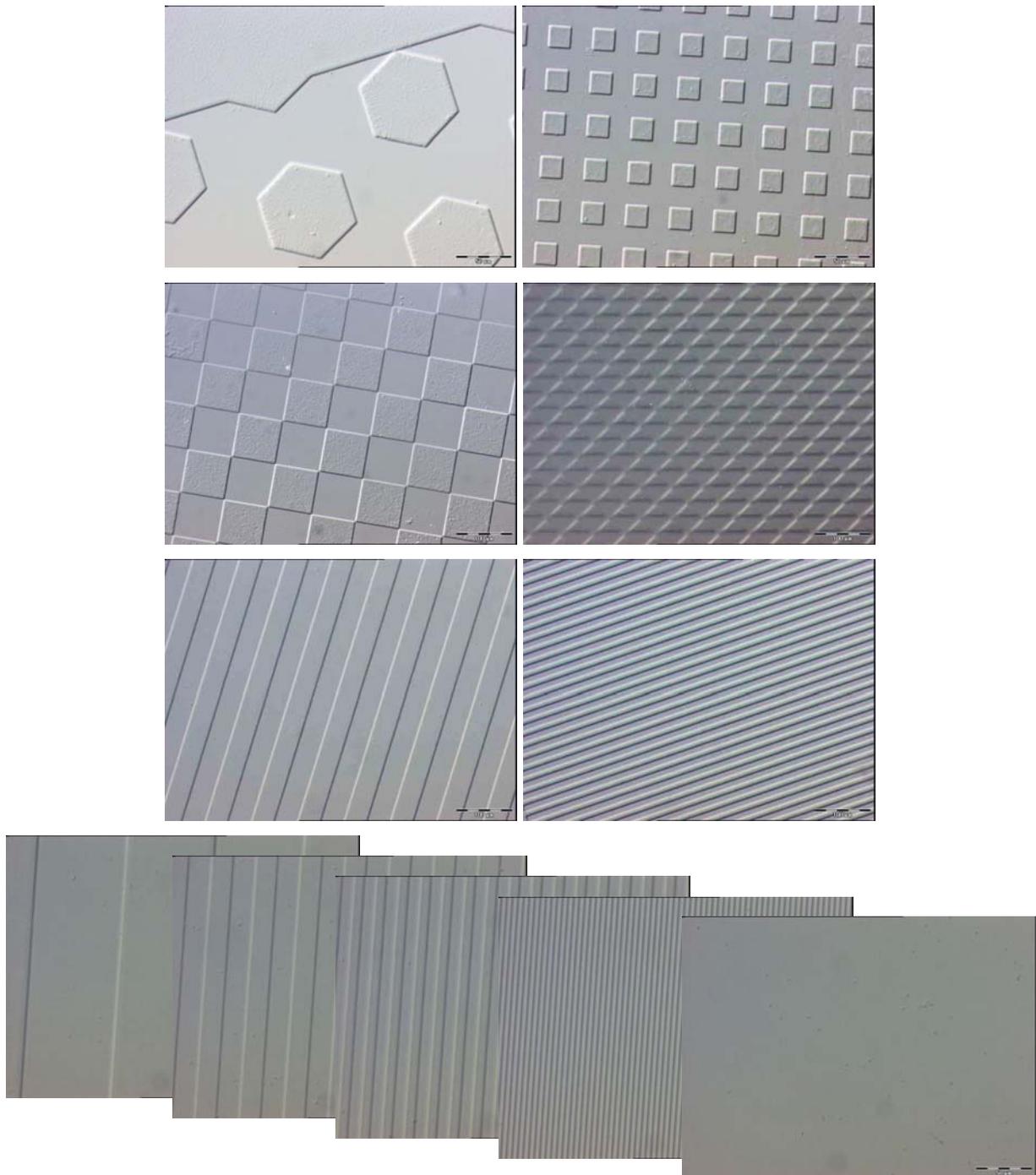
Am Beispiel der Maske mit Streifenstruktur (Abbildung 11, rechtes Bild) wird die Anordnung genauer erklärt. Die Seitenlänge jedes Quadrats beträgt 3.5 mm, der Abstand zwischen zwei Quadraten 0.4 mm. Die größte Struktur beinhaltet Streifen mit einer Breite von 160  $\mu\text{m}$  und befindet sich rechts unten; bei jedem anderen Feld halbiert sich die Streifenbreite. Das letzte Feld – es befindet sich links oben – enthält keine Struktur und wird somit komplett belichtet. Dadurch kann z. B. das Zellwachstum oder die Anlagerung anorganischer Materialien besser beobachtet werden.

Der Aufwand bei Produktion einer steigenden Anzahl strukturierter Gläschen wurde mit einer Belichtungszeit von 30 min pro Gläschen ( $\varnothing$  25 mm) sehr hoch. Mit der Überlegung, die strukturierten Gläschen auch für Zelluntersuchungen einzusetzen und den Belichtungsbedarf pro Substrat zu reduzieren, wurde der Prozess optimiert. Unter Berücksichtigung der Verwendung von Wellplatten für Zellkulturen und dem größtmöglichen Belichtungsradius wurde der Durchmesser der runden Gläschen von 25 mm auf 18 mm verringert. So ist es auch möglich, mit einer 100 mm x 100 mm Quarzmaske und dem entsprechenden Muster vier Glassubstrate gleichzeitig zu belichten (Abbildung 13).



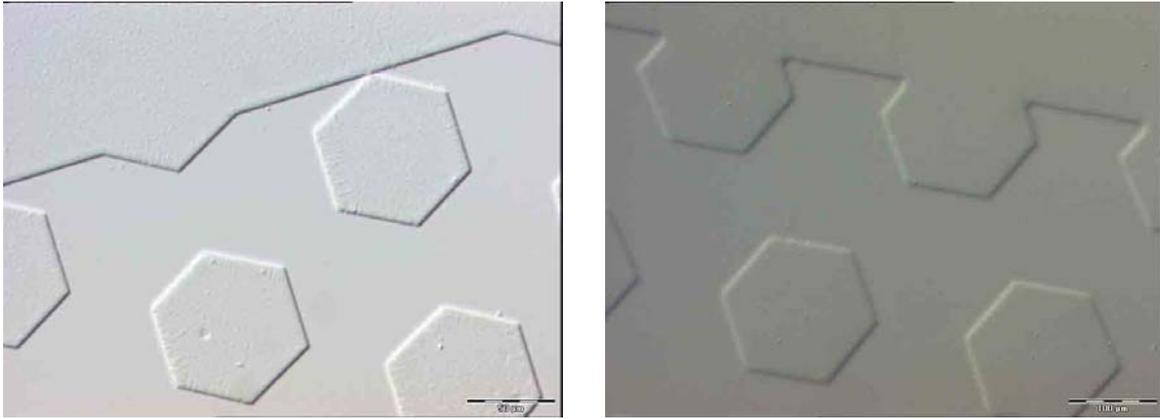
**Abbildung 13:** Quarzmaske zur parallelen Belichtung von vier Substraten. Das rechte Bild zeigt eine Vergrößerung des Feldes für ein Substrat mit Streifenstruktur mit unterschiedlichen Mustergrößen.

Mithilfe der Quarzmasken können individuell gewünschte Größen und Muster wie z. B. Hexagons, schachbrettartige Muster, Dreiecke, Quadrate und Streifen gefertigt werden (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Verschiedene Muster und Größen von Polymerstrukturen (Balkengrößen: oben und unten 50  $\mu\text{m}$ , sonst 100  $\mu\text{m}$ ).

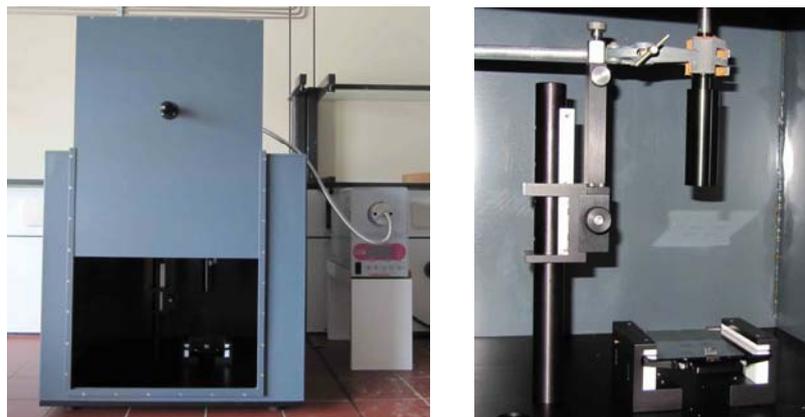
Des Weiteren wurde der Abstand zwischen Maske und Substrat optimiert. Dafür wurde die Maske direkt bzw. mit einem bestimmten Abstand (z. B. mithilfe eines Deckglases als Abstandshalter) auf das Substrat gelegt und die nach der Polymerisation entstandenen Strukturen untersucht. Aus Abbildung 15 ist ersichtlich, dass ein kontaktloses Auflegen der Fotomaske (rechts) zu einer unscharfen Ausprägung der Kanten führt. Folglich muss die Maske in direktem Kontakt mit dem Substrat stehen.



**Abbildung 15:** Belichtungsergebnis bei direktem Auflegen der Fotomaske (links) und mit Zwischenraum zwischen Substrat und Maske (rechts).

### 3.3.3 Aufbau der Belichtungsapparatur

Die verwendete UV-Lampe (Hamamatsu LC8,  $\lambda = 250 \text{ nm}$ ) besteht aus den folgenden Aufbaukomponenten: Lichtquelle, Glasfaserkabel und Aufspaltungslinse (Abbildung 16).



**Abbildung 16:** Belichtungssystem: Selbstgefertigter Belichtungs Aufbau mit der Hamamatsu LC8 Belichtungsquelle (links); Aufweitungslinse mit Substrat- und Maskenhalterung (rechts).

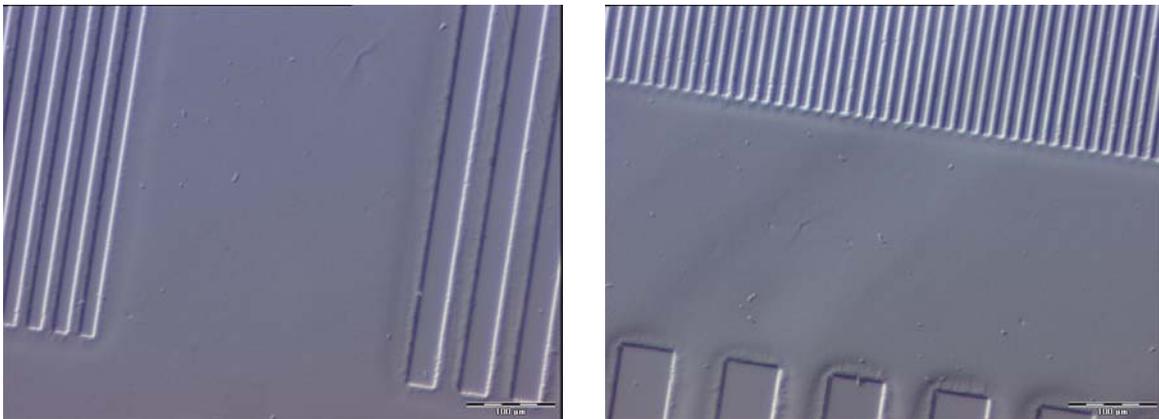
Um den Abstand zwischen Lichtquelle und Substrat zu optimieren, wurden mehrere Experimente mit verschiedenen Abständen durchgeführt.

Bei den ersten Experimenten wurden die Substrate direkt vor der Lampe positioniert, um zu sehen, wie definiert die Strukturen dabei ausgebildet werden. Die Belichtungszeiten betragen 10 min und 20 min. Jedoch war bei keinem der beiden Versuche eine Struktur zu erkennen (Abbildung 17).

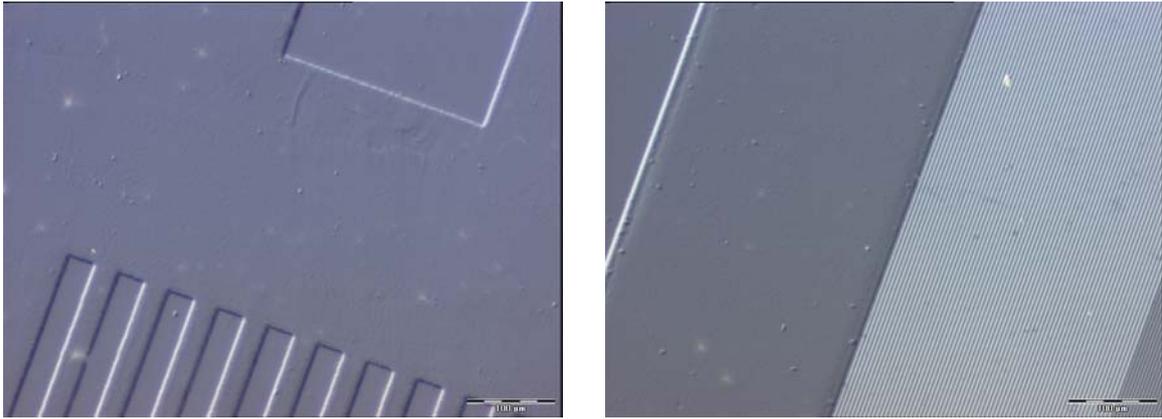


**Abbildung 17:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer PMAA-Probe nach Belichtung direkt vor der Hamamatsu UV-Lampe.

Die Ergebnisse weiterer Versuche, in denen der Abstand zwischen Substrat und Belichtungsquelle variiert wurde, sind in den Abbildung 18 bis Abbildung 20 dargestellt. Bei 20 min Belichtungszeit und einem Abstand von 4 cm ist eine Struktur sichtbar (Abbildung 18). Klarer definierte, schärfere Strukturen wurden nach einer Vergrößerung des Abstands zwischen Probe und Belichtungsquelle auf 7 cm erreicht (Abbildung 19).

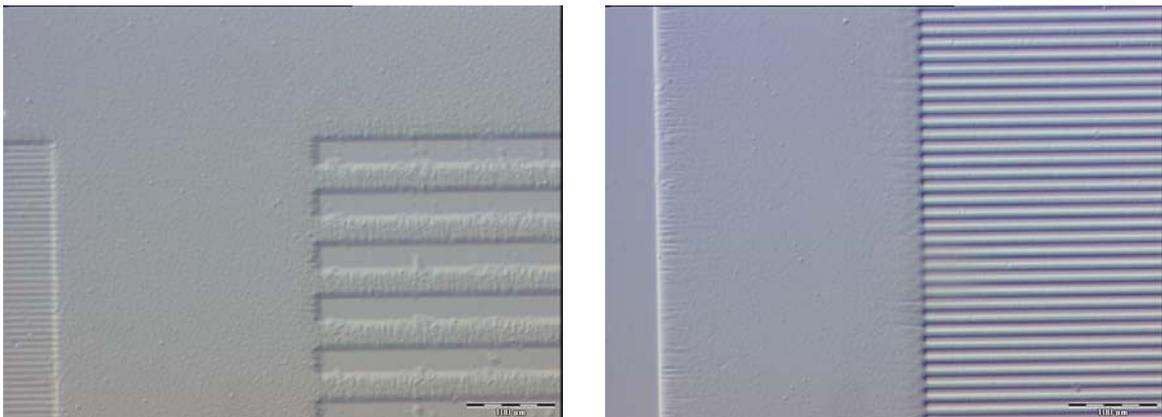


**Abbildung 18:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer PMAA-Probe bei einem Abstand zwischen Probe und Lichtquelle von 4 cm bei 20 min Belichtungszeit.



**Abbildung 19:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer PMAA-Probe bei einem Abstand zwischen Probe und Lichtquelle von 7 cm bei 20 min Belichtungszeit.

Bei einem Abstand von 7 cm wurde anschließend die Belichtungszeit optimiert. Zuerst wurde die Belichtungsdauer auf 5 min herabgesetzt (Abbildung 20). Obwohl die Struktur noch zu sehen ist, vermindert sich ihre Schärfe immens.



**Abbildung 20:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer PMAA-Probe bei einem Abstand zwischen Probe und Lichtquelle von 7 cm bei 5 min Belichtungszeit.

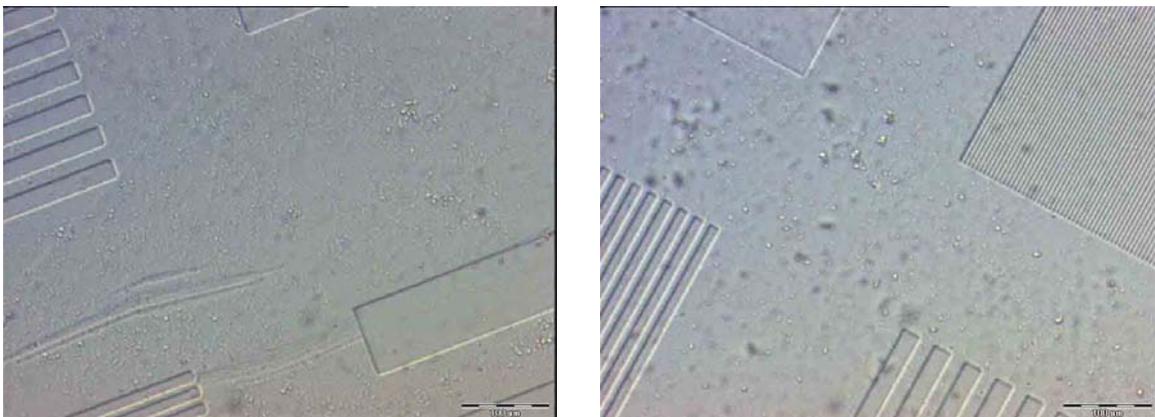
Durch weitere Experimente wurde die Belichtungszeit auf 15 min reduziert. Hierfür ist ein Abstand zwischen Substrat und UV-Lampe von 14 cm und die Verwendung einer Aufweitungslinse (Abbildung 16) nötig.

### 3.4 Optimierung der Polymerisation

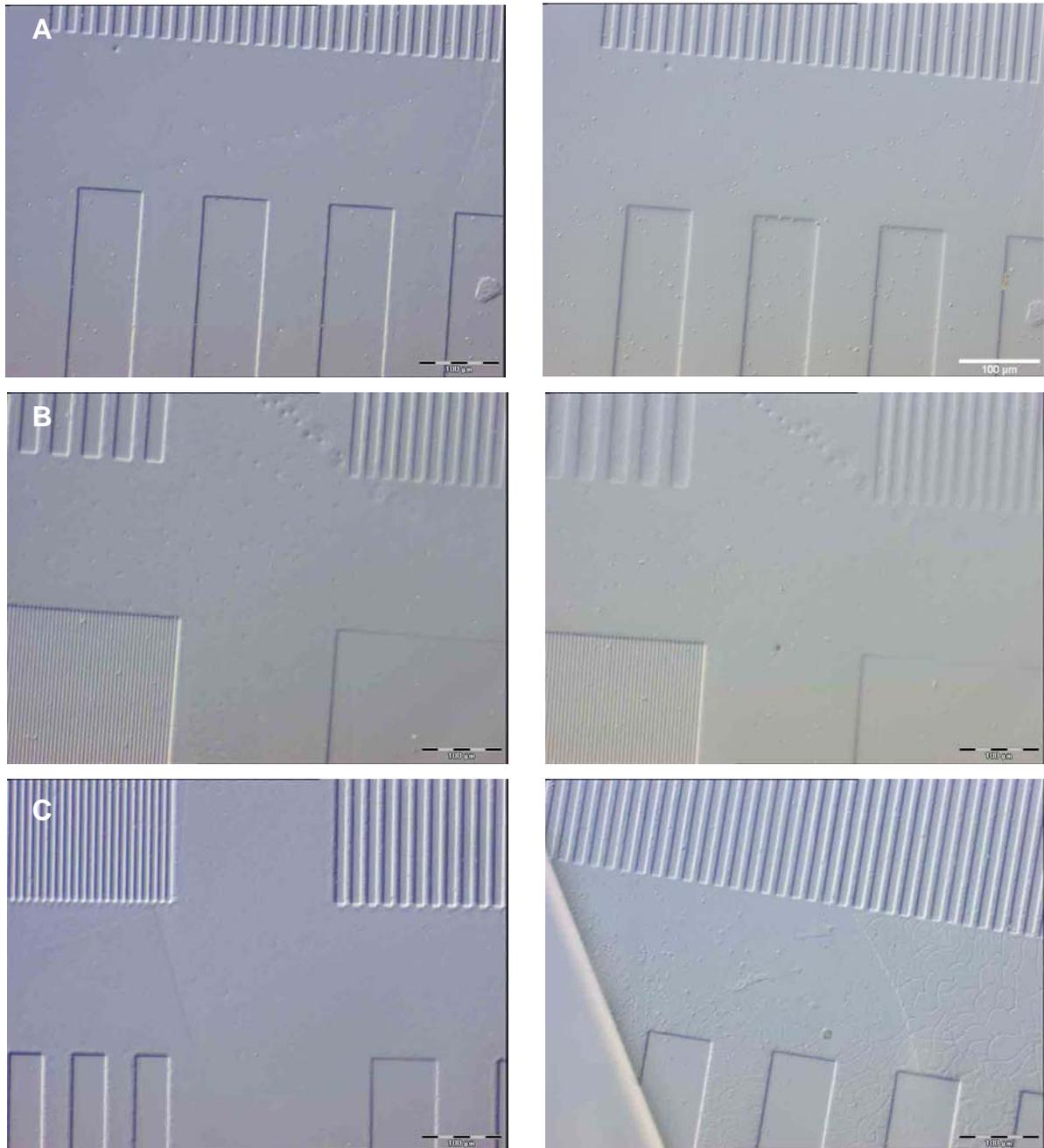
Die bereits von Tugulu et al.<sup>69</sup> veröffentlichte Synthese der PMAA-Bürsten wurde in mehreren Schritten optimiert.

Auf der Polymeroberfläche konnten Partikel beobachtet werden, die als Verunreinigungen angesehen werden. Daher wurde überlegt, ob diese Partikel (Abbildung 21) auf den polymerisierten Substraten mit einem nachgeschalteten speziellen Reinigungsschritt abzulösen sind. Gründliches Reinigen mit Reinstwasser und warmen Reinstwasser hatte nicht den gewünschten Effekt (Abbildung 22, A). Die Glassubstrate wurden daraufhin für mehrere Stunden mit Reinstwasser bzw. mit Methanol in einem Soxhlet-Extraktor behandelt. Dies war ebenso erfolglos wie die Reinigung mit den gleichen Lösemitteln im Ultraschallbad. Auch das Einlegen und Reinigen jeweils in Dimethylsulfoxid (DMSO) und phosphatgepufferter Salzlösung (engl.: phosphate buffered saline, PBS) führten zu keiner reineren Oberfläche – ganz im Gegenteil. Beim Reinigen mit Methanol und PBS kam es sogar zu einer Partikelzunahme. Außerdem führte dies zu einer Zersetzung der Struktur (Abbildung 22, B). Bei einer Behandlung mit DMSO konnten Risse in der Polymerschicht beobachtet werden (Abbildung 22, C).

Eine optimale Reinigungsmethode konnte nicht entwickelt werden. Daher wurde auf die gründliche Reinigung mit Wasser nach der Polymerisation gesetzt. In weiteren Untersuchungen wurde außerdem geprüft, ob sich die Bildung der Partikel beim Polymerisationsprozess unterdrücken lässt.



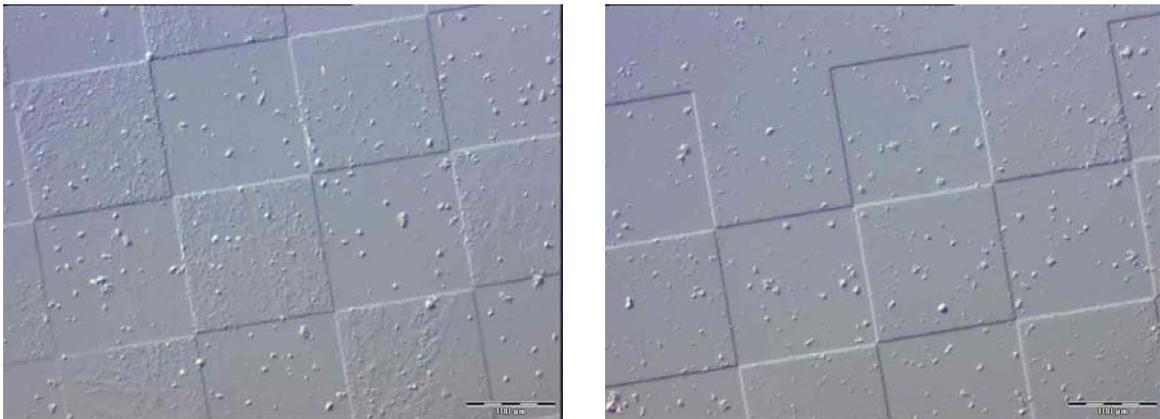
**Abbildung 21:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer PMAA-Probe mit zahlreichen Partikeln auf der Oberfläche.



**Abbildung 22:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von PMAA-Bürsten (links), gereinigt (rechts) mit Reinstwasser (A), PBS (B) und DMSO (C).

### 3.4.1 Polymerisation im Ultraschallbad

Mit dem Ziel eine bessere Verteilung und ein besseres Anhaften der Monomere bzw. Polymere an die Substratoberfläche zu erreichen und die Partikel auf der Oberfläche zu reduzieren, wurden die belichteten Substrate während der 30-minütigen Polymerisation mit Ultraschall bei Raumtemperatur behandelt. Die polymerisierten Oberflächen wiesen jedoch mit diesem Polymerisationsverfahren mehr Partikel auf als mit den bisher durchgeführten Polymerisationsansätzen (Abbildung 23).



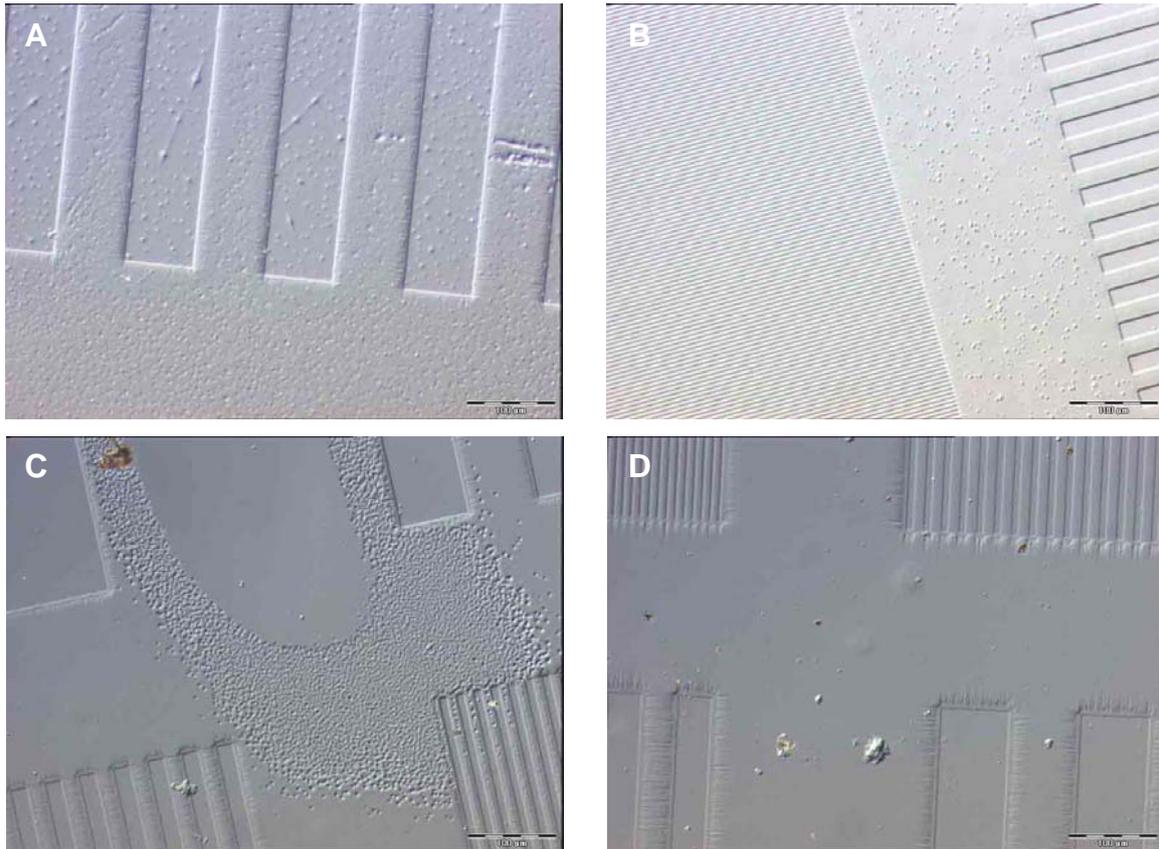
**Abbildung 23:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines gemusterten Glassubstrats nach der Polymerisation mit Ultraschall.

### 3.4.2 Modifizierung der Polymerisationsschritte

Mehrere Reaktionen mit Variationen in der Synthese wurden durchgeführt. Nach dem Lösen des Monomers und des Bipyridins in Reinstwasser wurden Einfrier-Entgasungszyklen vorgenommen und dann – wie in der Literatur<sup>69</sup> beschrieben – verfahren. Bei einem anderen Ansatz wurden jeweils drei Einfrierzyklen angewandt, um eine bessere Entgasung zu erzielen. Auch vorheriges Entgasen des Reinstwassers und weiteren Entgasungszyklen nach der Zugabe der jeweiligen Reaktionssubstanz führten nicht zu einer wesentlichen Verbesserung des Ergebnisses. Daher wurde schließlich eine Variante der Originalsynthese,<sup>69</sup> bei der die letzten zwei Entgasungszyklen nach der Zugabe von Kupfer(I)bromid weggelassen wurden, verwendet.

### 3.4.3 Polymerisationsergebnisse

Die Ergebnisse der veränderten Synthese (Kapitel 3.4.2) zeigen, dass Partikelbildung sowohl auf der Polymerschicht als auch in den belichteten Zwischenräumen stattgefunden hat (Abbildung 24). Die Unebenheiten sind wahrscheinlich auf eine ungleichmäßige Polymerisation und das „Ausfransen“ der Kanten auf eine Überbelichtung mit UV-Licht zurückzuführen.



**Abbildung 24:** Polymerisierte Substrate mit Makeln: Partikel sowohl auf der Polymerschicht als auch in den Zwischenräumen (A), Partikel auf der Polymerschicht (B), Unebenheiten durch unvollständige Polymerisation (C), „Ausfransen“ der Kanten durch Überbelichtung (D).

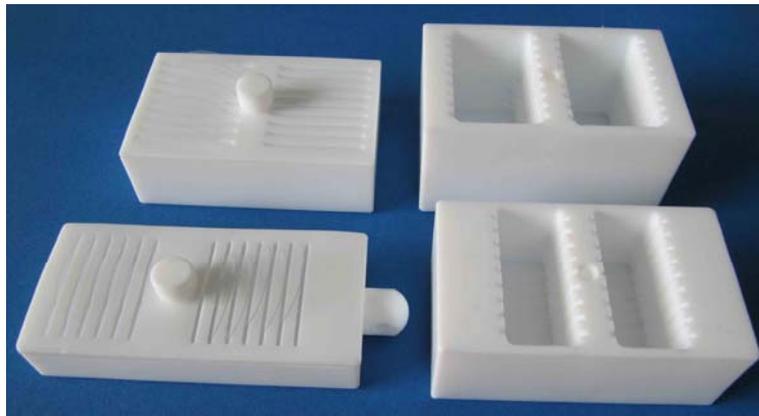
Anhand vieler Reaktionen konnte festgestellt werden, dass das Polymerisationsergebnis stark von der Charge des Monomers abhängt. Während die Charge 01413HD (Aldrich) gute Ergebnisse lieferte, wurden mit der Chargennummer 02216KD (Aldrich) weniger gute Ergebnisse erzielt. Obwohl dies nicht der einzige Grund für eine gelungene Polymerisation ist, hat die Charge doch einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss. Wahrscheinlich befindet sich im Monomer noch etwas Inhibitor aus dem Herstellungsprozess, der die Polymerisation beeinflusst. Auch das

Aufbewahren unter Argon im Kühlschrank, was vom Hersteller nicht vorgegeben ist, zeigte Verbesserungen.

Durch diese Maßnahmen und eine abgewandelte Polymerisationmethode konnten die Ergebnisse deutlich verbessert werden. Es blieb jedoch nicht aus, dass einige der Polymerisationslösungen teilweise oder vollständig durchpolymerisierten.

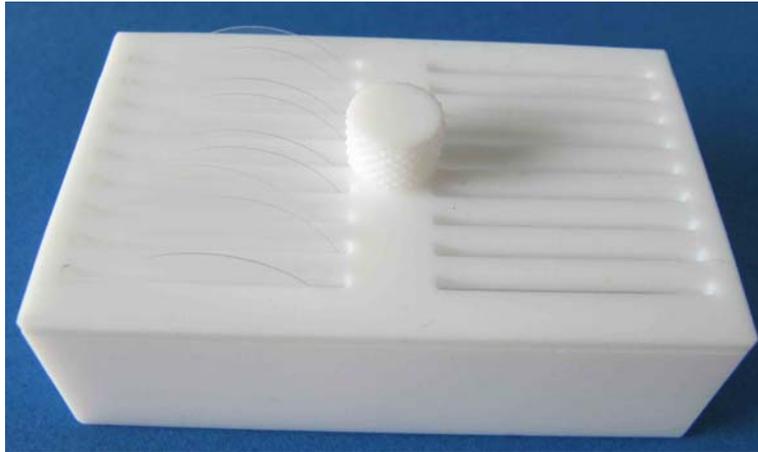
### 3.4.4 Reaktionsbehälter für das Beschichten und Polymerisieren der Substrate

Die Ansatzgröße bei Tugulu et al.<sup>69</sup> lag bei ca. 30 ml. Aufgrund der hohen Kosten des Monomers ist eine größere Ansatzmenge unwirtschaftlich, zumal sie auch schlechtere Ergebnisse liefert. Daher wurden spezielle Teflonbehälter (Abbildung 25) für die Polymerisation, aber auch für das Beschichten mit dem Initiator konstruiert (die Skizzen bzw. technischen Zeichnungen sind im Anhang zu finden). Ziel war es mit der gegebenen Ansatzmenge effizient die Darstellung einer möglichst großen Anzahl von Proben zu ermöglichen.



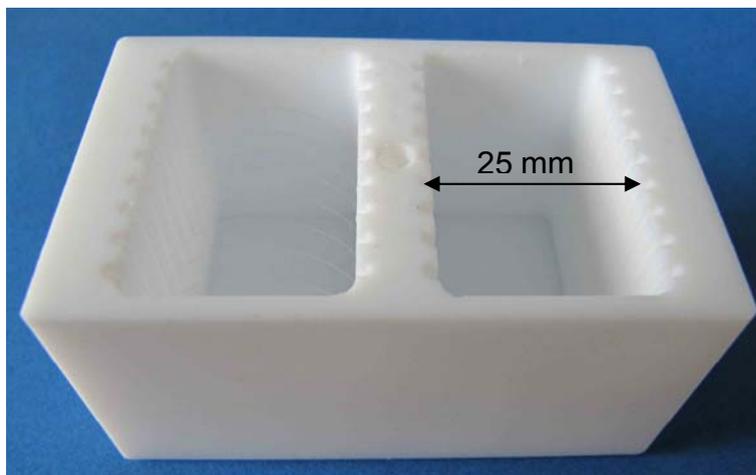
**Abbildung 25:** Verwendete Teflonbehälter.

Einer der ersten entworfenen Behälter ist in Abbildung 26 dargestellt. Er wurde so konstruiert, dass die Lösung zu den Gläsern zugegeben und diese nach der Polymerisation leicht am oberen Ende aus den Schlitzen herausgenommen werden konnten. Als Material wurde Teflon verwendet, da es sowohl säure- und basenbeständig als auch lösemittelbeständig ist.



**Abbildung 26:** Erster konstruierter Polymerisationsbehälter.

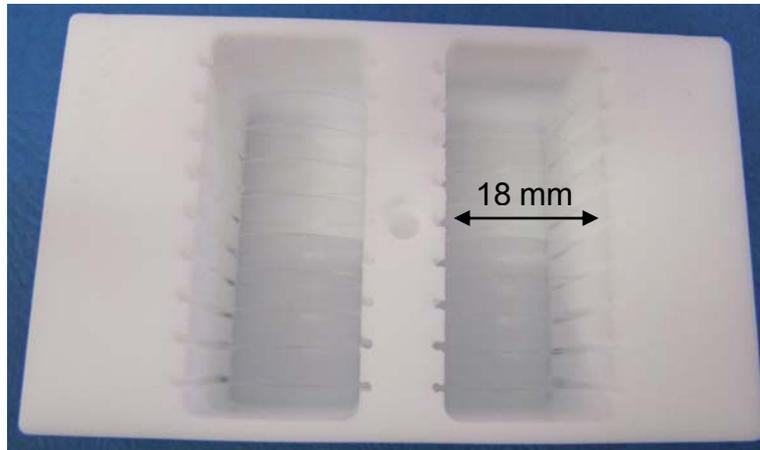
Die durch den Überstand nicht polymerisierte Fläche ist bei diesen Behältern sehr groß, sodass ein Teil der Struktur nicht polymerisiert werden konnte. Ein kleinerer Überstand würde jedoch eine einfache Handhabung beim Herausziehen der Substrate nicht mehr gewährleisten. Folglich wurde ein Behälter konstruiert, der nur an den Seitenwänden mit Schlitzfenstern zur Befestigung der Glassubstrate versehen ist (Abbildung 27). So wird das ganze Glassubstrat vollständig mit Polymerlösung bedeckt. Gleichzeitig können die Substrate leicht mithilfe einer Pinzette aus dem Behälter entnommen werden.



**Abbildung 27:** Weiterentwickelter Polymerisationsbehälter für Glassubstrate ( $\varnothing$  25 mm).

Diese Technik wurde auch bei den neueren Teflonbehältern (für Deckgläser mit einem Durchmesser von 18 mm) genutzt. Aufgrund der neuen Anforderungen, dass die Gläser für zukünftige Anwendungen in der Zelltechnologie eingesetzt werden sollen, wurde – wie bereits erwähnt – der Durchmesser der Gläser verkleinert. Der

dafür weiterentwickelte Behälter ist in Abbildung 28 gezeigt und dient sowohl für die Beschichtung mit dem ATRP-Initiator als auch für die Polymerisation. Ebenso wird er als Aufbewahrungsbehälter der Gläschen zwischen den einzelnen Syntheseschritten genutzt.



**Abbildung 28:** Aufbewahrungs-, Beschichtungs- und Polymerisationsbehälter für Glassubstrate ( $\varnothing$  18 mm).

Diese Teflonbehälter eignen sich für die weiterführenden Reaktionsschritte sehr gut, wenngleich die Reinigung der Glassubstrate in diesen etwas umständlich ist. Daher wurden für die Reinigung längliche Teflonbehälter mit schräg geschnittenen Gitterschlitzern verwendet. Sie sind von der Durchmessergröße der Glassubstrate unabhängig, d. h. sowohl große Glassubstrate mit einem Durchmesser von 25 mm als auch mit 18 mm können problemlos eingesetzt werden. Der mit Deckgläsern bestückte Behälter wird in einen dafür vorgesehenen Glaskolben gegeben und nach Vorschrift<sup>44</sup> mit diversen Lösemitteln behandelt.



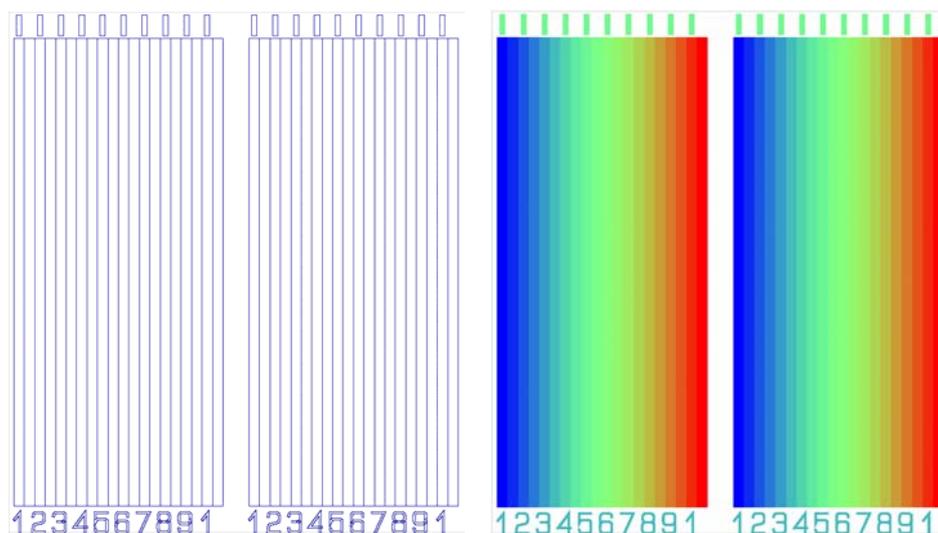
**Abbildung 29:** Reinigungsbehälter für Glassubstrate.

### 3.5 Alternative Strukturierungsmethoden

#### 3.5.1 Direkte Strukturierung mittels Elektronenstrahlolithografie

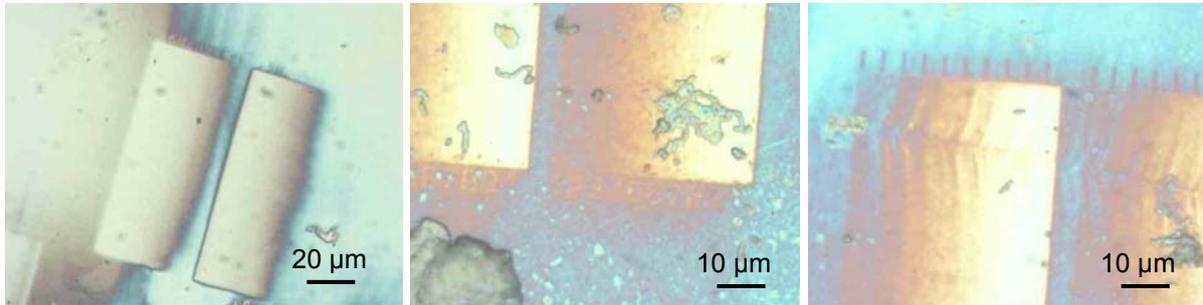
Mit ATRP-Initiator-Molekülen beschichtete Siliziumwafer wurden mittels eines Elektronenstrahls eines Rasterelektronenmikroskops (JSM6300, Firma. JEOL, Institut für Festkörperphysik) beschrieben. Das REM wurde vor dem Schreibvorgang an einer Stelle am Rand, an der Latexkugeln mit einem Durchmesser von ca. 400 nm auf den Wafern aufgebracht wurden, auf die richtige Tiefe fokussiert. Es wurde ein Muster mit Gradientenverteilung verwendet, um zu sehen, welche Strahlendosis eine optimale Belichtung garantiert (Abbildung 30).

Dazu wurden Streifen mit den Maßen  $90 \times 2 \mu\text{m}^2$  je Dosis benutzt. Die Dosis steigt im Gradientenmuster von links nach rechts von 0.5 auf 6.25 an, welches im rechten Teil der Abbildung 30, farbcodiert von blau für eine geringe Dosis bis rot für eine hohe Dosis dargestellt ist. Der Faktor 1 entspricht hier einem „Stromeintrag“ von  $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Das entspricht einem Einfall von  $1.56 \times 10^{14}$  Elektronen/ $\text{cm}^2$ . Erreicht wird dies durch die Einstellung eines Strahlstromes auf 110 pA und der Geschwindigkeit mit der der Strahl über die Probe geführt ( $34 \text{ cm/s}$ ) wird. Für höhere Dosen ist die Geschwindigkeit entsprechend langsamer. Insgesamt sind es 20 Streifen, sodass ein Block  $40 \mu\text{m}$  breit ist. Am rechten Rand ist davon auszugehen, dass es zu einer Überbelichtung kam und die Streifen etwas breiter sind, als sie eigentlich im Muster vorgegeben sind.



**Abbildung 30:** Gradientenmuster für die Siliziumwaferbeschreibung mittels Elektronenstrahl. Farbcodierung: blau  $12.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , rot  $156.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Die in Abbildung 31 dargestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen die 40 µm breiten und 90 µm langen Gradientenmuster. Die Struktur ist trotz der Partikel und Verunreinigungen auf der Oberfläche gut zu erkennen.

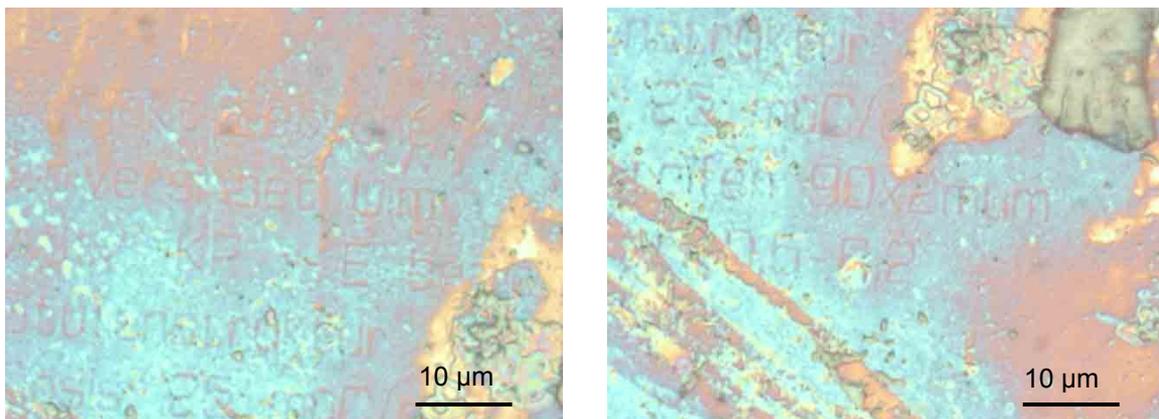


**Abbildung 31:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines PMAA-beschichteten Siliziumwafers mit Gradientenmuster, strukturiert mittels Elektronenstrahlithografie.

Beim Schreibvorgang wurde ausschließlich mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV gearbeitet.

Wichtig ist jedoch die Dichte, mit der bestrahlt wurde. Ein Plateau entspricht einer gewissen Dosis, die zwischen 0.25 und 5 µC/cm<sup>2</sup> variiert.

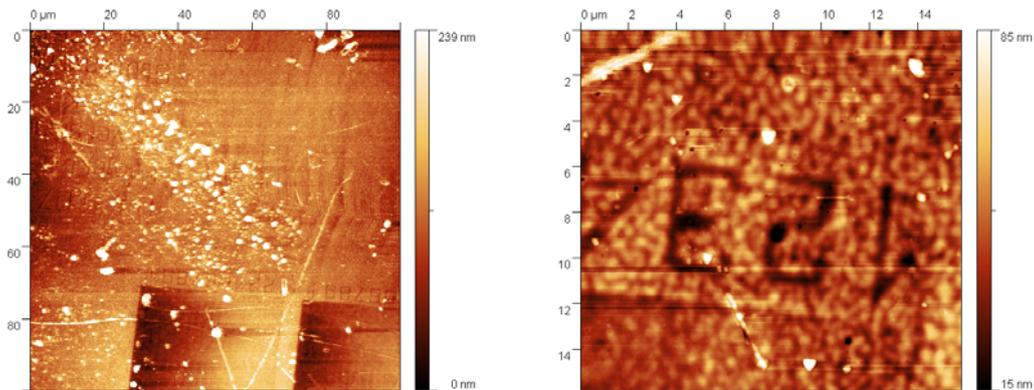
Trotz Verunreinigungen auf der Probenoberfläche können sowohl die Schriftzüge als auch die Zahlen auf dem Substrat bis zu einer Größenskala von einigen Nanometern leicht erkannt werden (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Schriftzuges eines PMAA-beschichteten Siliziumwafers mittels Elektronenstrahlithografie strukturiert.

Abbildung 33 zeigt AFM-Bilder der Siliziumwaferprobe. Die einzelnen Gradientenstreifen und die sich am Ende dieser Streifen befindenden Zahlen sind sehr gut zu

erkennen. Wie schon bei den lichtmikroskopischen Aufnahmen sind auch hier die Partikel und Verunreinigungen auf der polymerisierten Oberfläche zu erkennen.



**Abbildung 33:** AFM-Bilder eines PMAA-beschichteten Siliziumwafers mittels Elektronenstrahlolithografie strukturiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Elektronenstrahlolithografie sehr kleine Strukturen im Nanometerbereich mit hoher Auflösung erzeugen kann. Sie erlaubt es, das gewünschte Muster direkt auf das Substrat zu kopieren. Da der Übertragungsvorgang jedoch Punkt für Punkt abgearbeitet werden muss, ist der Zeitaufwand für den Lithografieschritt sehr groß. Eine Massenherstellung von strukturierten Substraten ist daher mit dieser direkten Strukturierungsmethode nicht realisierbar. Aus diesem Grund wurde dieser Prozess nicht weiter verfolgt.

### 3.5.2 Direkte Strukturierung mittels fokussiertem Ionenstrahl

Ähnlich wie die Elektronenstrahlolithographie stellt die fokussierte Ionenstrahl- (engl.: focused ion beam, FIB)-Technologie eine alternative Methode zur maskenlosen Strukturierung der ATRP-Initiatormolekülmonoschicht dar (Kapitel 3.7). Mithilfe computer-generierter Bitmaps, die in die Software des FIB-Systems geladen werden, können Strukturierungen reproduzierbar durchgeführt werden. Diese Technik entwickelte sich seit dem Beginn der 70iger Jahre immer mehr zu einer erfolgreichen maskenlosen Mikrofabrikationstechnik, mit der nicht nur dreidimensional strukturiert werden kann, sondern mithilfe von gas-unterstützten chemischen Prozessen auch definierte Abscheidungen durchgeführt werden können.<sup>73</sup> Bei der fokussierten Ionenstrahlmikroskopie wird ein hochenergetischer Ionenstrahl, meist Galliumionen, auf die Oberfläche fokussiert. Im Gegensatz zum Elektronenstrahl führt die

Wechselwirkung mit den schweren Ionen zu einer Kollisionskaskade, die zur Emission der zur Abbildung der Probenoberfläche detektierten Sekundärelektronen, Sekundärionen und elektromagnetischer Strahlung (x-Ray) sowie zu Sputterprozessen, lokalen Aufheizungseffekten und Ionenimplantationen führt. Heutzutage sind fast alle FIB-Systeme sogenannte Zweistrahlensysteme, die neben der Ionensäule über eine Elektronensäule verfügen. Durch das simultan erzeugte, besser aufgelöste REM-Bild können ungewollte Probenschädigungen weitgehend vermieden werden.

Als Quelle für die Ionen dient meist eine so genannte Flüssigmetallionenquelle (engl.: liquid metal ion source, LMIS). Aufgrund der Elementeigenschaften – niedriger Schmelzpunkt, gute Verdampfbarkeit, geringer Dampfdruck und eine herausragenden Extraktionscharakteristik – basieren die meisten kommerziellen Quellen auf Gallium.<sup>74</sup> Im Wesentlichen besteht die Quelle aus einem Galliumreservoir, einer scharfen Wolframnadel und einer zirkularen Elektrode nahe an der Spitze der Wolframnadel. Das im Reservoir erhitzte flüssige Gallium fließt zur Wolframspitze und bildet im elektrostatischen Feld einen so genannten Taylor-Kegel. An dem extrem kleinen Kegel ( $\varnothing \sim 4$  nm) wird durch das dort herrschende große elektrische Feld ( $> 10^8$  V cm<sup>-1</sup>) das Gallium ionisiert. Die so gebildeten Galliumionen werden mit Hilfe von Elektroden beschleunigt und durch elektrostatische Linsen und Aperturen (Wien-Filter) zu einem definierten Strahl mit einem Durchmesser von ca. 5 - 8 nm auf der Oberfläche fokussiert.<sup>75</sup>

Mittlerweile ist FIB eine der wertvollsten Methoden in der Nanotechnologie und dient als alltägliches Arbeitsgerät im Aufbau von Mikro- und Nanostrukturen. So konnten mittels FIB linear angeordnete Gold-Nanopartikel mit definiertem Abstand auf Siliciumwafern vermessen werden. Dabei werden Streifen (100 nm) einer durch Silanisierung des Si-Wafers mit Octadecyltrichlorsilan (ODS) gebildete SAM (self-assembled monolayer) mittels FIB zersetzt. Der Abstand und die Breite der gesputterten Bereiche bestimmt direkt den Abstand und die Breite der 'Ketten' der Gold-Nanopartikel, da nur dort eine neue SAM aus (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan und ODS ausgebildet werden kann. In den nun mit SH-terminierten SAMs können anschließend mittels OMVCD (Organo-Metallic chemical vapor deposition) über den Präkursor Trimethylphosphinogoldmethyl die Gold-Nanopartikel dargestellt werden.<sup>76</sup> Feinere Strukturen (30 nm) konnten mittels FIB in epitaxiales Graphen auf Siliciumcarbid geschrieben werden, wobei die Dosis des Ga<sup>+</sup>-Ionenstrahls (35 keV,  $\varnothing$  8 nm, 6 pA) von großer Bedeutung war.<sup>77</sup> Bei 10<sup>4</sup> Ionen pro Pixel konnte eine

Auflösung von 30 nm mit einer Defektgröße von 3 nm erreicht werden. Bei kleineren Dosen konnte keine Strukturierung beobachtet werden. Mit größeren Dosen verringerte sich unter Vergrößerung der Defektrate die Auflösung.

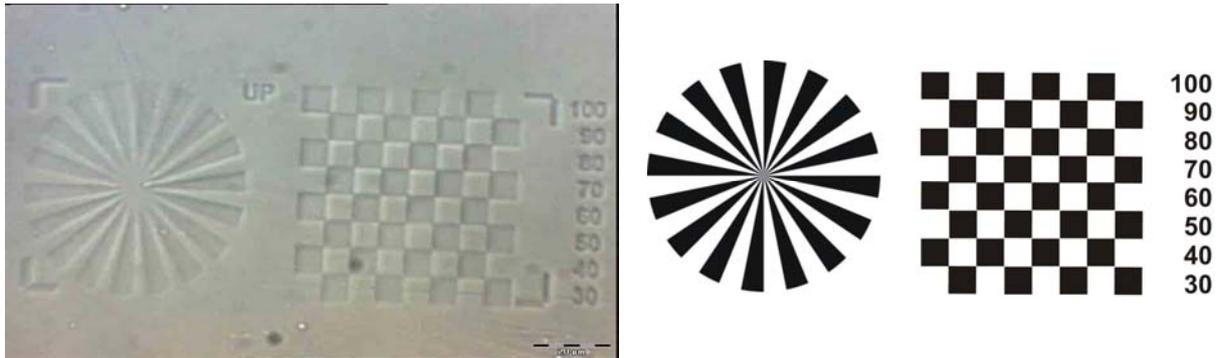
Im Rahmen dieser Arbeit wurden exemplarisch untersucht, inwiefern eine maskenlose Strukturierung einer ATRP-Initiatormolekülmonoschicht mittels FIB auf Glas und zum ersten Mal auch auf leitfähigem ITO-Substrat möglich ist. Die Analytik erfolgte mittels Licht- und Rasterkraftmikroskopie an dem Polymerfilm, der durch ATRP an den nicht gemillten Bereichen gebildet wurde.

Ziel hierbei war es, die FIB-Technik als maskenloses Strukturierungsverfahren für die ATRP zu prüfen und möglichst eine bessere Auflösung als bei der Elektronenstrahlolithografie ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ) zu erlangen. Dabei ist es wichtig, die exakte Dosis einzustellen, um eine optimale Auflösung und Strukturierung zu erhalten.

Die Strukturierung der Initiatorschicht wurde an einem Quanta 3D FEG Zweistrahlensystem (FEI, Eindhoven) durchgeführt, deren nominale Auflösung des Ionenstrahls vom Hersteller<sup>78</sup> mit 7 nm angegeben wird. Um eine vorzeitige unkontrollierte Abtragung der Initiatorschicht mittels des Ionenstrahls zu vermeiden, wurden der Arbeitsabstand (euzentrische Höhe), sowie die Ausrichtung der Probe mittels des Elektronenstrahls (3 kV) durchgeführt. Es wurde neben dem zu strukturierenden Bereich fokussiert, um unerwünschte Modifikationen der Initiatormonolage durch den Ionenstrahl zu vermeiden. Die Strukturierung des Films wurde mittels eines Punktgrafik-unterstützten Prozesses erhalten.

Nach der Polymerisation wurden die Strukturen mittels AFM-Messungen (Agilent AFM 5500), sowohl im dynamischen als auch im Kontaktmodus an Luft, untersucht und die Höhenprofile ausgewertet. Die Filmdicke wurde durch Verwendung über die Topographieprofile mittels einer Fit-Routine der Analysensoftware 'Gwyddion'<sup>79</sup> oder mit dem Programm 'Picoimage' der Firma Agilent bestimmt.

Die ersten Testmuster waren ein Siemensstern und ein Schachbrett, die bei 30 kV und 1 pA, 10 pA bzw. 30 pA sowie unterschiedlichen Belichtungszeiten auf unterschiedlichen Substraten in die ATRP-Initiatormolekülmonoschicht gemillt wurden (Abbildung 34). Die Größen der Muster wurden variiert. Die Kantenlängen der für das Schachbrett verwendeten Quadrate lagen zwischen 5 und 40  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 34:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer mittels FIB strukturierten PMAA-Probe (links) und das entsprechende computer-simulierte Muster (rechts).

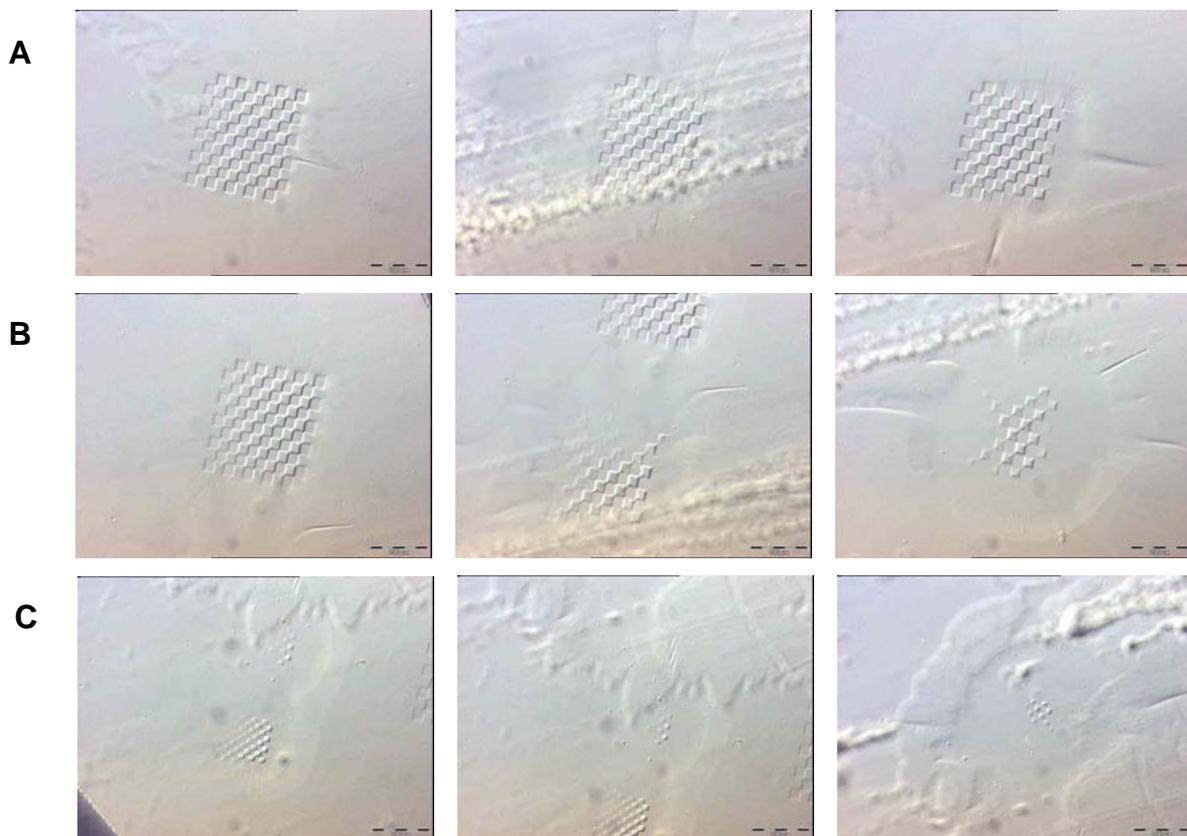
Die Strukturierungsergebnisse (Tabelle 1) der mit unterschiedlichen Bedingungen behandelten Glassubstrate (Abbildung 35) zeigen, dass bei niedrigem Ionenstrom (1 pA) und einer Energie von 30 kV nach 30 s und 60 s die Struktur gut zu erkennen ist. Bei einer Belichtungszeit von 120 s zeigt sich jedoch das trotz guter Auflösung nur Teile der Struktur sichtbar sind und bei den angrenzenden Bereichen, vor allem rechts der Struktur, die Initiatorbeschichtete Oberfläche ebenfalls belichtet wurde und daher dort keine Polymere aufwachsen konnten. Dies kann bei der langen Belichtungsdauer auf Auflade-Effekte zurückgeführt werden, da Glas ein sehr guter Isolator ist und daher die lokal auf die Probe eingetragene Ladung nicht abgeführt werden kann, was zu unerwünschten „Drifts“ während der Strukturierung führt.

Erhöht man den Ionenstrom auf 10 pA erhält man nach 30 s Bestrahlungszeit eine gut ausgeprägte Struktur. Die Auflösung verschlechtert sich jedoch mit zunehmender Bestrahlungszeit (60 s und 180 s) aufgrund der erhöhten Dosis an Galliumionen. Die Defektrate wird größer. Nach 180 s Bestrahlung des Ionenstrahls ist nur noch ein Teil der Struktur gut erkennbar. Der „charging“-Effekt ist hier schon sehr ausgeprägt.

Bei einem Ionenstrom von 30 pA ist die Struktur bei Belichtungszeiten von 10 s, 30 s und 60 s nie vollständig vorhanden. Der „charging“-Effekt ist bei dieser Ionenstromstärke so ausgeprägt, dass die ATRP-Monoschicht in einem größeren Bereich abgetragen wird und die Struktur nach der Polymerisation unvollständig zu sehen ist.

**Tabelle 1:** Verwendete Parameter bei der Strukturierung mittels FIB und Kennzeichnung der Proben in Abbildung 35 auf Glassubstrat.

Bezeichnung	Bedingungen	Strahlenstrom (Apertur)	Spot (von links nach rechts)
A	30 kV	1 pA	30 s
			60 s
			120 s
B	30 kV	10 pA	30 s
			60 s
			180 s
C	30 kV	30 pA	10 s
			30 s
			60 s



**Abbildung 35:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mittels FIB strukturierter PMAA-Proben mit unterschiedlichen Bedingungen (Tabelle 1) auf Glassubstrat.

Diese Ergebnisse zeigen, dass je größer die Apertur (beam current und damit Galliumionendosis) ist, desto unschärfer wird der Spot. Bei Glas wird der „charging“-Effekt gravierender, je größer die Dosis bzw. die Apertur wird. Der damit verbundene Drift erhöht sich ebenfalls, sodass keine definierten Strukturen mehr erhalten werden.

Für Glas wurde bei niedrigem Ionenstrom (1 pA) und bei kurzen Belichtungszeiten von 30 s und 60 s und bei 10 pA und 30 s die besten Ergebnisse erhalten. Die Strukturen waren bei diesen Bedingungen sehr gut definiert.

Die Eindringtiefe des Ionenstrahls wurde nicht untersucht, da es für die Fragestellung, ob sich die FIB-Methode für die Strukturierung und der anschließenden Polymerisation eignet, nicht von Bedeutung ist. Vermutlich dringt der Strahl aber bei längerer Bestrahlung der Initiatormonoschicht komplett durch die Monolage hindurch und millt das Glas, wobei die mittels AFM bestimmten Höhen der erzeugten Polymerfilme, keine signifikanten Änderungen zeigen.

Die auf ITO-Substraten erhaltenen Strukturierungsergebnisse und dazugehörigen Parameter sind in Abbildung 36 und in Tabelle 2 gezeigt.

**Tabelle 2:** Verwendete Parameter bei der Strukturierung mittels FIB und Kennzeichnung der Proben in Abbildung 35 auf ITO.

Bezeichnung	Bedingungen	Strahlenstrom (Apertur)	Spot (von links nach rechts)
A	30 kV	1 pA	60 s
			120 s
			240 s
B	30 kV	10 pA	30 s
			60 s
			90 s
C	30 kV	30 pA	10 s
			30 s
			45 s

Die Struktur bei einer Belichtungszeit von 60 s und einem Strahlstrom von 1 pA ist wenig ausgeprägt. Die Strukturschärfe steigt jedoch mit steigender Bestrahlungszeit. Nach 240 s ist die Struktur ausgeprägt, aber relativ unscharf, was wiederum auf „Drifts“ bei längeren Belichtungszeiten zurückgeführt werden kann. Immer besser ausgeprägte Strukturen erhält man bei einem Strahlstrom von 10 pA mit steigender

Bestrahlungszeit. Bei 30 pA sind die Strukturen bei den gewählten Belichtungszeiten von 10 s, 30 s und 45 s nahezu identisch.

Ein „charging“-Effekt und die damit verbundene Verschlechterung der Auflösung mit zunehmender Bestrahlungszeit konnte im Gegensatz zur Strukturierung auf den Glassubstraten hier kaum beobachtet werden. Dies ist auf die leitende ITO-Schicht des Substrats zurückzuführen.

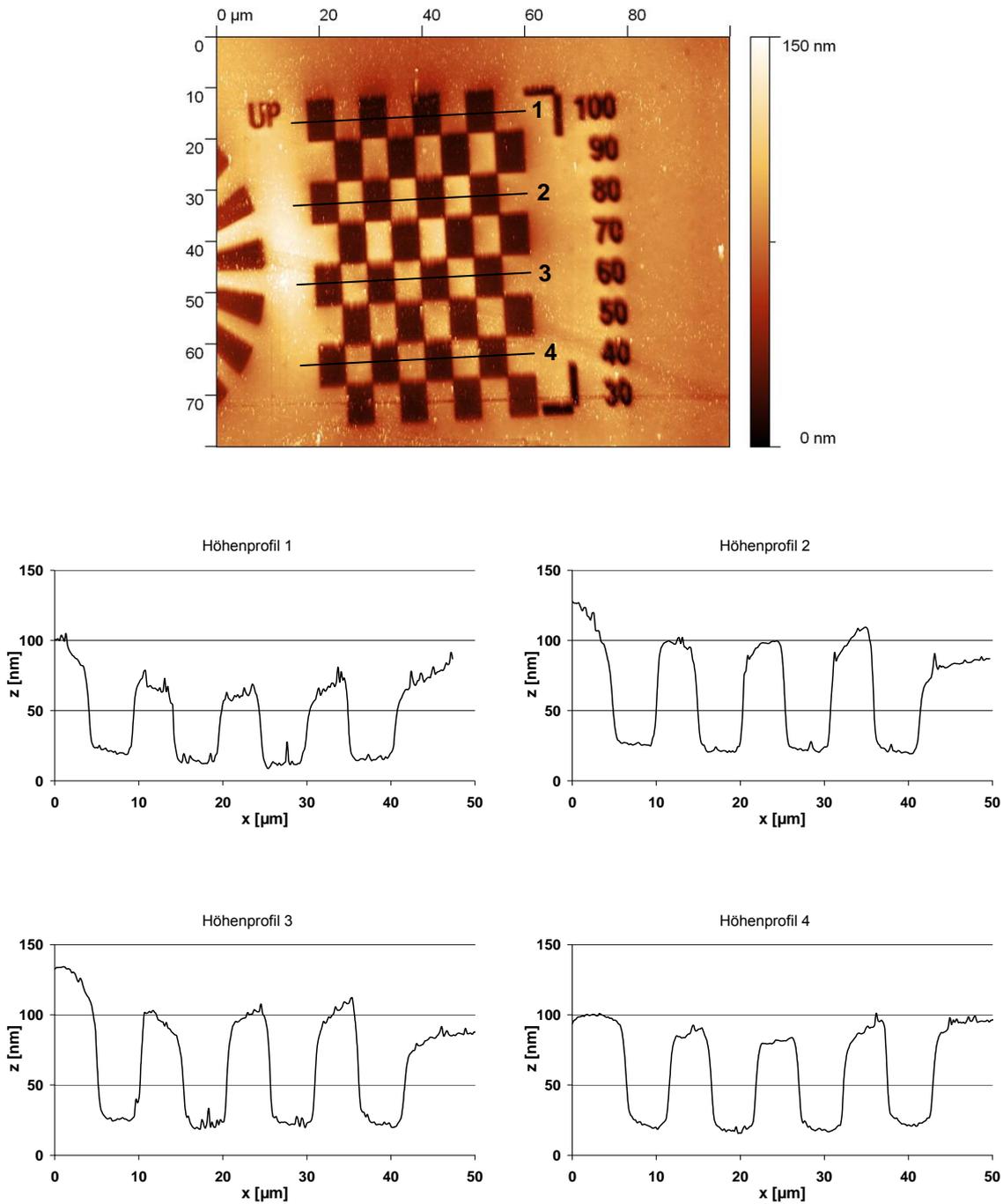


**Abbildung 36:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mittels FIB strukturierter PMAA-Proben mit unterschiedlichen Bedingungen (Tabelle 2) auf ITO. Größenbalken: 100 nm.

Die Höhe des Polymerdünnschicht wurde mittels AFM bestimmt und war in der Regel sehr gleichmäßig (Abbildung 37). Die Schichthöhen auf Glassubstraten betragen 120 bis 250 nm und für ITO-Substrate 15 bis 20 nm.

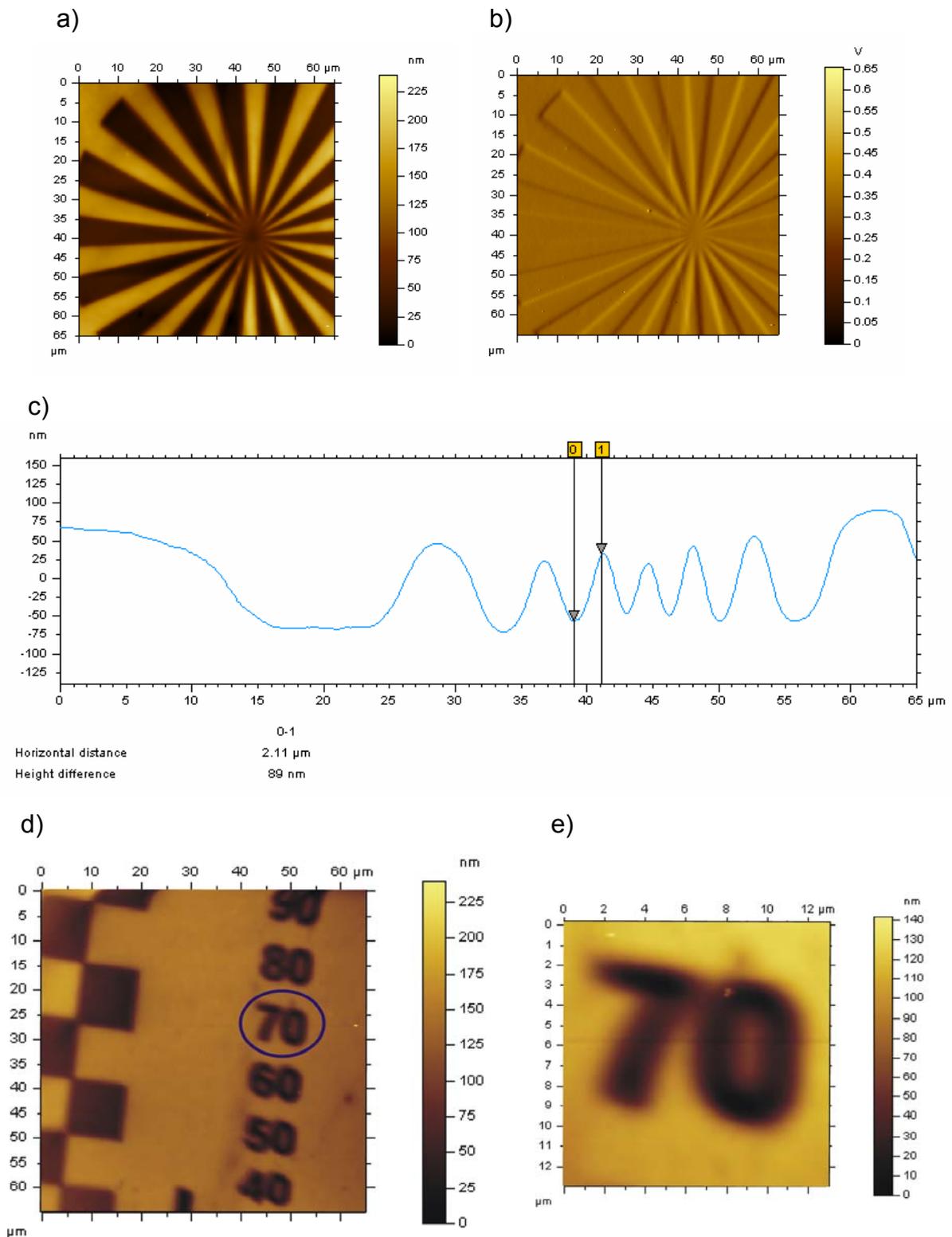
Die Dicke des Polymerdünnschicht ist abhängig von der Oberflächenchemie der verschiedenen Substrate. Auf ITO-Substraten erzeugte Polymerfilme wurden niedriger als diejenigen, die auf Glas aufpolymerisiert wurden. Mögliche Gründe sind die Rauigkeit der ITO-Oberfläche oder die Oberflächenchemie. Außerdem muss die Größenbeziehung zwischen Strukturgröße und der Dicke der Polymerstreifen

beachtet werden, da Dünnefilme mit kleineren Strukturen dünner sind als Filme mit großen Mustern ( $> 10 \mu\text{m}$ ). Genauer wird dies in Kapitel 3.7 beschrieben.



**Abbildung 37:** Topografisches AFM-Bild einer mittels FIB strukturierten PMAA-Bürste auf Glas und die dazugehörigen Höhenprofile.

Das AFM-Bild eines polymerisierten Siemenssterns und der Nummerierungsmarkierung des Schachbrettmusters auf einem ITO-Substrat sind in Abbildung 38 gezeigt.



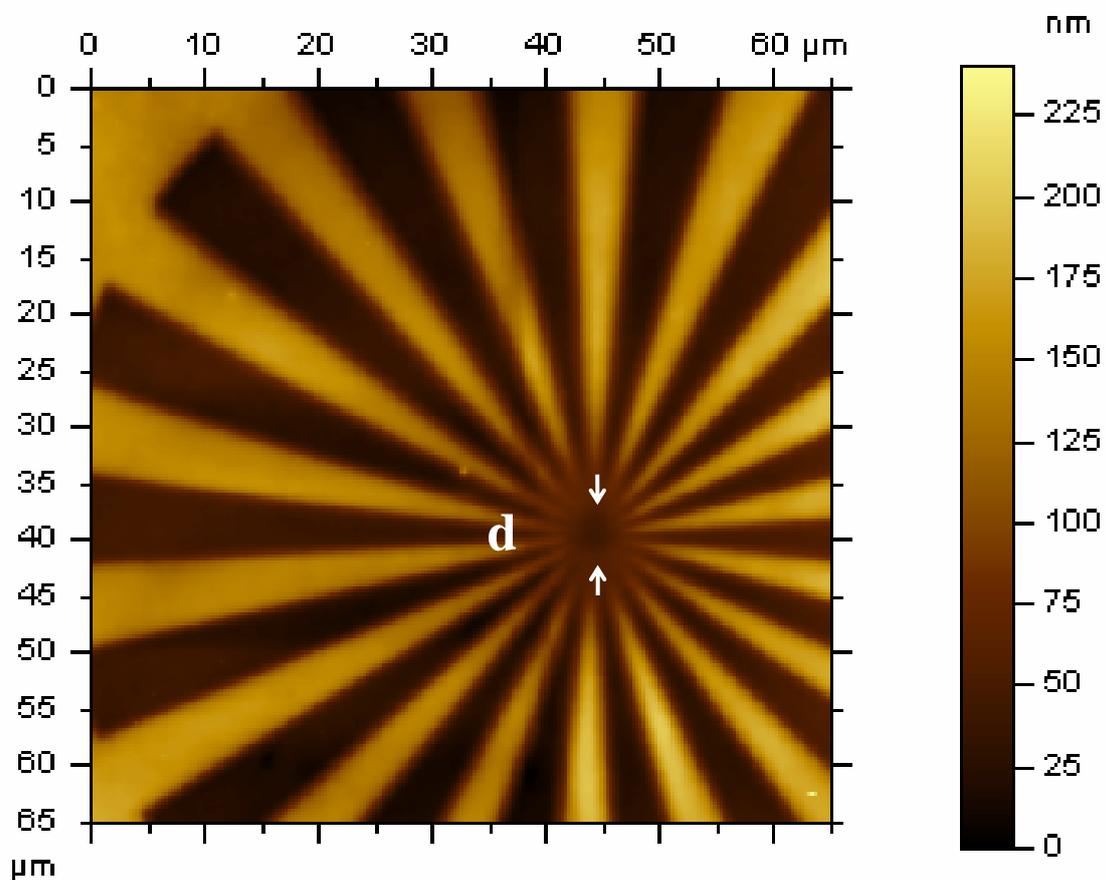
**Abbildung 38:** AFM-Bild strukturierter PMAA-Bürsten auf einem ITO-Substrat; Topografie (a), Amplitude (b) und Höhenprofil (c) des Siemenssterns, Topografie (d), vergrößerter Ausschnitt (e) der Nummerierungsmarkierung.

Die Bestimmung der Auflösung wurde mittels des Siemenssterns durchgeführt. Dazu wurde er mit dem AFM abgescannert und der Durchmesser  $d$  des dunkleren Flecks in der Mitte bestimmt (Abbildung 39), aus dem die Auflösung  $l$  mit der folgenden Formel berechnet werden kann:

$$l = (\pi d/n)$$

wobei  $d$  der Durchmesser des inneren Kreises und  $n$  die Anzahl der schwarzen und weißen Bereiche ist.

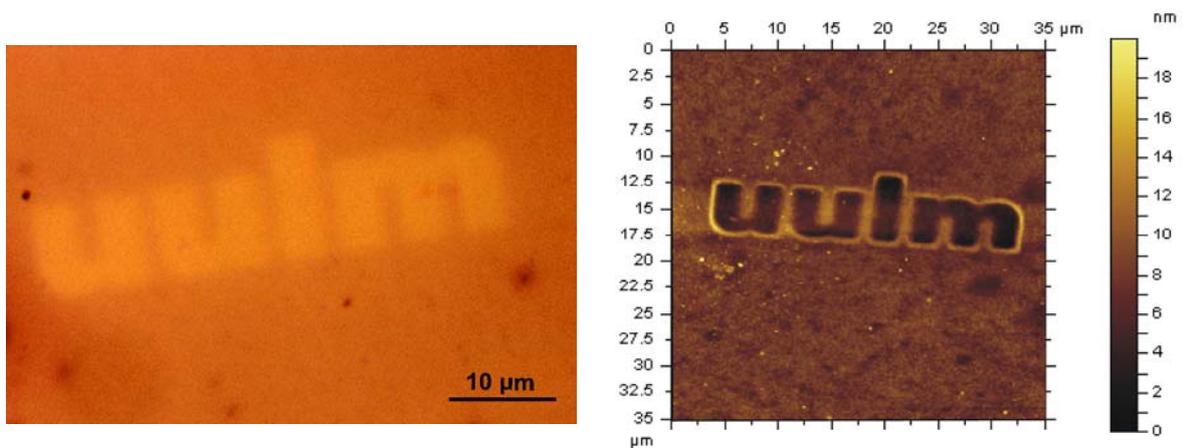
Für Glas wurde eine Auflösung von 350 nm, für ITO eine von 40 nm berechnet. Für eine allgemein gültigere Auflösung der Methode müssen allerdings weitere Messungen erfolgen.



**Abbildung 39:** AFM-Bild eines polymerisierten Siemenssterns auf einem ITO-Substrat.

ITO-Substrate stellen aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit und ihrer hohen Transparenz ein interessantes Substrat dar.<sup>80</sup> Trotz der völlig anderen Oberflächenchemie ist es durch Modifizierung der Polymerisationsschritte zum ersten Mal gelungen, PMAA-Bürsten auf leitfähigen Substraten zu erzeugen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mittels des FIB-Verfahrens Strukturen  $< 2 \mu\text{m}$  sowohl auf Glassubstraten als auch auf ITO-beschichtete Substrate geschrieben werden können (Abbildung 40). Dabei ist die unterste Grenze des Möglichen jedoch noch nicht ausgereizt. Bei der Verwendung nicht leitfähiger Oberflächen wie z. B. Glas konnte eine Auflösungsgrenze von 350 nm nicht unterschritten werden, da bei diesen Substraten die elektrostatische Aufladung zu groß wird. Die Strukturen werden undefinierter und der angrenzende Bereich des zu millenden Bereichs wird ebenfalls vom Ionenstrahl getroffen, sodass dort die Polymerisation nicht stattfinden kann.



**Abbildung 40:** Lichtmikroskopische Aufnahme und AFM-Bild eines Musters auf ITO-Substrat.

Auf leitfähigen Substraten wie ITO-beschichteten Substraten ist es jedoch erstmals gelungen, strukturierte PMAA-Dünnschichten durch Modifizierung der Syntheseschritte herzustellen, in denen definierte Strukturen im Nanometerbereich mit einer Auflösung von weniger als 40 nm erzeugt werden konnten.

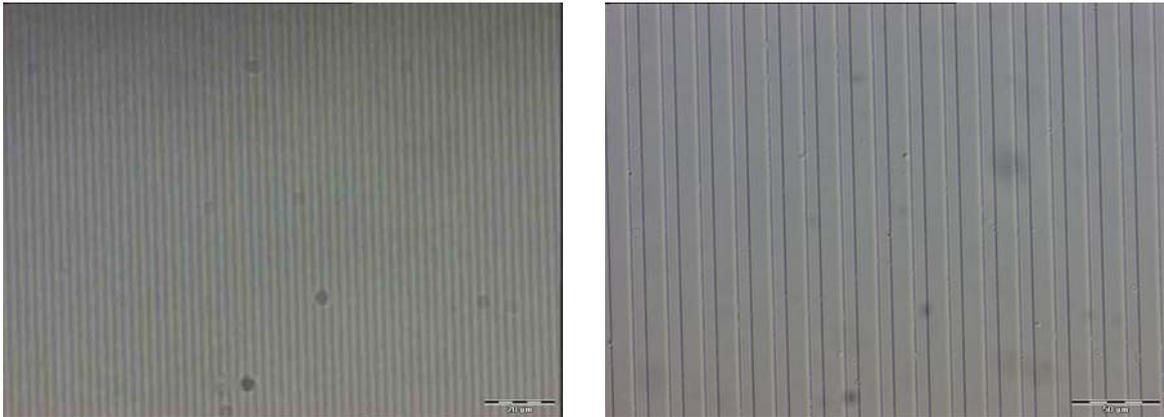
### 3.6 Lackauftrag von Polymethacrylsäure mit anschließender UV-Belichtung und Entwicklung

Neben der Beschichtung mit Polymethacrylsäure (engl.: poly(methacrylic acid), PMAA) mittels ATRP wurde versucht, eine PMAA-Schicht durch Auftragen eines Fotolacks (Resist) via Aufschleudern (spin-coating)<sup>81</sup> und anschließender Verseifung zu synthetisieren. Bei dem verwendeten Fotolack handelt es sich um einen Polymethylmethacrylat-Lack (engl.: poly(methyl methacrylic acid), PMMA) mit einem Molekulargewicht von 950 kg/mol. PMMA ist ein Positivlack, dessen Bindungen infolge der Elektronenstrahlbelichtung aufgebrochen werden. Hierfür wurden die Glassubstrate zunächst – wie in der Literatur<sup>44</sup> beschrieben – gereinigt. Im Reinraum des Technikums der Universität Ulm wurden sie nochmals für 5 min in Aceton (VLSI Selectipur) und 1 min in Isopropanol (VLSI Selectipur) gereinigt und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet. Dann wurde das Glassubstrat bei 180°C kurz erhitzt. Nach Abkühlen des Substrats wurde der Fotolack mit einer Drehgeschwindigkeit von 4000 rpm 60 s lang aufgeschleudert.<sup>82</sup>

Nach dem Ausbacken für 5½ min bei 180°C und Abkühlen wurde erneut eine PMMA-Lackschicht mit einer Drehgeschwindigkeit von 6000 rpm 60 s lang aufgeschleudert. Anschließend wurde das Substrat wieder für 5½ min bei 180°C ausgebacken und abgekühlt. Das Backen (Softbake) soll ein Verkleben mit der Maske vermeiden, die Lackanhaftung zum Substrat verbessern und das Anlösen bereits aufgebrachtener Schichten verhindern.

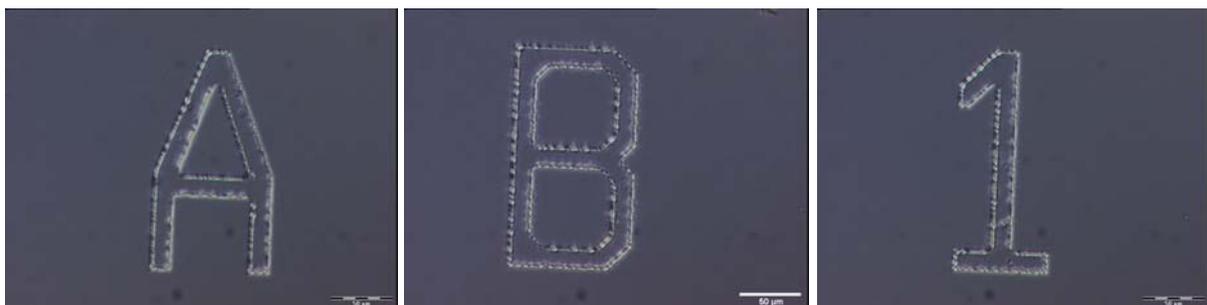
Beim ersten Aufschleudern wurde eine Schichtdicke von 0.27 µm und beim Zweiten eine Dicke von 0.22 µm erreicht, was einer Gesamtdicke von etwa 500 nm entspricht. Diese Mehrfachbelackung gibt dem Fotolack eine größere Beständigkeit. Die Glassubstrate wurden mit dem Flutbelichter (UV-Lampe im Reinraum des Technikums der Universität Ulm) für 15, 20 und für 35 min mit einer Maske mit Streifenmuster belichtet; dadurch wurde der Fotolack chemisch verändert. In einem nachfolgenden Entwicklungsprozess wurden die belichteten Stellen selektiv entfernt. Anschließend wurden die belichteten Proben entwickelt. Dazu wurden die Glassubstrate für 100 s in eine Lösung aus MIBK:IPA (Methylisobutylketon:Isopropanol) im Verhältnis 3 : 1 und anschließend für 45 s in reines Isopropanol gelegt. Zum Schluss wurden die Substrate im Stickstoffstrom getrocknet.

Die nachfolgenden Bilder sind DIC (difference interference contrast)-Aufnahmen der Ergebnisse mit unterschiedlichen Belichtungszeiten. Die Bilder mit einer Belichtungszeit von 35 min sind in Abbildung 41 gezeigt. Bei der großen Struktur ist eine leichte Überbelichtung zu erkennen. Sie zeichnet sich durch die Unregelmäßigkeit der Kanten, die Verringerung der Streifenbreite und die damit verbundene Zwischenraumverbreiterung aus.



**Abbildung 41:** DIC-Aufnahmen nach 35 min Belichtung der strukturierten PMMA-Lackschicht mit 1.25 µm (links) und mit 10 µm Streifenbreite (rechts).

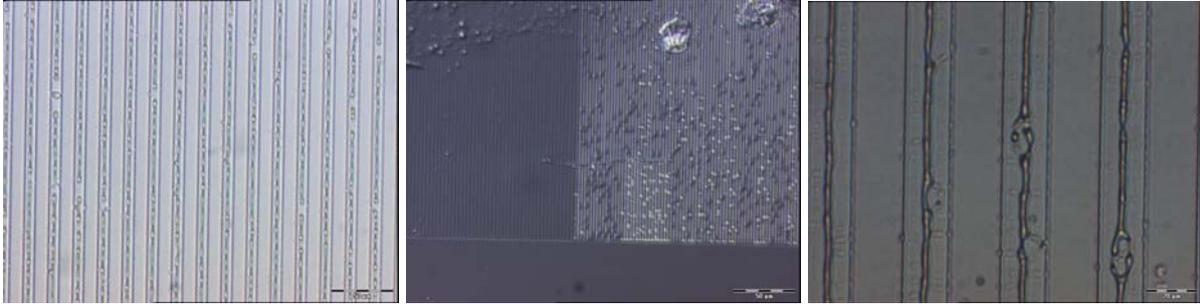
Bei einer Belichtungszeit von 20 min und einer Entwicklungszeit von 100 s wurde die Struktur nicht vollständig entwickelt. Dies lässt auf eine zu kurze Belichtung, also Unterbelichtung, schließen (Abbildung 42).



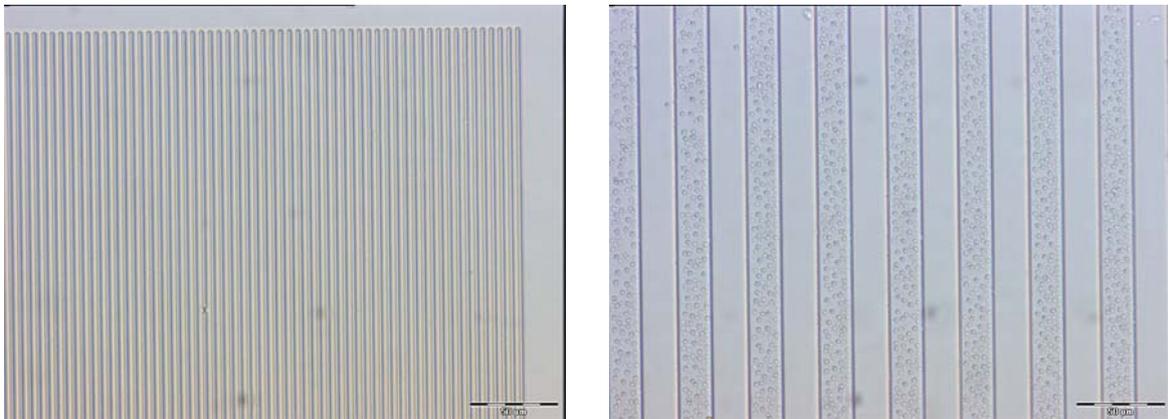
**Abbildung 42:** DIC-Aufnahmen nach 20 min Belichtung der strukturierten PMMA-Schicht.

Die Aufnahmen in Abbildung 43 stammen von einer 20 min belichteten Probe. Diese wurde 4 min anstatt 100 s mit der Entwicklerlösung behandelt. Dies war zu lange, wie in Abbildung 43 deutlich zu erkennen ist: Die Probe war überentwickelt.

Bei einer Belichtung von 15 min sind zwar die kleineren Strukturen gut entwickelt (Abbildung 44, links), aber bei größeren Strukturen – 20  $\mu\text{m}$  Streifenbreite – ist die Struktur nicht gut belichtet (Abbildung 44, rechts).

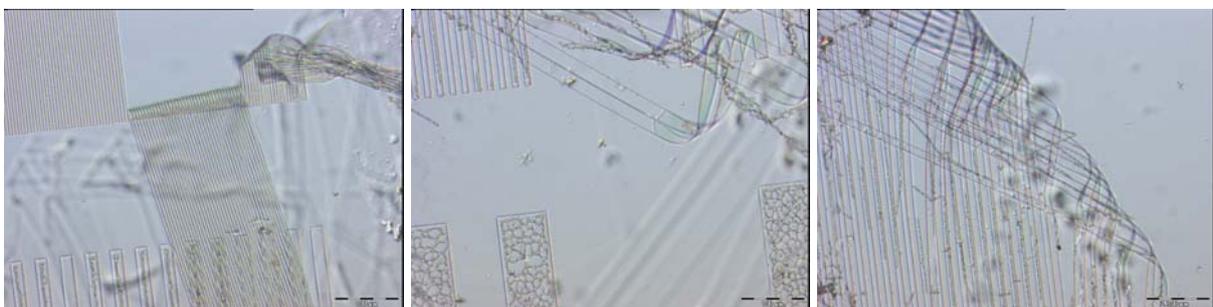


**Abbildung 43:** DIC-Aufnahmen nach 20 min Belichtung der strukturierten PMMA-Lackschicht mit 4 min Entwicklung.



**Abbildung 44:** DIC-Aufnahmen nach 15 min Belichtung der strukturierten PMMA-Schicht.

Anschließend wurde versucht, die PMMA-Schicht mittels 1 M KOH-Lösung zu PMAA zu verseifen. Dabei lösten sich die Strukturen vom Substrat ab (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Mit 1 M KOH behandeltes, strukturiertes PMMA-beschichtetes Glassubstrat.

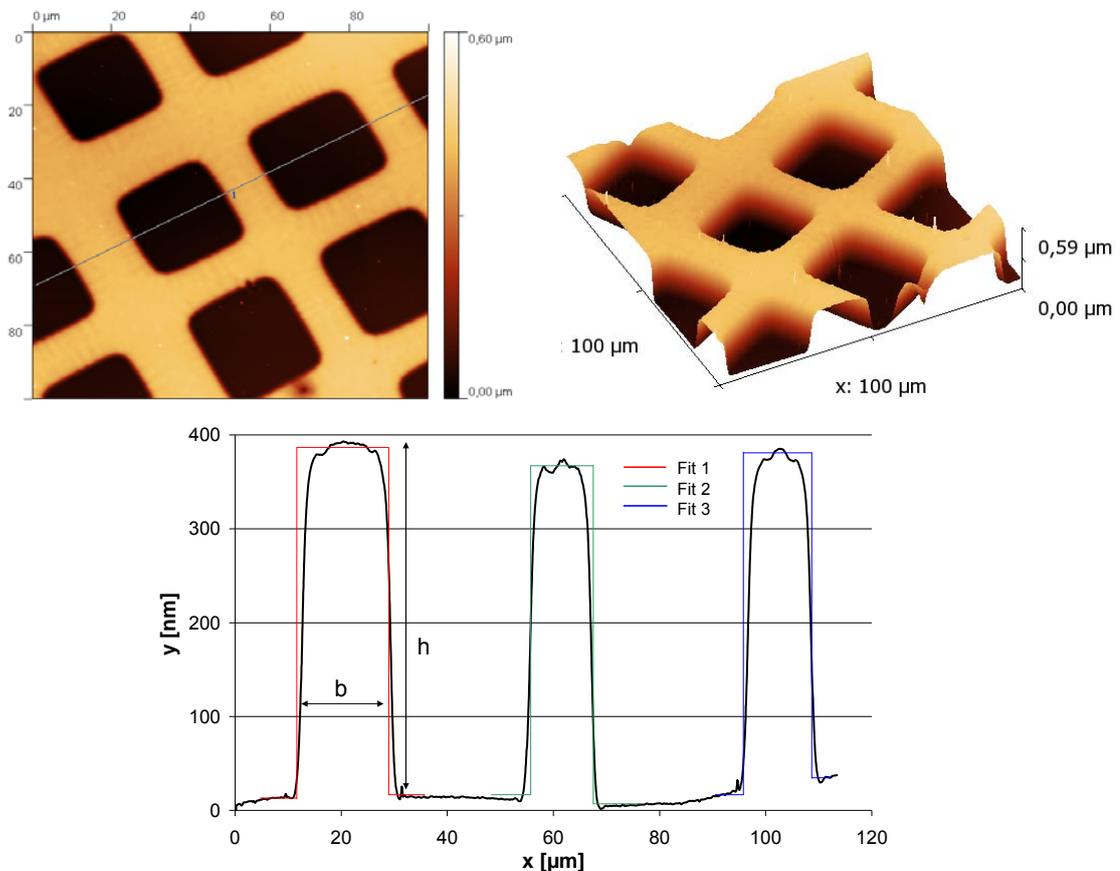
Zusammenfassend lässt sich bilanzieren, dass das Aufschleuderverfahren ein sehr einfaches Verfahren ist, die Parameter der Entwicklung aber nicht optimal den unterschiedlichen Strukturfeldern aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturgrößen angepasst werden können. Für einige Strukturgrößen ist die jeweils benutzte Belichtungszeit richtig, für andere aber zu lang (Überbelichtung) oder zu kurz (Unterbelichtung). Deshalb werden bei anderen Lithografieverfahren wie der Elektronenstrahlithografie unter Verwendung eines Lackes je nach Größe der Struktur eine unterschiedliche Dosis verwendet. Bei dieser Arbeit würde es den Größenbereich auf zwei bis drei Strukturgrößen beschränken. Dieses steht jedoch im Gegensatz zur Aufgabenstellung, eine möglichst große Vielfalt an Strukturgrößen zu erreichen.

Des Weiteren sind dünne Deckgläser aufgrund ihrer leichten Zerbrechlichkeit nicht gut für den Aufschleuder- und Entwicklungsprozess geeignet. Auch ohne die Problematik der Verseifung zu berücksichtigen, scheint dieses mehrstufige Verfahren für eine Strukturentwicklung gemäß dem zu verfolgenden Thema nicht geeignet. Dem wurde daher nicht weiter nachgegangen.

### 3.7 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Polymerbürsten

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine wichtige Untersuchungsmethode, bei der nicht nur die Oberflächentopografie (z. B. die Höhe) der Polymerbürsten routinemäßig abgerastert wird, sondern bei der auch ein besseres Verständnis der mechanischen Eigenschaften der Polymerbürsten sowohl im trockenen Zustand als auch in Lösung gewonnen werden kann.

Für die genauen Polymerschichtbestimmungen sowohl an unstrukturierten als auch an strukturierten Proben wurden AFM-Messungen durchgeführt. Bei unstrukturierten Proben wurde die Probe mittels einer Pinzette angekratzt. Bei strukturierten Proben konnte die Oberflächentopografie sofort abgerastert werden. Die Polymerbürsten wurden an drei unterschiedlichen Stellen einer Strukturgröße an Luft abgerastert, um eine statistische Verteilung zu bekommen. Die Abbildung 46 und 45 zeigen AFM-Topografien, 3D-Bilder und Höhenprofile von zwei mit TEM-Netzen mikrostrukturierten PMAA-Bürstenproben (30 min Polymerisationszeit) in trockenem Zustand.

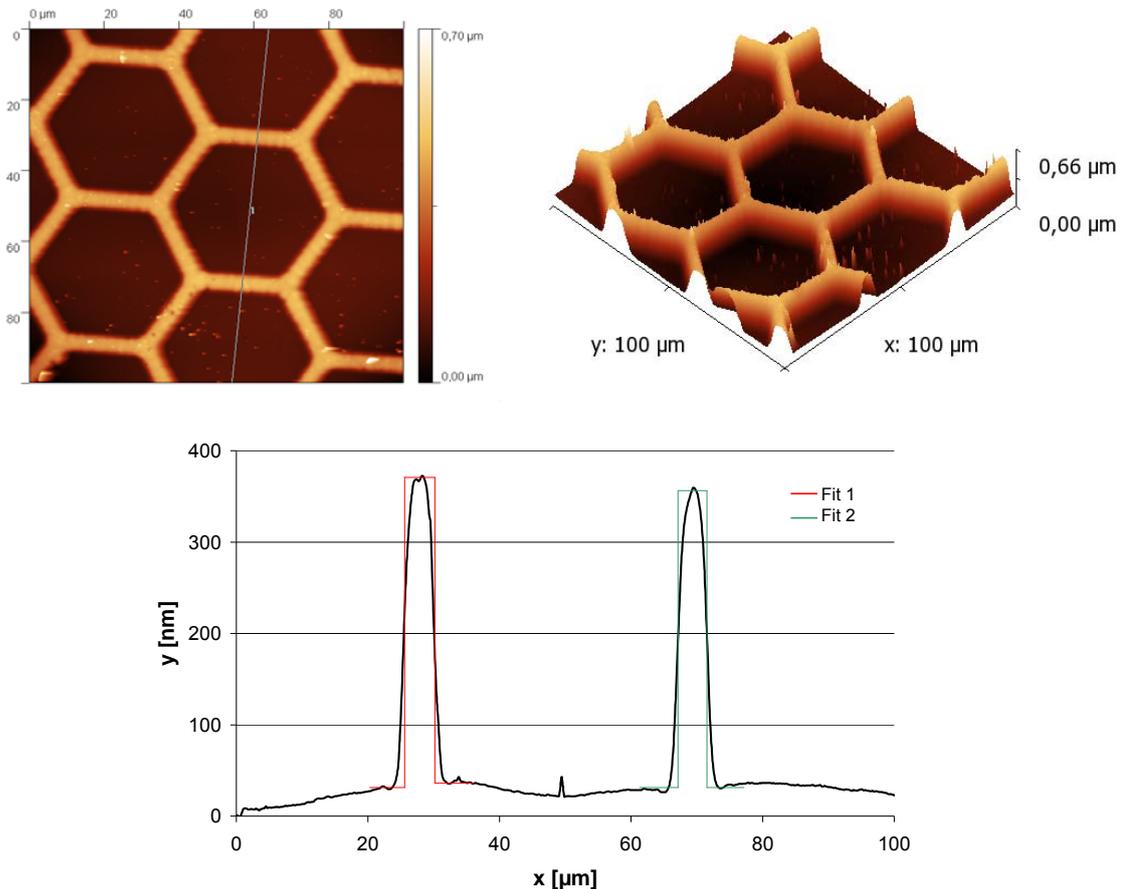


**Abbildung 46:** Topografisches AFM-Bild, 3D-Bild und entsprechendes Höhenprofil von quadratisch-strukturierten PMAA-Bürsten.

**Tabelle 3:** Höhenprofile von quadratisch-strukturierten PMAA-Bürsten mit TEM-Netzen als Maske.

Höhenprofil	Höhe h [nm]	Streifenbreite b [ $\mu\text{m}$ ]
rot	$375 \pm 7$	$6 \pm 0.2$
grün	$66 \pm 4$	$11 \pm 0.2$
blau	$362 \pm 8$	$12 \pm 0.2$

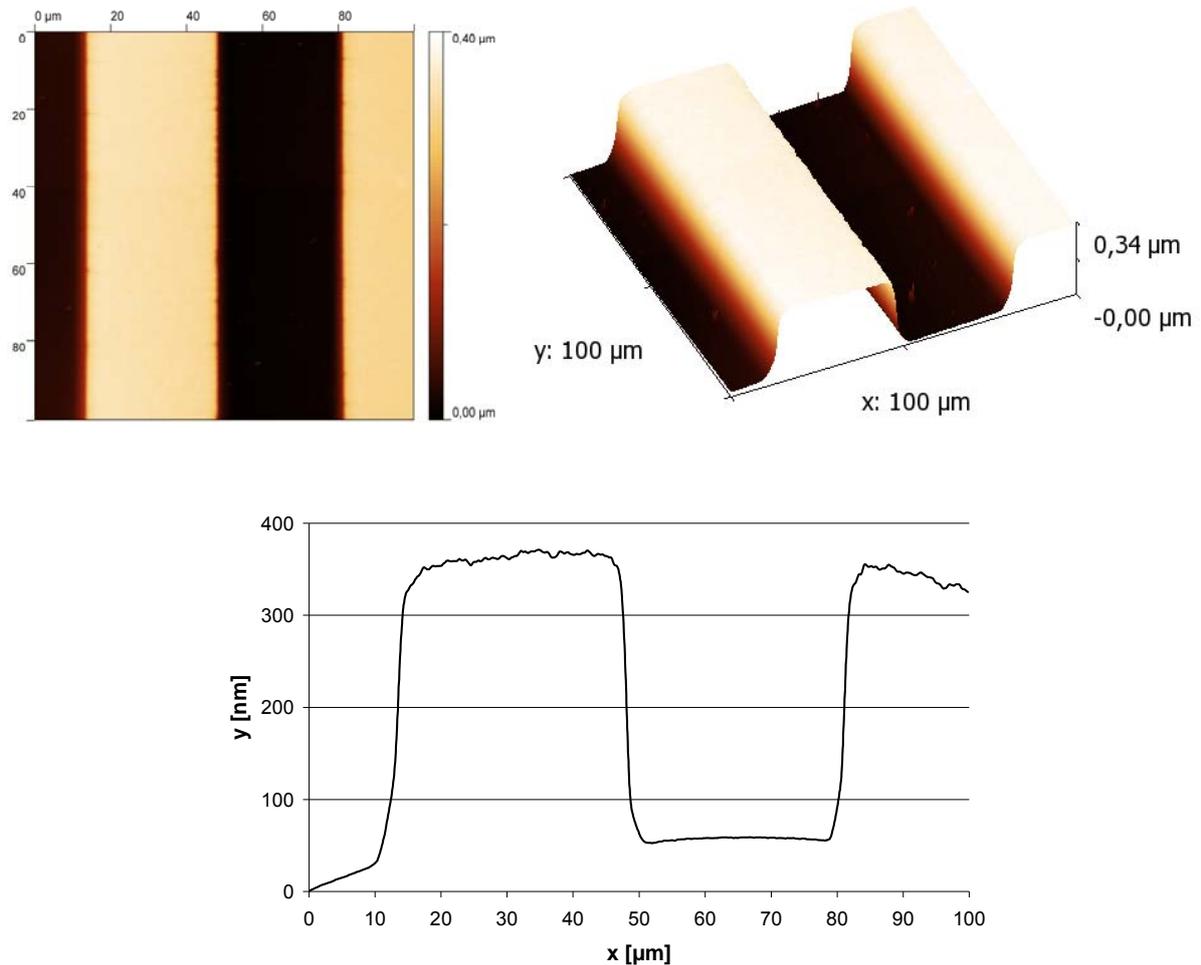
Innerhalb der gemessenen Bereiche sind die strukturierten Polymerbürsten gleichförmig und haben wohldefinierte, klar abgegrenzte Profile. Die Auflösung in z-Richtung eines kalibrierten AFM-Scanners ist kleiner als 1 Å. Folglich sind die AFM-Höhenbestimmungen sehr genau. Die Fitmethode, die für die Analyse der Topografien verwendet wurde, gibt eine Höhenunsicherheit von etwa  $\pm 5$  nm. Abweichungen in einer Probe aufgrund einer inhomogenen Polymerisation sind möglich, wurden aber mit der angewandten Methode nicht festgestellt.



**Abbildung 47:** Topografisches AFM-Bild, 3D-Bild und entsprechendes Höhenprofil von hexagonal-strukturierten PMAA-Bürsten.

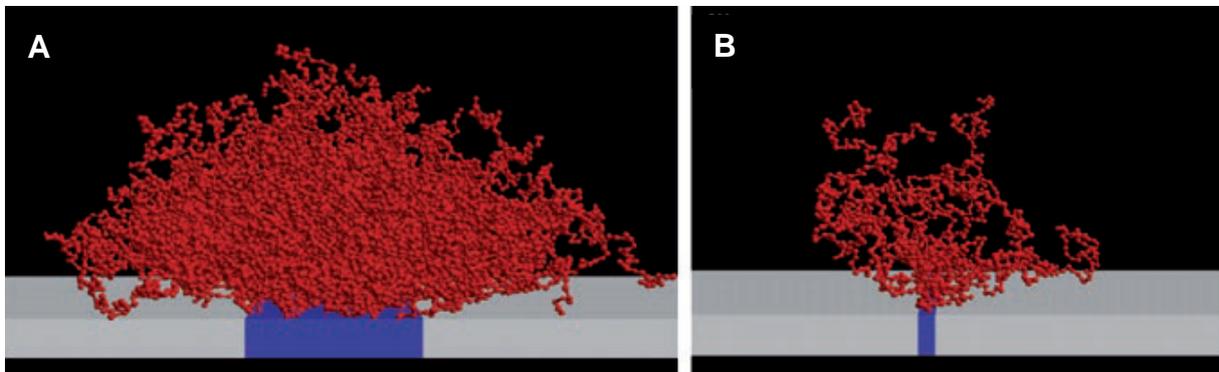
Abbildung 48 zeigt das topografische AFM-Bild, 3D-Bild und das dazugehörige Höhenprofil einer 40  $\mu\text{m}$  breiten, mit einer Quarzmaske strukturierten, Streifen-

struktur einer PMAA-Bürste. Diese ist stellvertretend für alle gemessenen Streifenbreiten (1.25  $\mu\text{m}$ , 2.5  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$ ), die im Anhang jeweils mit der topografischen Aufnahme, dem 3D-Bild und dem entsprechenden Höhenprofil aufgeführt sind.



**Abbildung 48:** Topografisches AFM-Bild, 3D-Bild und entsprechendes Höhenprofil einer 40  $\mu\text{m}$  breiten Streifenstruktur einer PMAA-Bürste.

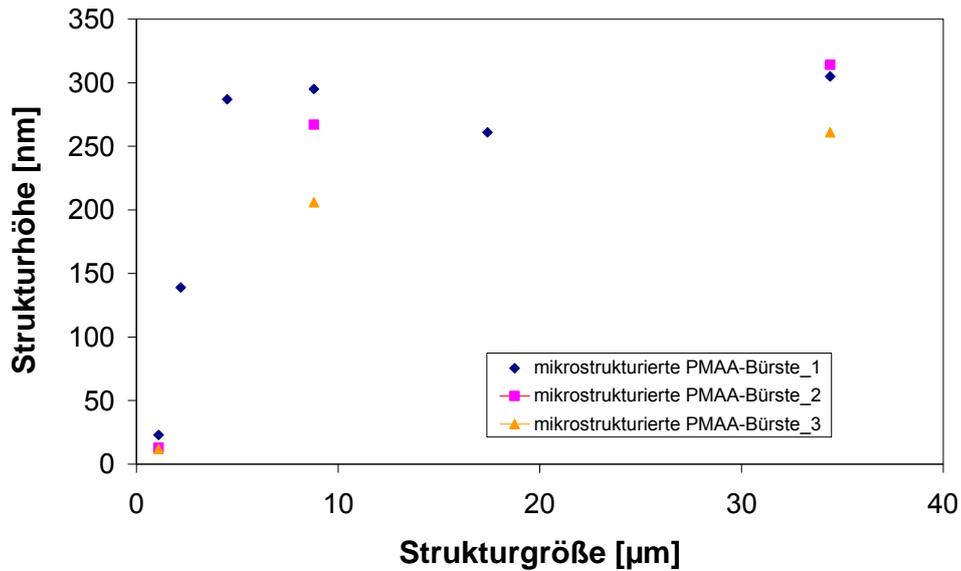
Aufgrund ihrer Pfropfdichte strecken sich die Polymerbürsten senkrecht zur Substratoberfläche nach oben. Am Rand eines Streifens wachsende Polymerbürsten haben auf einer Seite keine Bürstennachbarn und können sich aufgrund des freien Platzes weiter nach außen beugen (Verkleinerung der sterischen Hinderung). Dies hat zur Folge, dass der Polymerstreifen (im AFM-Topografiebild) breiter erscheint als er tatsächlich ist. Je kleiner die Strukturbreite wird, desto weniger Polymerbürsten strecken sich senkrecht nach oben. Die Bürsten können sich auf der kleinen Pfropffläche freier bewegen und die Polymerbürstenhöhe wird mittels AFM weniger hoch gemessen. Diese Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur<sup>83,84</sup> beschriebenen experimentellen Beobachtungen und Computersimulationen überein (Abbildung 49).



**Abbildung 49:** Simulationsbilder strukturierter Polymerbürsten mit zwei unterschiedlichen Streifenweiten.<sup>83</sup>

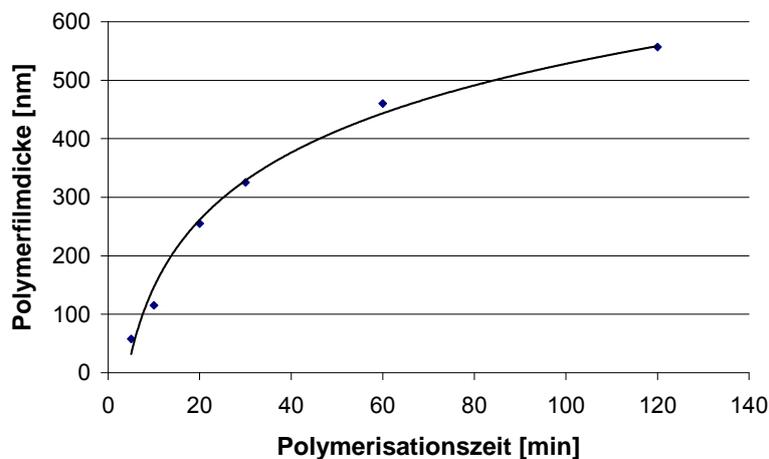
Die Beziehung der Polymerbürstenhöhe in Bezug zur Streifenbreite wurde genauer untersucht. Trägt man die Höhe der Bürsten in Abhängigkeit der Strukturgröße auf, ergibt sich ein exponentieller Anstieg der Polymerbürstendicke mit zunehmender Strukturbreite, der sich einem Grenzbereich von ungefähr 350 nm bis 400 nm annähert (Abbildung 50).

Diese Ergebnisse mussten bei den Charakterisierungen berücksichtigt werden. Um vergleichbare Untersuchungsbedingungen zu schaffen, wurden die Strukturgrößen von 20  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$  für die Höhenangaben verwendet.



**Abbildung 50:** Entwicklung der Filmdicke als Funktion der Streifenbreite der Polymerbürsten.

Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Entwicklung der Filmdicke als Funktion der Polymerisationszeit für die ATRP von Natriummethacrylat (Abbildung 51). Mit steigender Polymerisationszeit nimmt auch die Filmdicke der Polymerbürsten zu. Die Bildung der Polymerbürsten ist anfänglich schnell, was sich in einem rasanten Anstieg der Polymerdicke widerspiegelt. Nach langer Reaktionszeit scheint der Anstieg der Bürstendicke geringer zu werden und sich einem Grenzwert anzunähern. Dies ist auf den Verlust der aktiven Kettenenden oder auf den Anstieg der Deaktivierungskonzentration zurückzuführen, die den Aktivierung/Deaktivierungskreislauf verlangsamt, was wiederum das Polymerbürstenwachstum beeinträchtigt.



**Abbildung 51:** Entwicklung der Filmdicke als Funktion der Polymerisationszeit für die ATRP von Natriummethacrylat.

## 3.8 Charakterisierung der Polymerdünnschichten mittels Mach-Zehnder-Interferometrie

### 3.8.1 Methoden für 3D-Oberflächencharakterisierung

Für die (industrielle) Anwendung transparenter Polymerfilme ist es unbedingt erforderlich, ihre Form zu charakterisieren, bevor weitere Prozessschritte durchgeführt werden, da Proben mit Strukturfehlern oder einer großen Menge an Verunreinigungen zu einer Verringerung der Produktqualität und zu hohen Produktionsausfallraten führen können.

Die Synthese mikrostrukturierter Polymerbürsten, z. B. als Beschichtungen für biomedizinische Implantate oder als Zellkultursubstrate, ist eine Herausforderung, da ihre gleichmäßige strukturelle Vollkommenheit über einen weiten Bereich garantiert werden muss. Hierfür ist eine zuverlässige, zerstörungsfreie Höhenabtasttechnik erforderlich, die eine sehr schnelle Kontrolle von Proben im Quadratzentimeterbereich gewährleistet.

Die gebräuchlichsten Verfahren zur Filmdickenbestimmung für mikrostrukturierte Oberflächen können formal in Kontakt- und kontaktlose Methoden gegliedert werden (Tabelle 4). Die Rasterkraftmikroskopie und das Stylus-Profilometer beruhen auf einem mechanischen Abtasten der Oberflächen. Beide Methoden sind in vertikaler Richtung sehr exakt (theoretische Auflösung  $\leq 1 \text{ \AA}$ ). Während das Stylus Profilometer eine horizontale Auflösung von typischerweise  $2 \text{ \mu m}$  und mehr (abhängig vom Stylusdurchmesser) ermöglicht, ist mit der Rasterkraftmikroskopie eine Auflösung bis zu wenigen Nanometern möglich. Die mechanische Abtastung (mit hoher Auflösung) führt bei diesen Methoden jedoch zu langen Messzeiten. Hinzu kommt, dass die horizontale Abtastfläche bei kommerziell erhältlichen Rasterkraftmikroskopen auf typischerweise  $100 \text{ \mu m}^2$  beschränkt ist. Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Nachteil der Kontaktverfahren ist die mögliche Manipulation oder sogar die Beschädigung weicher Proben.

Konfokale Mikroskopie ist eine Abtastmethode, die eine kontaktlose Detektion der Oberflächenstrukturen ermöglicht. Diese Verfahren sind z. B. Akustische Mikroskopie oder konfokale Laser-Raster-Mikroskopie (engl.: confocal laser scanning microscopy, CLSM) und ermöglichen in kürzester Zeit Untersuchungen von großen Probenflächen im  $\text{mm}^2$ -Bereich mit fokussierten Ultraschall- bzw. Laserstrahlen. Aufgrund der Abbe'schen Auflösungsgrenze (x-, y-, z-Auflösung: einige  $100 \text{ nm}$ ) ist die

Auflösung dieser Messtechnik jedoch begrenzt. Diese Begrenzung kann mit optischer Rasternahfeldmikroskopie (NSOM/SNOM) überwunden werden. Hierbei ist die laterale Auflösung nur durch die Blende der Sonde bestimmt, die auf bis zu 20 nm minimiert werden kann. Der Nachteil dieser Methode ist der eingeschränkte Abtastbereich, da die technische Grundlage dieses Mikroskops dem eines Rasterkraftmikroskops ähnelt.

Klassische Ellipsometrie bestimmt die Änderung des Polarisationszustands von Licht bei Reflexion an einer Probenoberfläche und wird oft routinemäßig für die Höhenbestimmung von Dünnschichten verwendet. 3D-abbildende Geräte bieten eine schnelle und exakte optische Methode zur Bestimmung von Schichtdicken in zwei Dimensionen (vertikale Auflösung: 1 nm, horizontale Auflösung: 2  $\mu\text{m}$ , geeignete Probenfläche: bis zu mehreren 100  $\mu\text{m}$ ).

Routinemäßig werden optische Profilometer jedoch am häufigsten für die Messung lateral aufgelöster Schichtdicken verwendet. Sie basieren üblicherweise auf der Interferenz von Wellen, die verschiedene optische Gänge durchlaufen haben. Bei Laserlichtquellen wird normalerweise die Phasendifferenz zwischen der Objekt- und der Referenzwelle durch die Messung der Intensität der Interferenzstreifen bestimmt, während die Phasendifferenz zwischen den beiden überlagernden Wellen in bekannter Weise geändert wird. Standardinstallationen sind Michelson, Mirau oder Mach-Zehnder-Interferometer, die in der Regel mit Laser oder Weißlichtquellen ausgestattet sind.

Der Hauptunterschied der Mach-Zehnder-Interferometrie (MZI) zu gebräuchlichen interferometrischen Verfahren besteht in der Kombination der Durchlichtmikroskopie und der Interferometrie. Während die laterale Auflösung, wie bei jedem Lichtmikroskop, durch die Brechung limitiert ist, erreicht die Phasenauflösung zur Messung des optischen Gangunterschieds (optical path difference, OPD) zwischen zwei kohärenten Lichtwellen eine Genauigkeit von bis zu 1 nm, abhängig vom Signal-Rausch-Verhältnis der verwendeten Kamera. Der gemessene Bereich hängt von der Vergrößerung und der numerischen Blende des Objektivs ab und kann mit einem motorisierten Mikroskopprobenhalter erhöht werden. Da für die Mach-Zehnder-Interferometrie nicht unbedingt eine Mikroskopoptik verwendet werden muss, kann der Aufbau mit einem telezentrischen Objektiv für Makrofotografie verwendet werden. Dies ermöglicht es, Bereiche im Zentimetermaßstab mit niedriger Orts-, aber noch immer hoher Phasenauflösung zu untersuchen.

Da beide Anwendungen eine hohe laterale Auflösung und hohe Phasenauflösung erfordern, ist die Verwendung einer Weißlichtquelle nötig, um den besten Kompromiss zwischen diesen zwei Auflösungsarten zu erzielen. Laserquellen haben eine höhere örtliche und zeitliche Kohärenz, die ein kohärentes Rauschen (Flecken, etc.) in den aufgenommenen Bildern verursachen. Weißlicht benötigt eine höhere Genauigkeit in der Anpassung des Interferometeraufbaus, führt aber zu unverzerrten Bildern des Objekts mit hoher Auflösung.

Da die Mach-Zehnder-Interferometrie hohe Genauigkeit mit großen lateralen Untersuchungsflächen bei schneller Messrate kombiniert, bietet sie potentiell eine schnelle Qualitätskontrolle mikrostrukturierter Polymerbürsten, die routinemäßig für ihre 3D-Filmdickencharakterisierung eingesetzt werden können.

Daher wurden mikrostrukturierte Poly(methacryl)säure-Dünnschichten mithilfe eines Mach-Zehnder-Interferenzmikroskops durch die Firma Incelltec (Ausgründungsprojekt aus dem Fraunhofer Institut für Lasertechnik und dem Lehrstuhl Technologie Optischer Systeme der RWTH Aachen)<sup>85</sup> näher untersucht und die Ergebnisse mit denen herkömmlicher Methoden (Rasterkraftmikroskopie, Weißlichtprofilometrie) verglichen. Das MZI ermöglicht die präzise Messung der optischen Dichte von transparenten Dünnschichten im durchgelassenen Licht, aus welchem sowohl die Schichtdicke als auch der Brechungsindex ausgewertet werden können.

Für die Kennzeichnung mikrostrukturierter Polymerbürsten ist es wichtig, zwischen Inhomogenitäten in Höhe und lokalen Abweichungen der optischen Dichte des Bulkmaterials zu unterscheiden. Da der Strukturierungs- und Polymerisationsprozess zu beiden Variationsarten führen kann, ist das MZI die einzige analytische Technologie, die zuverlässige und unabhängige Informationen über diese Faktoren geben kann.

Für die Untersuchungen wurden nicht nur Polymerbürsten mit variierender Strukturgröße eines sich immer wiederholenden Musters benötigt, sondern auch mit unterschiedlicher Schichtdicke, die durch verschiedene Polymerisationszeiten (10 min, 20 min und 30 min) zustande kamen.

In den folgenden Abschnitten sind die Proben nach folgender Nomenklatur gekennzeichnet: Streifenbreite\_Polymerisationszeit\_Probennummer. Alle Proben wurden nach der Herstellung auf einer Heizplatte 2 h lang bei 100°C erhitzt, um Inhomogenitäten in Dichte und Höhe durch eingelagertes Wasser auszuschließen. Der Herstellungsprozess der Polymerbürsten wird im Experimententeil ausführlich beschrieben (Kapitel 8.4).

**Tabelle 4:** Vergleich der Methoden für die 3D-Oberflächencharakterisierung.

Methode	Kontaktmethoden		Optische Methoden				
	AFM <sup>a</sup>	Stylus- Profilometrie <sup>b</sup>	Imaging Ellipsometrie <sup>c</sup>	SNOM <sup>d,e</sup>	CLSM <sup>f</sup>	WIM <sup>g</sup>	MZI <sup>h</sup>
<b>Eigenschaft</b>							
<b>Messdauer</b>	mehrere min / h	mehrere min / h	einige s*	mehrere min / h	einige s	einige s / min	einige s*
<b>Genauigkeit</b>	< 1 Å	max. 1 Å	1 nm	10 nm	0.1 nm	< 1 Å*	1 nm
<b>laterale Auflösung</b>	einige nm	2 µm	2 µm	≥ 20nm	150 nm	einige hundert nm	250 nm
<b>geeignete Probengröße</b>	100 µm x 100 µm	bis zu 150 mm <sup>2</sup>	400 µm x 400 µm	100 µm x 100 µm	mehrere 10 mm <sup>2</sup>	bis zu 20 mm <sup>2</sup>	bis zu mehreren cm <sup>2</sup>

\* nur wenn Brechungsindex bekannt oder vorher bestimmt

\*\* aber dann mit kleiner Probengröße und Geschwindigkeitsbegrenzung

<sup>a</sup> Angaben des Händlers Agilent Technologies, USA; <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-6405EN.pdf>.

<sup>b</sup> Angaben des Händlers Veeco Instruments Inc., USA;  
[http://www.brucker-axs.de/uploads/tx\\_linkselector/pdfpool/Dektak-150\\_Stylus\\_Profilometer\\_brochure.pdf](http://www.brucker-axs.de/uploads/tx_linkselector/pdfpool/Dektak-150_Stylus_Profilometer_brochure.pdf).

<sup>c</sup> Angaben des Händlers Accurion GmbH, Germany; [http://www accurion.com/download/tech\\_spec\\_nanofilm\\_ep3bam\\_k~.pdf](http://www accurion.com/download/tech_spec_nanofilm_ep3bam_k~.pdf).

<sup>d</sup> E. Betzig, J. K. Trautman, *Science* **1992**, 257, 189–195.

<sup>e</sup> L. Schermelleh, R. Heitzmann, H. Leonhardt, *J. Cell Biol.* **2010**, 190, 165–175.

<sup>f</sup> Angaben des Händlers Sofar-Tech, S.L., Spain; [http://www.sensofar.com/products/products\\_plu4300.html](http://www.sensofar.com/products/products_plu4300.html).

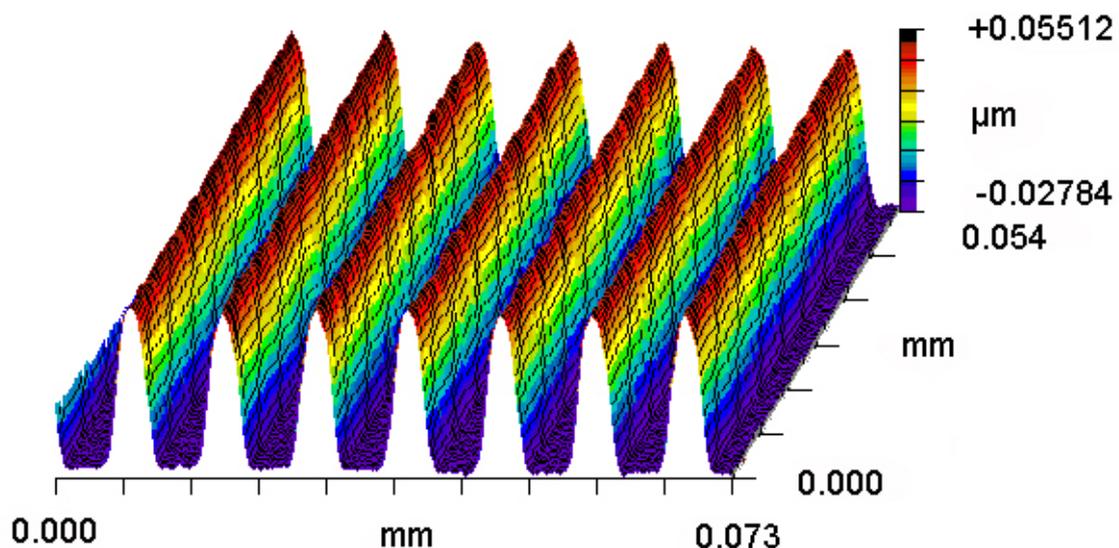
<sup>g</sup> Angaben des Händlers Zygo Corporation, USA; [http://www.zygo.com/?met/profilers/\(Series 7000\)](http://www.zygo.com/?met/profilers/(Series 7000)).

<sup>h</sup> H. Beyer, *Interferenzmikroskopie (Durchlicht)*, in: *Handbuch der Mikroskopie*, VEB Verlag Technik Berlin, 1973

### 3.8.2 Vergleichsmessungen mit etablierten Methoden

Die Polymerfilmdicke wurde mit zwei herkömmlichen Methoden, der Weißlichtprofilometrie (WLP), (Hersteller: Zygo, Modell: New View 200, Analysen-Software: OMP-0407C) und der Rasterkraftmikroskopie, bestimmt.

Das Zygo New View wurde mit einem 50x-Mirau-Objektiv mit einer numerischen Blende von 0.55 verwendet, welches ein Sichtfeld von 140 x 110  $\mu\text{m}$  gewährt. Die Genauigkeit bei Höhenmessungen wird vom Hersteller mit weniger als 1 nm angegeben.<sup>86</sup>

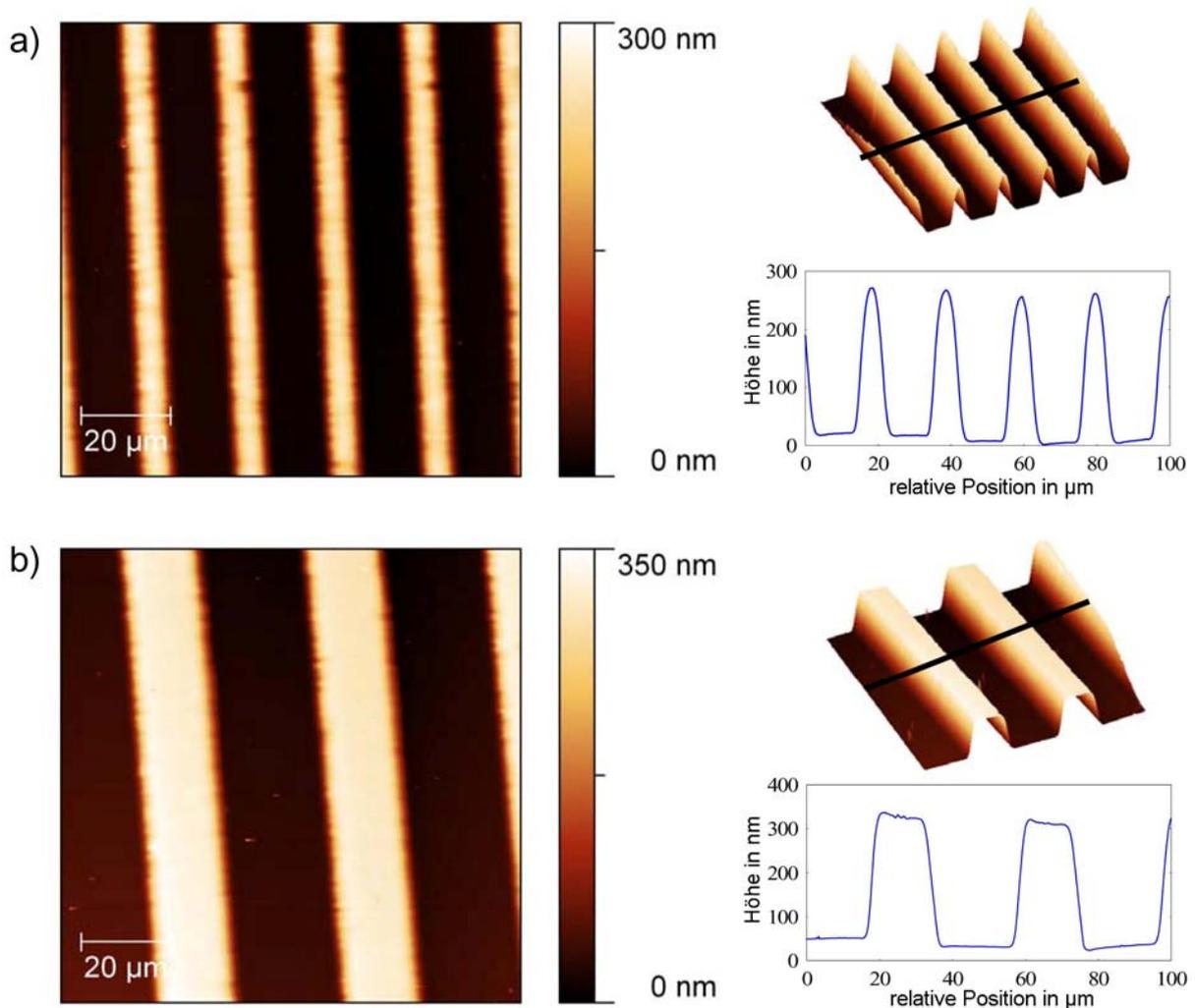


**Abbildung 52:** Topografie der Polymerbürsten der Probe 10\_30\_1, gemessen mit dem WLP-Verfahren. Typische Höhe ist 70 nm mit 10  $\mu\text{m}$  Zwischenraum.

In Abbildung 52 ist eine 3D-Oberflächendarstellung der Probe 10\_30\_1 beispielhaft für das Ergebnis einer WLP-Messung abgebildet. Das Profil der Polymerbürsten stimmt gut mit den AFM- und MZI-Messungen überein. Die WLP-Messungen wurden jeweils an drei unterschiedlichen Bürstenstellen eines einzigen Querschnitts durchgeführt. Die Standardabweichung der Höhenbestimmungen lag, je nach Probenbereich, zwischen 0.84 nm und 3.6 nm.

Die AFM-Messungen ergaben, dass innerhalb der gemessenen Probenbereiche die mikrostrukturierten Polymerbürsten gleichmäßig hoch sind und sie eine wohldefinierte Struktur haben (Abbildung 53). Die Auflösung in z-Richtung eines kalibrierten AFM-Scanners ist kleiner als 1 Å. Folglich sind die AFM-Höhenbe-

stimmungen sehr genau. Die Anpassungsmethode, die für die Analyse der Topografien verwendet wurde, ermittelte eine Höhenunsicherheit von etwa  $\pm 5$  nm. Abweichungen innerhalb einer Probe aufgrund eines inhomogenen Polymerisationsprozesses sind möglich, wurden aber mit der angewandten Methode nicht festgestellt.



**Abbildung 53:** Topografische AFM-Bilder, 3D-Bilder und entsprechende Höhenprofile von strukturierten PMAA-Bürsten, a) 10\_30\_2, b) 20\_30\_2.

Der Brechungsindex wurde mit einem Imaging Elli2000 Ellipsometer (Nanofilm Technologie GmbH, Göttingen, Deutschland) gemessen, welches mit einem motorisierten Goniometer für eine exakte Einstellung des Einfallswinkels ausgestattet ist. Die Messung wurde mit einem 532 nm Nd:YAG-Laser bei einem Einfallswinkel von  $50^\circ$  gemessen. Die Polymerbürstenproben, die auf den Deckgläsern vorbereitet waren, wurden auf einem computerkontrollierten x/y/z-Objektstisch, der eine exakte Kontrolle der Probenposition und Neigung garantiert, vermessen.

Das Gerät ist ein Einwellenlängen-Ellipsometer mit einer Polarisator-Kompensator-Probe-Detektor-Konfiguration (polarizer-compensator-sample-analyzer, PCSA), bei dem ein Linearpolarisator (P) und eine Viertelwellenplatte (C) einen elliptisch polarisierten Einfallstrahl erzeugen. Der polarisierte Strahl wird von der Probenoberfläche (S) reflektiert, gelangt in den Detektor (A) und wird auf einer CCD-Kamera durch ein Objektiv mit langem Arbeitsabstand (10fach oder 20fach) abgebildet. Das Sichtfeld beträgt ca. 0.4x0.6 mm und die laterale Auflösung ca. 2 µm. Eine geeignete Stelle auf der Probe wurde ausgewählt, auf der die Messung und die optischen Parameteranpassungen fokussiert wurden. Die Ellipsometriemessung wurde durch eine einfache Änderung der P-, C- und A-Positionen durchgeführt, um die Einstellung mit der niedrigsten Intensität (Nullbedingung) der ausgewählten Stelle zu finden.

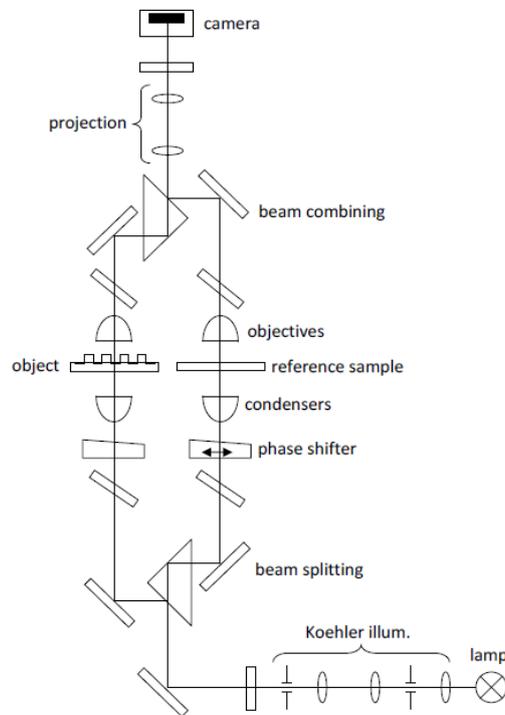
Diese Positionen wurden dann in die ellipsometrischen Parameter  $\Delta$  (relative Phasenverschiebung) und  $\psi$  (relatives Amplitudenverhältnis) umgerechnet. Diese ellipsometrischen Parameter werden weiter in optische Filmdicken und in den Brechungsindex unter Verwendung der Elli2000-Software umgeformt, die auf den grundlegenden elektromechanischen Eigenschaften für ein Parallelschichtmodell basieren.<sup>87</sup> In unserem Fall wurde ein optisches Modell für ein Dreischichtsystem für die Anpassung der optischen Parameterdaten benutzt, z. B. Luft/Polymerbürstenfilm/Deckglas. Der Brechungsindex der Deckgläser bei 532 nm betrug 1.5255. Die Polymerbürstenhöhe wurde durch AFM-Messungen ermittelt. Der Brechungsindex der Polymerbürsten wurde dann mit diesen zuvor bestimmten Höhen berechnet. Die Messungen und Berechnungen wurden mehrere Male wiederholt, um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten (Tabelle 5). Die Ergebnisse für den Brechungsindex haben einen statistischen Fehler von 0.004.

**Tabelle 5:** Erhaltener Brechungsindex, gemessen mit der Imaging-Ellipsometrie; Nomenklatur: Polymerisationszeit\_Probennummer.

Probenname	Messung			Ø
	#1	#2	#3	
20_2	1.4959	1.5000	1.4850	1.4936
30_1	1.4858	1.5170	1.4857	1.4962
30_2	1.5109	1.4932	1.4877	1.4973
End Ø				1.4957

### 3.8.3 Mach-Zehnder-Interferenzmikroskopie

Das Weißlicht-Mach-Zehnder-Interferometer ist mit zwei angepassten Mikroskopoptiken in jedem Strahlengang ausgerüstet (Abbildung 54).



**Abbildung 54:** Schematische Zeichnung eines Mach-Zehnder-Interferenzmikroskops (von unten nach oben): Das Weißlicht einer Quecksilberlampe wird durch eine Köhler-Beleuchtungseinheit zu einem homogenen Hellfeld in die Objektebene gebracht. Der Strahl wird durch ein Strahlenteilungsprisma in Objekt- und Referenzstrahl geteilt. Das Licht, das durch das Objekt dringt, ist phasenverschoben. Die Objektive schaffen ein vergrößertes Bild der Probe, welches auf die Kamera projiziert wird. Die Objekt- und Referenzstrahlen werden in einem symmetrischen Prisma zu einem Strahl kombiniert. Nach exakter Justierung kann die Interferenz in der Kamerafokusebene beobachtet werden. Zwei flache Glasplatten direkt nach den Objektiven verursachen durch ihre Neigung eine Strahlenverschiebung. Diese Platten werden genutzt, um entweder ein Interferenzstreifen- oder ein homogenes Feld zu erzeugen.

Die verwendeten Objektive haben eine 50-fache Vergrößerung und eine numerische Blende von 0.85. Dies erlaubt eine orts aufgelöste Messung der optischen Dichte eines transparenten Dünnschichtfilms im Durchlicht. Eine ebene Lichtwelle, die mit einer Quecksilberlampe und einer Köhler-Beleuchtungseinheit erzeugt wird, wird in einem Strahlenteilungsprisma durch Wellenfrontteilung in eine Objekt- und eine Referenzwelle geteilt. Beim Durchlaufen eines transparenten Materials sammelt die Objektwelle aufgrund der optischen Dichte des Objekts, im Vergleich zur Referenzwelle, eine Phasenverzögerung an. Beide Wellen interferieren in einem Strahlen-

kombinationsprisma, und das Interferogramm kann durch ein Okular oder eine Kamera beobachtet werden. Durch Justieren des Einfallswinkels zwischen Objekt- und Referenzwelle kann das Interferenzmuster angepasst werden. Bei steilen Winkeln wird eine kosinusförmig modulierte Intensitätsabweichung erhalten, während bei flachen Winkeln ein homogenes Interferenzfeld erzielt wird. Die Phasenverzögerung der Objektwelle verursacht eine Krümmung des Interferenzstreifenfeldes, da der laterale Abstand proportional zum optischen Wegunterschied (OPD) in Bezug auf die Periodizität des Interferenzmusters ist. In diesem gleichförmigen Interferenzfeld kann die Verteilung der optischen Dichte durch Anwendung eines Phasenverschiebungsalgorithmus bestimmt werden.<sup>88,89</sup> In diesem Fall wird das Objekt mit der exakten räumlichen Auflösung der verwendeten Kondensatoren und Objektive durch die Mikroskopoptik vergrößert. Die Verteilung der optischen Dichte wird über das ganze Sichtfeld angezeigt. In vorausgehenden Arbeiten wurde eine Phasenauflösung von 1 nm für das Gerät bestimmt.<sup>90</sup>

Der OPD ist sowohl eine Maßeinheit der Objektdicke als auch der Unterschied zwischen den Brechungsindices des Objekts und des Umgebungsmediums, z. B. Luft, Wasser oder Tauchöl/Immersionöl. Im Interferenzstreifenfeld wird der OPD eines Objekts durch das Messen des lateralen Abstands eines Interferenzstreifens im Objekt im Vergleich zu einem ungestörten Streifenfeld bestimmt (Abbildung 55). Die Verschiebung wird mittels eines monochromatischen Bildes des Streifenfeldes bei einer bekannten Wellenlänge und mit demselben Einfallswinkel gemessen (Abbildung 56).

Eine genauere Berechnung kann mit einer Software erzielt werden, die entwickelt wurde, um einen Phasenverschiebungsalgorithmus bei Mach-Zehnder-Interferometer-Bildern in einem homogenen Interferenzfeld zu erhalten.<sup>91,92</sup> Für den Phasenverschiebungsalgorithmus wird eine Serie von fünf Aufnahmen benötigt. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen wurde die gesamte Phase um  $\pi/2$  verschoben. Mit dieser Bilderreihe kann die Phasenverteilung oder der orts aufgelöste OPD berechnet werden.<sup>88</sup>

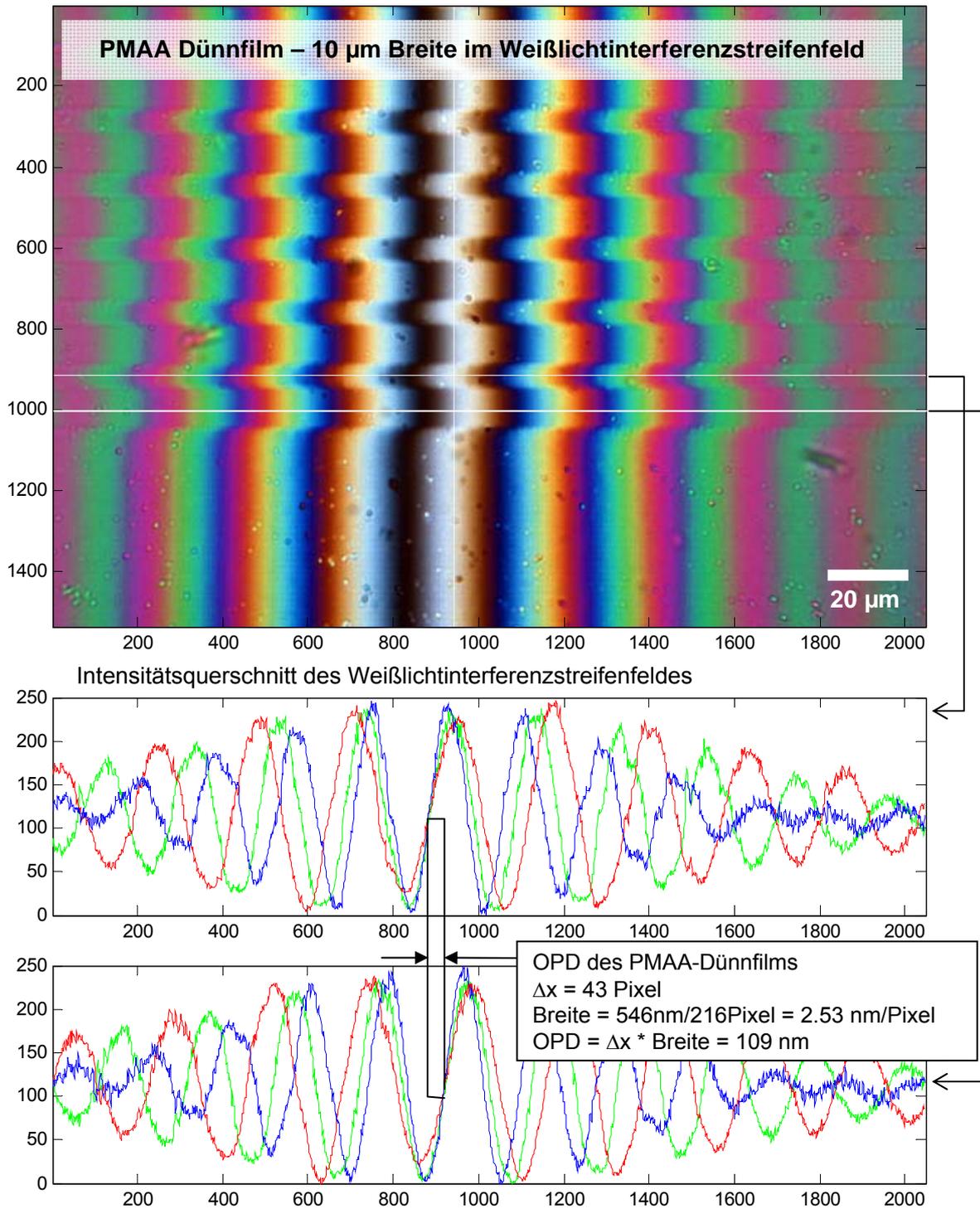
Durch mindestens zwei Messungen mit verschiedenen Brechungsindices des umgebenden Mediums können ausgehend vom OPD die genaue Dicke und der Brechungsindex einer Probe bestimmt werden. Das resultierende Gleichungssystem (Gleichung 1) kann mit beiden Eigenschaften, der Dicke  $d$  oder des Brechungsindex  $n_{\text{Ob}}$  des Objekts, gelöst werden.

$$OPD = d \cdot (n_{Obj} - n_{Med}) \quad \text{Gl. (1)}$$

$$d = \frac{OPD_1 - OPD_2}{n_{Med,1} - n_{Med,2}} \quad \text{Gl. (2)}$$

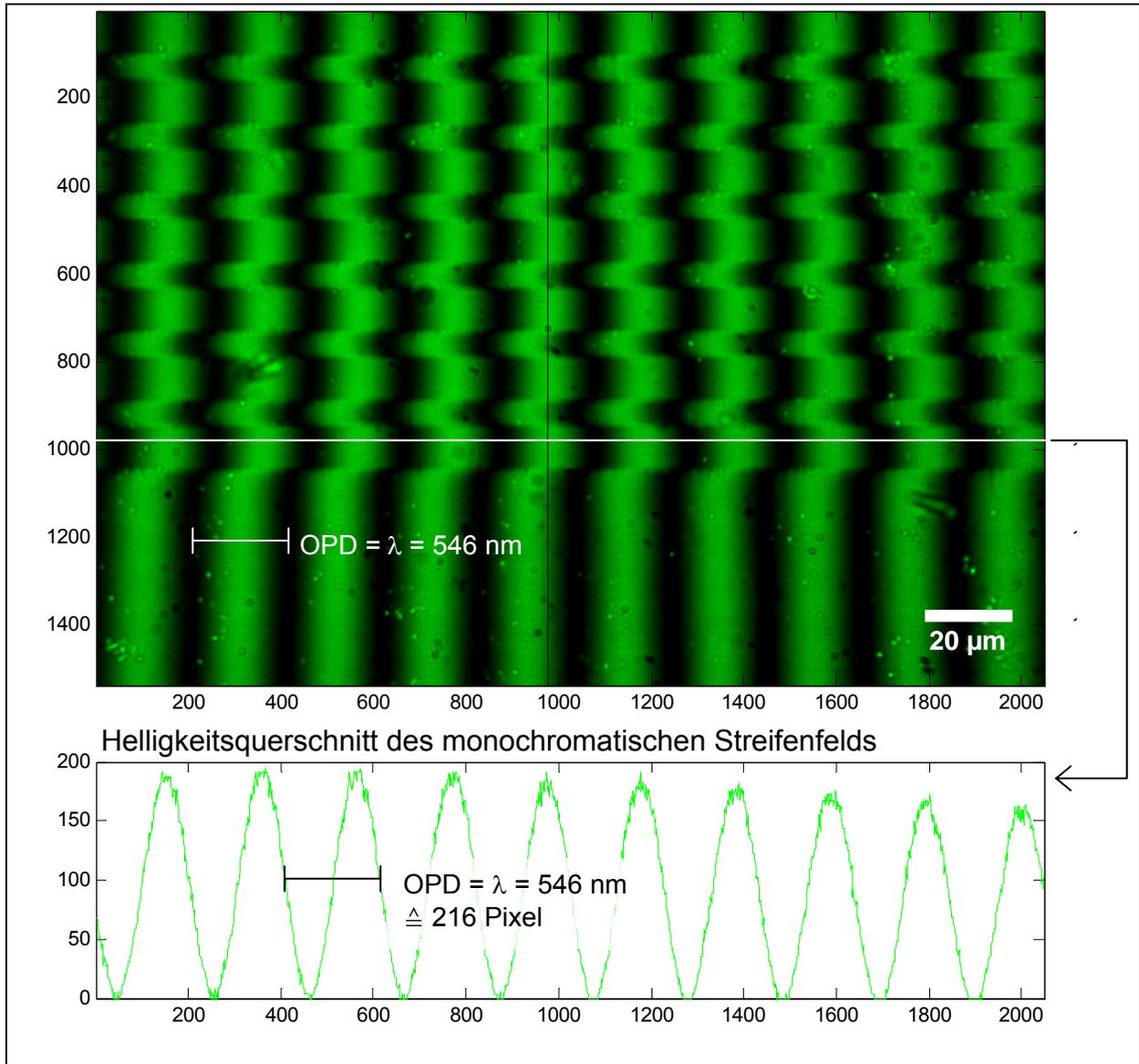
$$n_{Obj} = \frac{OPD_1 \cdot n_{Med,2} - OPD_2 \cdot n_{Med,1}}{OPD_1 - OPD_2} \quad \text{Gl. (3)}$$

Um die MZI- mit den AFM- und WLP-Messungen zu vergleichen, wurden die gemessenen OPD-Daten entsprechend der unterschiedlichen Annäherungen (Gleichungen 2 und 3) analysiert. In einem ersten Versuch wurden die Höhendaten direkt mit dem mittels Ellipsometrie bestimmten Brechungsindex des Polymerfilms verglichen, der ungefähr 1.4957 beträgt. Hierbei wurden die unterschiedlichen Polymerisationszeiten nicht betrachtet. In einem zweiten Versuch wurden die Daten der OPD-Messungen mit unterschiedlichen Einbettungsmedien verwendet, um die mehrdeutigen Gleichungen (Gleichungen 2 und 3) zu lösen und somit sowohl die Höhe als auch den Brechungsindex zu bestimmen. Die resultierenden Indices wurden mit Ellipsometriedaten als Referenzmethode verglichen. Die zweite Herangehensweise scheint anspruchsvoller zu sein, da die Polymerfilme mit ihrem umgebenden Medium wechselwirken.



**Abbildung 55:** PMAA-Dünnschichten mit 10 μm Streifenbreite im Weißlichtinterferenz-Streifenfeld.

Die PMAA-Dünnschichten (horizontal durch das Bild gehend) verursachen eine Verschiebung der vertikalen Interferenzstreifen (Probe 10\_30\_1). Der laterale Abstand ist eine direkte Maßeinheit für den OPD eines Dünnschichtes. Nachdem die Weißlichtaufnahme mit einer monochromatischen Aufnahme abgetastet wurde, die die gleiche Interferenzjustierung (Abbildung 56), aber eine bekannte Wellenlänge von 546 nm hat, kann die laterale Entfernung geeicht werden (Box).



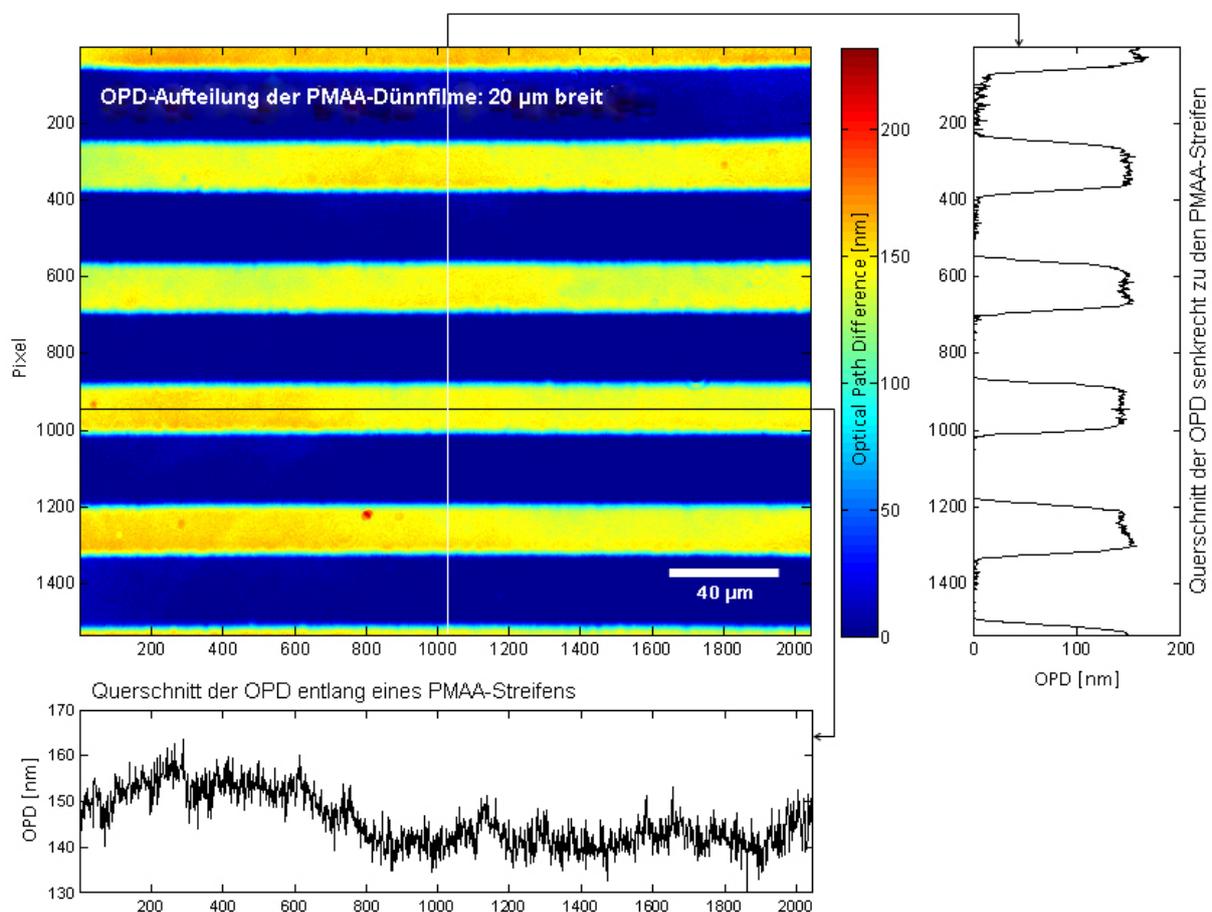
**Abbildung 56:** PMAA-Dünnschichten mit 10 μm Streifenbreite in einem monochromatischen Interferenz-Streifenfeld.

Gleiches Objekt wie in Abbildung 55, aber mit monochromatischem Licht aufgenommen. Aufgrund des physikalischen Prinzips der Interferenz ist der OPD von zwei benachbarten Interferenzminima exakt die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts, in diesem Fall  $\lambda = 546 \text{ nm}$ . Ohne Veränderung irgendeiner Einstellung der Interferenzbedingungen, besonders des Einfallswinkels zwischen Objekt- und Referenzwelle, kann die laterale Entfernung in Abbildung 55 geeicht werden.

### 3.8.4 Ergebnisse der MZI-Untersuchungen

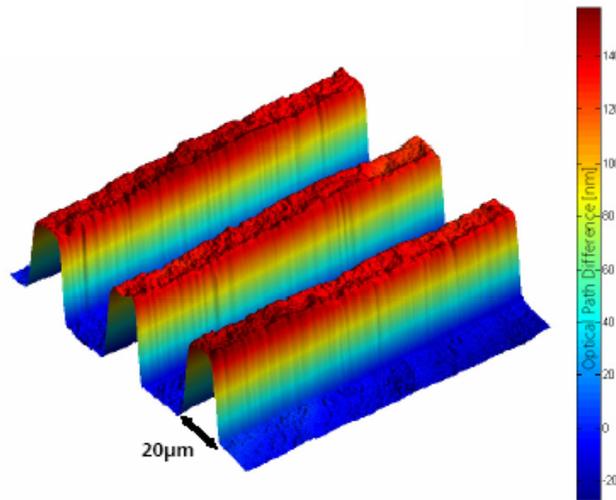
Alle Proben wurden mit Luft als Umgebungsmedium ( $n_D = 1.0000$ ) gemessen. Drei der Proben wurden zusätzlich mit Wasser ( $n_D = 1.3345$ ) und einem speziellen Mineralöl (Cargille Labs,  $n_D = 1.7000$ ) als alternativem Medium untersucht.

Wenigstens zwei Messungen mit unterschiedlichen Medien sind notwendig, um die Höhe und den Brechungsindex der strukturierten PMAA-Bürsten ohne vorheriges Wissen zu berechnen (Gleichungen 2 und 3). Die dritte Messung wurde zur verbesserten Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse gemacht. Der optische Gangunterschied wurde aus den Phasenkarten (Abbildung 57 und Abbildung 58) entnommen.



**Abbildung 57:** OPD-Verteilung der PMAA-Dünnschichten, Streifenbreite: 20 µm.

Beim Erfassen einer Reihe von Interferenzaufnahmen in einem homogenen Interferenzfeld<sup>91</sup> kann die Verteilung des OPD mit einem Phasenverschiebungsalgorithmus berechnet werden.<sup>88</sup> Diese Ergebnisse werden hier als Falschfarbenbild gezeigt. Der OPD kann für jeden einzelnen Bildpunkt bestimmt werden. Der horizontale Querschnitt zeigt die Abweichung des OPD in nm entlang eines PMAA-Dünnschichtes. (Höhere Frequenzen werden durch ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis der verwendeten Kamera verursacht.) Der vertikale Querschnitt zeigt zusammen mit dem OPD die Form der strukturierten Dünnschichten in nm.



**Abbildung 58:** PMAA-Dünnschichten mit 20 μm Streifenbreite. Die OPD-Verteilung der Polymerbürsten kann als 3D-Bild dargestellt werden, was eine quantitative Messung der Homogenität entlang jedes Streifens ermöglicht.

Im vertikalen Querschnitt können die unterschiedlichen Polymerstreifen leicht untersucht werden. Für jede Probe wurden fünf verschiedene Polymerstreifen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Statistische Schwankungen aufgrund des Kamerarauschens führen zu einer Standardabweichung des optischen Gangunterschieds in einem gegebenen Bereich von ungefähr 3 nm. Zusätzlich variiert die Strukturhöhe in den gegebenen Proben in einem Bereich von ± 5 %. Dies ist in der Standardabweichung für den optischen Gangunterschied, welcher mit dem Mach-Zehnder-Interferenzmikroskop gemessen wurde, wiedergegeben.

**Tabelle 6:** Optischer Gangunterschied, gemessen mit dem Mach-Zehnder-Interferenzmikroskop; Nomenklatur: Streifengröße\_Polymerisationszeit\_Probennummer.

Probe	Messung					Ø
	#1	#2	#3	#4	#5	
10_10_1	52 nm	46 nm	53 nm	54 nm	49 nm	<b>51 ± 3 nm</b>
20_10_1	53 nm	53 nm	56 nm	52 nm	54 nm	<b>54 ± 1 nm</b>
10_10_2	22 nm	23 nm	26 nm	21 nm	21 nm	<b>23 ± 2 nm</b>
20_10_2	39 nm	36 nm	35 nm	41 nm	41 nm	<b>38 ± 3 nm</b>
10_10_3	32 nm	32 nm	31 nm	26 nm	33 nm	<b>31 ± 3 nm</b>
20_10_3	46 nm	56 nm	55 nm	54 nm	54 nm	<b>53 ± 4 nm</b>
10_20_1	67 nm	75 nm	67 nm	69 nm	67 nm	<b>69 ± 3 nm</b>
20_20_1	102 nm	99 nm	97 nm	97 nm	105 nm	<b>100 ± 3 nm</b>
10_30_1	73 nm	78 nm	66 nm	72 nm	67 nm	<b>71 ± 5 nm</b>
20_30_1	107 nm	117 nm	114 nm	109 nm	115 nm	<b>112 ± 4 nm</b>
10_30_2	117 nm	124 nm	124 nm	121 nm	123 nm	<b>122 ± 3 nm</b>
20_30_2	151 nm	147 nm	149 nm	147 nm	149 nm	<b>148 ± 2 nm</b>

Der erhaltene Brechungsindex von 1.4957, welcher mit dem Ellipsometer ermittelt wurde und im Bereich der Literaturwerte<sup>93</sup> liegt, wurde dazu verwendet, die Bürstehöhen entsprechend Gleichung 1 zu berechnen. Die erhaltenen Höhen vom MZI, zusammen mit den vergleichenden Daten, die mittels WLP und AFM erhalten wurden, sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Tabelle 7:** Vergleichende Daten für Höhenmessungen, ermittelt durch drei unterschiedliche Messverfahren ( $n_{\text{Pol}} = 1.4957$ ).

Probenname	Höhenmessungen [nm]			Index berechnet mit OPD und WLP-Höhen	Index berechnet mit OPD und AFM-Höhen
	WLP	AFM	MZI		
10_10_1	82 ± 3.7	84 ± 0.1	102 ± 6.3	1.621	1.605
20_10_1	109 ± 1.0	115 ± 3.5	107 ± 2.5	1.491	1.467
10_10_2	39 ± 0.8	42 ± 4.8	45 ± 4.6	1.578	1.536
20_10_2	74 ± 1.3	76 ± 0.1	77 ± 5.5	1.518	1.506
10_10_3	50 ± 2.0	56 ± 1.5	62 ± 5.7	1.610	1.546
20_10_3	106 ± 4.0	116 ± 8.8	106 ± 7.9	1.503	1.457
10_20_1	109 ± 1.5	162 ± 8.7	138 ± 6.7	1.635	1.426
20_20_1	213 ± 2.5	201 ± 2.0	200 ± 6.8	1.468	1.498
10_30_1	KA	143 ± 8.4	142 ± 9.7	KA	1.497
20_30_1	235 ± 4.1	233 ± 7.8	225 ± 8.4	1.478	1.483
10_30_2	KA	249 ± 1.4	243 ± 6.0	KA	1.488
20_30_2	270 ± 3.6	286 ± 8.2	297 ± 3.4	1.549	1.518

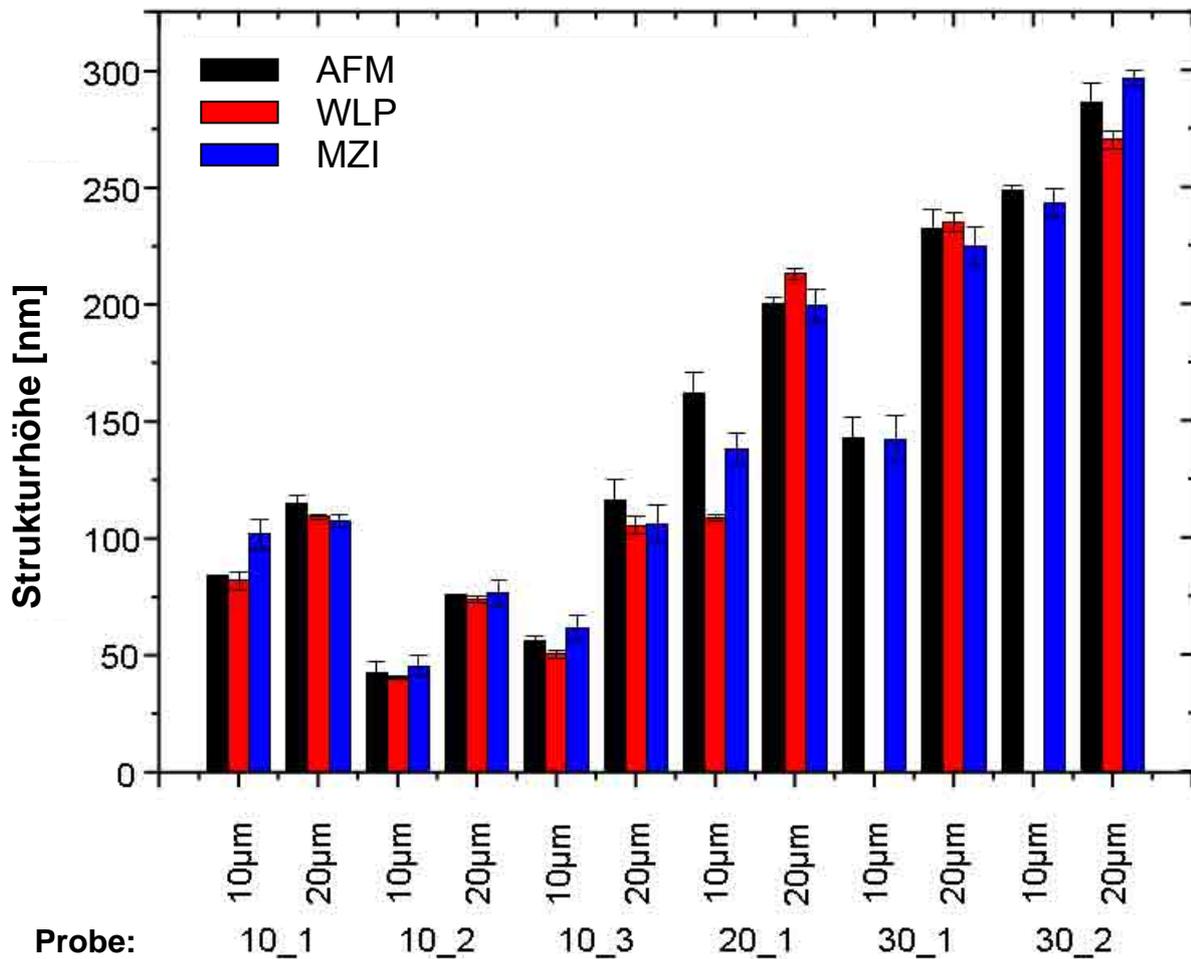
KA = Keine Angabe

Die WLP-Daten der Proben 10\_30\_1 und 10\_30\_2 konnten aufgrund unzureichender Rückstreuung des reflektierenden Lichtes nicht gemessen werden. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse aller Messungen in Abbildung 59 dargestellt.

Aus den oben genannten Daten kann abgeleitet werden, dass alle Messmethoden annähernd das gleiche Ergebnis liefern. Augenfällige Abweichungen könnten aufgrund verschiedener Messstellen auf den Proben herrühren, da die Bürstehöhe um ca. ± 5 % variiert. Zusätzlich reagieren die Ergebnisse vom Mach-Zehnder-Interferenzmikroskop sehr empfindlich auf geringfügige Änderungen im Brechungsindex, welches zu abweichenden Ergebnissen führt, weil der Brechungsindex verschiedener PMAA-Proben leicht variieren könnte. Diese leichten Unterschiede im Brechungsindex könnten von der Synthese des Materials herrühren.

Dabei ist zu beachten, dass ohne vorheriges Wissen des Brechungsindex des verwendeten Polymers sowohl die lokale Filmdicke als auch der Brechungsindex der

Proben durch zusätzliche Messungen berechnet werden können. Aus diesem Grund wurde der optische Gangunterschied für drei ausgewählte Proben gemessen, indem verschiedene Umgebungsmedien (Luft, Wasser und Öl) verwendet wurden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.



**Abbildung 59:** Vergleich der Polymerbürstenhöhen unterschiedlicher Proben, ermittelt mit unterschiedlichen Messverfahren.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der MZI-Messungen mit unterschiedlichen Einbettungsmedien.

Probenname	Gemessene OPD mittels Mach-Zehnder-Interferometrie [nm]		
	Luft ( $n_D = 1.0000$ )	Wasser ( $n_D = 1.3345$ )	Luft ( $n_D = 1.0000$ )
20_10_1	$51.08 \pm 0.92$	$14.92 \pm 2.24$	$-11.72 \pm 0.88$
10_20_1	$74.58 \pm 4.99$	$21.68 \pm 1.86$	$-14.35 \pm 0.68$
10_30_1	$71.24 \pm 4.82$	$25.97 \pm 2.20$	$-26.10 \pm 2.97$

Unter Verwendung der Gleichungen 2 und 3 können der Brechungsindex und die Höhe der Strukturen mit  $n$  Messungen, die zu  $\frac{1}{2}(n \cdot (n-1))$  verschiedenen Kombinationen führt, berechnet werden. Die berechneten Werte für drei verschiedene Proben können der Tabelle 9 entnommen werden.

**Tabelle 9:** Berechnete Brechungsindices und Filmdicken durch Verwendung der Ergebnisse der MZI-Messungen mit verschiedenen Einbettungsmedien (Luft, Wasser, Öl).

Probenname	Luft-Wasser		Luft-Öl		Wasser-Öl	
	Höhe [nm]	$n_D$	Höhe [nm]	$n_D$	Höhe [nm]	$n_D$
20_10_1	108.10	1.4725	89.71	1.5694	72.89	1.5392
10_20_1	158.15	1.4716	127.04	1.5870	98.58	1.5544
10_30_1	135.31	1.5264	139.06	1.5123	142.46	1.5168

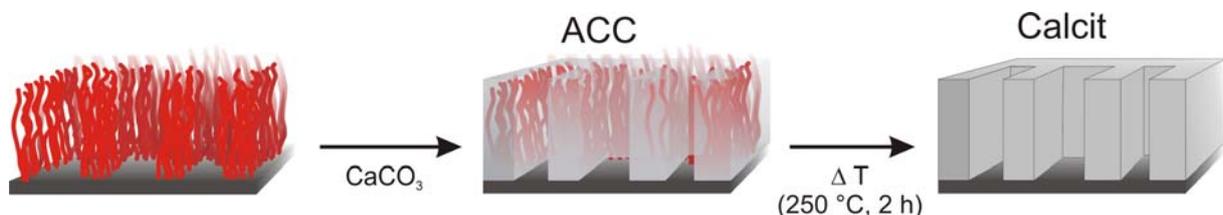
Die berechneten Werte für die Proben mit Luft-Wasser als Medium zeigen gute Werte im Vergleich zu denen mit nur Luft als Medium. Die Abweichung der gemessenen Werte an Luft liegt bei weniger als 2 %. Berechnete Werte für die Proben 20\_10\_1 und 10\_20\_1 zeigen uneinheitliche Ergebnisse, welche aufgrund unspezifischer Wechselwirkungen der Proben mit dem Mineralöl herrühren könnten. Eine Reaktionsart könnte die Diffusion des Mineralöls in das Bulkmaterial mit anschließendem Anschwellen sein, das zu falschen Ergebnissen führt. Es wurde gezeigt, dass, wenn keine Wechselwirkungen des Einbettungsmediums mit dem Probenmaterial stattfinden, das Mach-Zehnder-Interferenzmikroskop für die Messung des Brechungsindex und der Höhe der vorhandenen Strukturen transparenter Materialien gut geeignet ist.



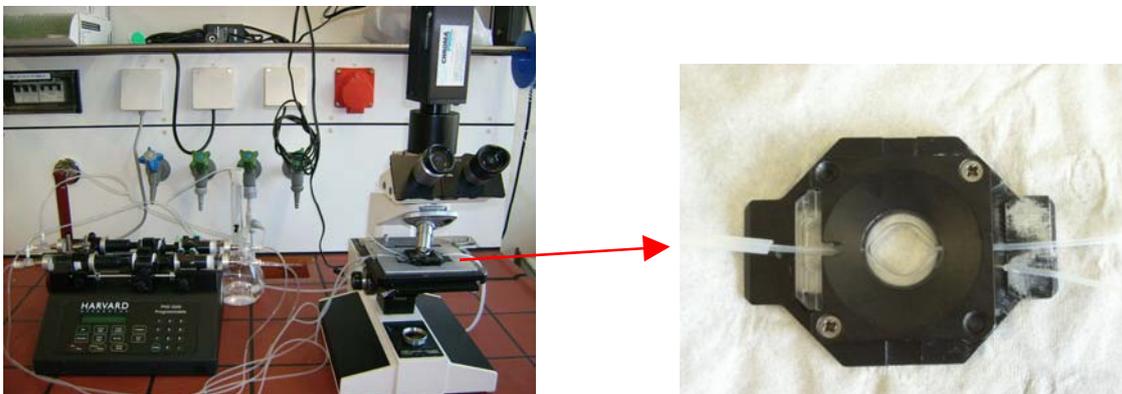
## 4 Polymerbürsten als Template

### 4.1 Mineralisation mit Calciumcarbonat

Die auf Glassubstrate (Durchmesser 18 mm und 25 mm) aufgebrachtten strukturieren PMAA-Bürsten wurden nach der von Tugulu et al. veröffentlichten Methode<sup>69</sup> mit Calciumcarbonat mineralisiert (Abbildung 60). Dabei erfolgte die Mineralisation in einer Durchflusszelle (Abbildung 61), in die die PMAA-beschichteten Glassubstrate eingebaut wurden. Durch diese Durchflusszelle strömte in einem kontinuierlichen Fluss eine Calciumcarbonatlösung variabler Konzentration an der Probe vorbei.<sup>94</sup> Nach einer bestimmten Zeit wurden die Substrate aus der Durchflusszelle entfernt, mit Reinstwasser gespült und an Luft getrocknet. Der dadurch entstandene (amorphe) Dünnschicht wurde anschließend mit verschiedenen Mikroskopiemethoden (DIC, gekreuzten Polarisatoren) charakterisiert.



**Abbildung 60:** Gerichtete Abscheidung einer dünnen Schicht aus metastabilem amorphem Calciumcarbonat (ACC) mit anschließender thermischer Umwandlung der metastabilen ACC-Schicht in einen mikrostrukturierten polykristallinen Calcitfilm.<sup>69</sup>



**Abbildung 61:** Mineralisationsaufbau und die dafür verwendete Durchflusszelle.

Die Kristallisation des amorphen Calciumcarbonatfilms erfolgte durch Erhitzen des Glassubstrats auf 250°C auf einer Heizplatte. Die Durchflusszelle wurde nach jedem Arbeitstag mit 10 %-iger Essigsäure gespült, um abgelagertes Calciumcarbonat in den Spritzen und Schläuchen zu entfernen, und mit Reinstwasser so lange gewaschen, bis der pH-Wert leicht sauer (pH = 5) ist. Die verwendeten wässrigen Lösungen, sowohl die Calciumchlorid- als auch die Natriumcarbonatlösung, wurden vor Gebrauch jeweils frisch hergestellt.

Alle für die CaCO<sub>3</sub>-Mineralisation eingesetzten PMAA-Bürsten zeigten vor der Mineralisation scharfe und gut definierte Strukturen. Die polymerisierte Oberfläche war homogen. Damit wurde sichergestellt, dass eine schon geringfügige Änderung der Probenoberfläche schnell im Lichtmikroskop erkannt werden konnte.

#### **4.1.1 Mineralisationsexperimente mit 10 mM CaCl<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung**

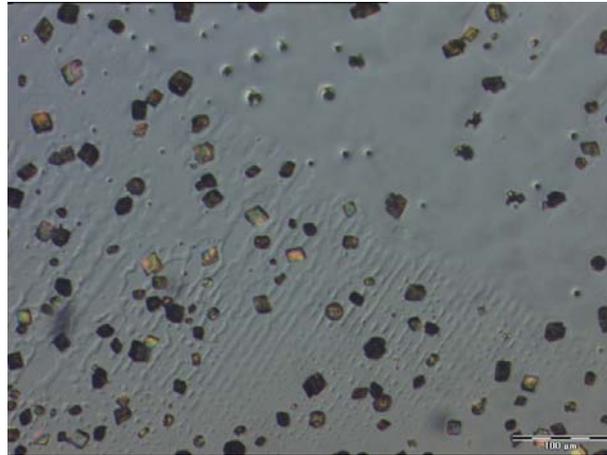
Es wurden mehrere Versuche mit 10 mM CaCl<sub>2</sub>- und 10 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung bei einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Die Proben wurden 30 min, 90 min bzw. 120 min bei Raumtemperatur mineralisiert und anschließend 90 min bis 120 min auf 250°C erhitzt. Dabei wurden meist unterschiedliche Resultate erhalten. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse stehen exemplarisch für die vielen durchgeführten Experimente mit den oben genannten Parametern und Bedingungen.

Bei den ersten Durchführungen bei 30-minütiger Mineralisation und nach Erhitzen der Proben waren die Strukturen noch zu sehen, jedoch hatten sich willkürlich große Kristalle auf der Oberfläche gebildet. Es sah so aus, als wären die Polymerbürsten imprägniert. Die Strukturen erscheinen dicker und weniger scharfkantig.

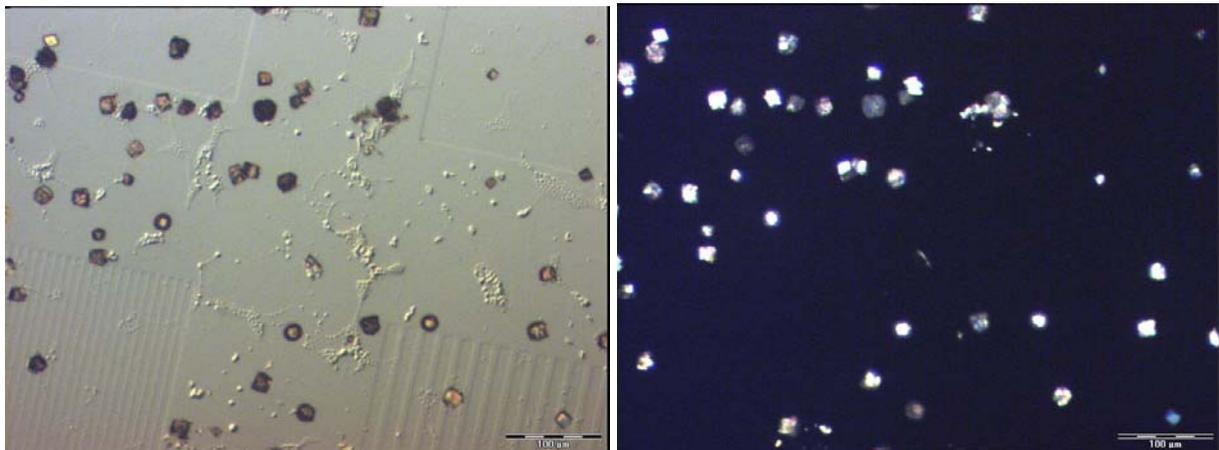
Manche polymerisierten Streifen schienen sich sogar von der Oberfläche zu lösen. Durch gekreuzte Polarisatoren konnten nur willkürlich verstreute große Kristalle beobachtet werden. Diese zeigen überwiegend eine rhomboedrische Form, die auf Calcit schließen lässt. Durch ramanspektroskopische Untersuchungen konnten diese Annahmen belegt werden. Eine selektive Einlagerung von Calciumcarbonat ist aber nicht zu erkennen (Abbildung 62).

Das Ergebnis einer weiteren Probe (M2), die unter denselben Bedingungen mineralisiert wurde, ergab ein ähnliches Ergebnis. Lichtmikroskopisch sind nur große, willkürlich verstreute CaCO<sub>3</sub>-Kristalle auf der Probe zu erkennen. Eine selektive Anlagerung des anorganischen Materials ist nicht zu sehen. Die Struktur ist wie vor der

Mineralisation, scharfkantig ausgebildet. Auch nach dem Erhitzen der Probe ist keine Änderung zu erkennen. Unter gekreuzten Polarisatoren sind keine kristallinen Flächen der Polymerbürsten nachzuweisen. Nur die vereinzelt auftretenden  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle sind deutlich hell zu sehen (Abbildung 63).



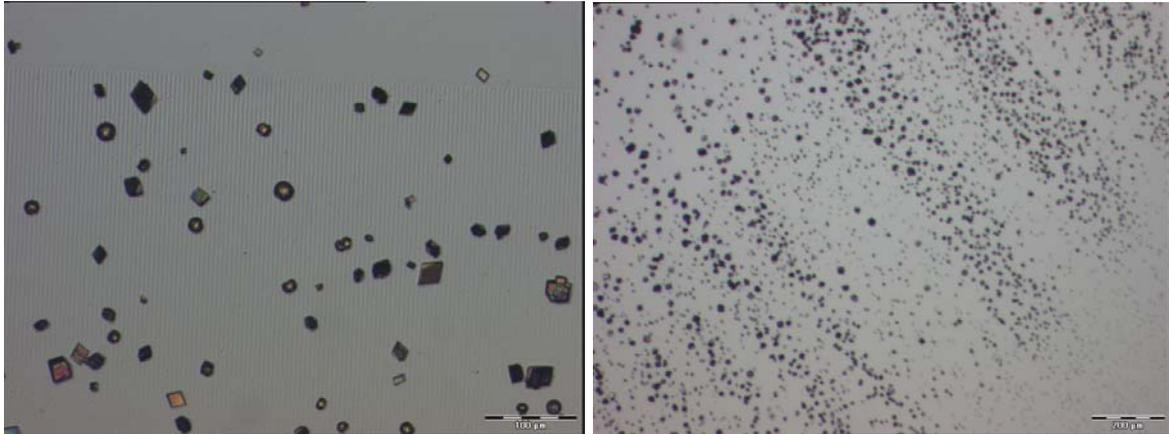
**Abbildung 62:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierten mikrostrukturierten PMAA-Probe nach 30-minütiger Behandlung bei einer Flussrate von 1 ml/min in der Durchflusszelle und anschließendem Erhitzen.



**Abbildung 63:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe M2 nach der Mineralisation mit Calciumcarbonat. Aufnahme im DIC-Modus (links), mit gekreuzt polarisiertem Licht (rechts).

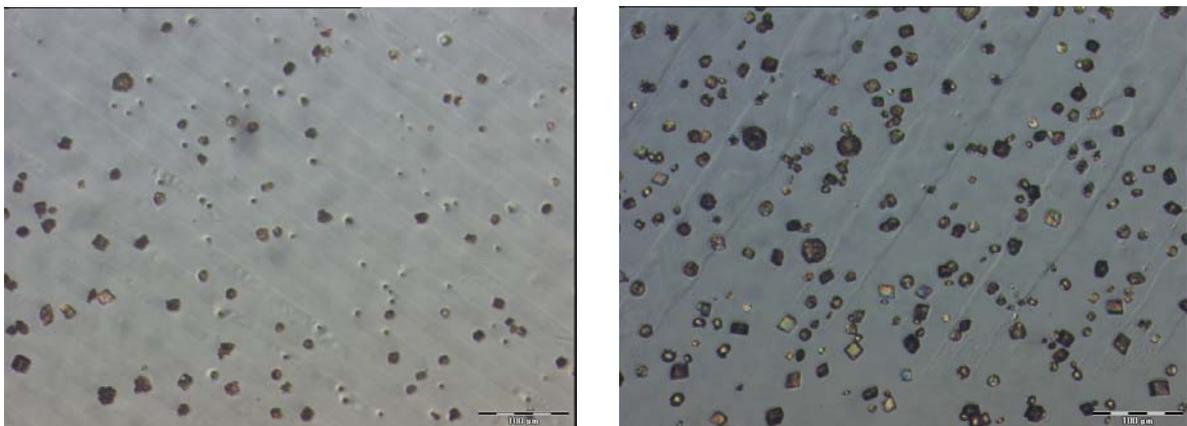
Nach einer 90-minütigen Mineralisation und anschließendem zweistündigen Erhitzen der Proben auf  $250^\circ\text{C}$  zeigten die mineralisierten Proben auf den kleinen Strukturen (bis  $10\ \mu\text{m}$ ) große  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle. Bei den größeren Strukturen ( $20\ \mu\text{m}$ ,  $40\ \mu\text{m}$ ,  $80\ \mu\text{m}$  und  $160\ \mu\text{m}$ ) ist eine erhöhte Anlagerung von Kristallen in den Tälern zu erkennen (Abbildung 64). Auch auf den Polymerbürsten ist eine geringe Anlagerung festzustellen; jedoch ist ihre Struktur kaum noch zu sehen. Nur durch die erhöhte Kristalldichte können die Polymerstrukturen ausgemacht werden. Eine spezifische

Selektivität sowie eine Imprägnierung der Polymerbürsten mit  $\text{CaCO}_3$  konnte bei dieser Probe nicht belegt werden.



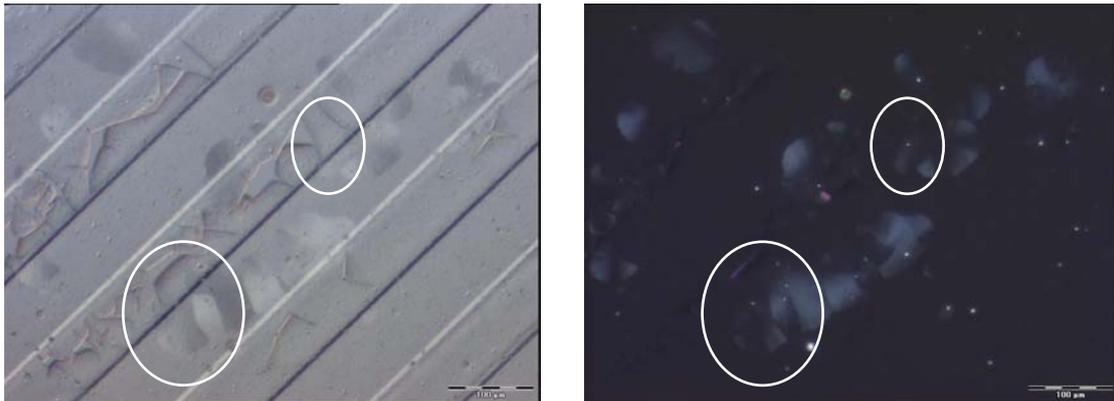
**Abbildung 64:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der PMAA-Bürsten nach 90 min  $\text{CaCO}_3$ -Mineralisation bei einer 10 mM  $\text{CaCl}_2$ - und einer 10 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung.

Nach zweistündiger Mineralisation der PMAA-Bürsten war die Struktur nur teilweise noch erkennbar (Abbildung 65). Auf den polymerisierten Streifen scheint eine mineralisierte Schicht entstanden zu sein. Die Struktur ist nicht mehr so scharf und gut definiert wie vor der Mineralisation. Kristalline Domänen konnten jedoch nach zweistündigem Erhitzen auf  $250^\circ\text{C}$  auf den polymerisierten Flächen mit dem Polarisationsmikroskop nicht nachgewiesen werden. Die  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle lagerten sich unselektiv sowohl auf den Polymerbürsten als auch zwischen ihnen an. Ihre große Anzahl lässt darauf schließen, dass eine Mineralisationszeit von 90 min deutlich zu lang ist.



**Abbildung 65:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der PMAA-Bürste nach 120 min  $\text{CaCO}_3$ -Mineralisation mit einer 10 mM  $\text{CaCl}_2$ - und einer 10 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung.

Um die Bildung der  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle zu verringern wurde daher nur 30 min mit einer verringerten Flussrate von 0.75 ml/min mineralisiert und danach für 2 h auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt (M3). Die eingekreisten Domänen in Abbildung 66 ähneln jenen in der Literatur.<sup>94</sup> Daraus lässt sich schließen, dass es sich vermutlich um polykristalline Dünnschichten von  $\text{CaCO}_3$  handelt. Diese Domänen sind jedoch auf einen kleinen Ausschnitt auf der Probe und auf die nicht polymerisierten Stellen begrenzt.



**Abbildung 66:**  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierte PMAA-Probe M3: Flussrate 0.75 ml/min, Zeit 30 min, Erhitzen bei  $250^\circ\text{C}$ .

Größere mineralisierte Flächen auf den Polymerbürsten wurden mit einer erhöhten Durchflussrate (1 ml/min, Probe M4, Abbildung 67) erreicht. Ihre Verteilung ist jedoch unselektiv, d. h. sie befinden sich sowohl auf dem Polymerfilm als auch in den Tälern.

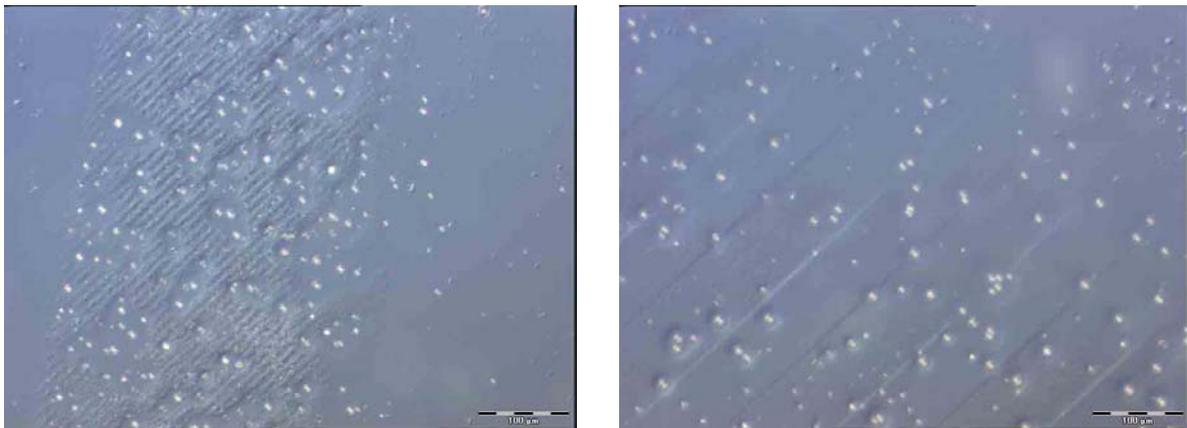


**Abbildung 67:**  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierte PMAA-Probe M4 bei gekreuzt polarisiertem Licht: Flussrate 1 ml/min, Zeit 30 min, Erhitzen bei  $250^\circ\text{C}$ .

Die bisher erhaltenen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine geringere Konzentration an  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen vermutlich zu größeren und selektiver verteilten mineralisierten Flächen führen könnte (Kapitel 4.1.2).

#### 4.1.2 Mineralisationsexperimente mit 8 mM $\text{CaCl}_2$ - und $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung

Die Konzentration wurde nach diesen Ergebnissen verringert. Es wurde demzufolge mit einer 8 mM  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei einer Flussrate von 0.75 ml/min 30 min lang mineralisiert und anschließend für 2 h auf 250°C erhitzt (M5). Die Struktur ist nur noch teilweise sichtbar, und kristalline Stellen sind nicht zu erkennen (Abbildung 68). Es befinden sich lediglich viele einzelne kleine Kristalle willkürlich auf der Probenoberfläche und den polymerisierten Strukturen.

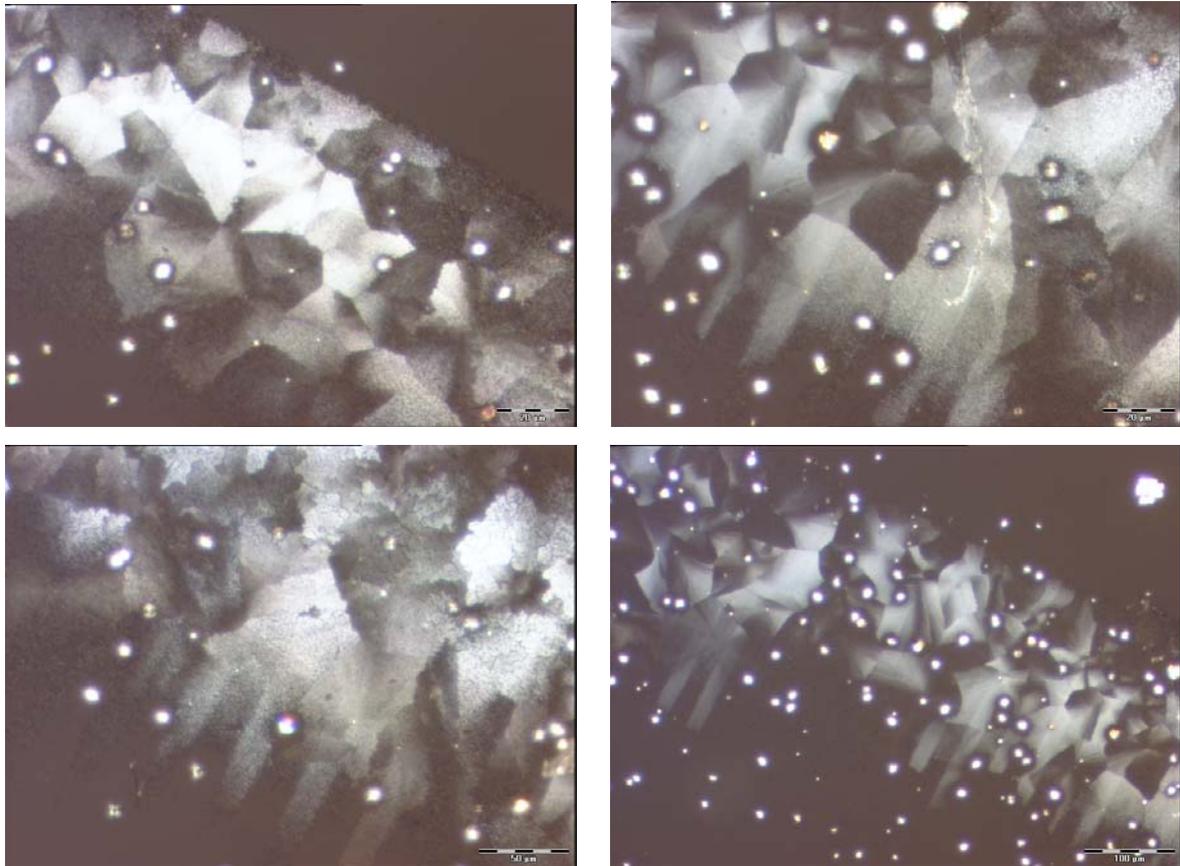


**Abbildung 68:**  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierte PMAA-Probe M5: Flussrate 0.75 ml/min, Zeit 30 min, Erhitzen bei 250°C.

Durch eine Modifikation der Reaktionsführung sollte dieses Ergebnis verbessert werden. AFM-Untersuchungen in Reinstwasser haben gezeigt, dass die Polymerbürsten in Wasser anschwellen (Abbildung 107). Daraus ergab sich die Überlegung, ob bei zuvor in Reinstwasser eingelegten PMAA-Proben, die Polymerbürsten, die sich dann in gestreckter Konformation befinden, nicht leichter von Calciumionen imprägnieren lassen und eine Bildung von  $\text{CaCO}_3$ -Domänen kontrollierter erfolgt.

Um dies genauer zu untersuchen, wurde eine Probe (M6) mit einer Flussrate von 0.75 ml/min bei einer Mineralisationszeit von 30 min in einer 8 mM  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung vor der Behandlung in der Durchflusszelle für 30 min in Reinstwasser gelegt. Abbildung 69 zeigt, dass es unter diesen Bedingungen zu größeren mineralisierten Flächen (Domänen) kommt; allerdings erfolgte die Mineralisation nicht ausschließlich auf den polymerisierten Stellen. Zudem ist die Beobachtung nur auf einen kleinen Teilbereich der Probe zutreffend und auch nur bei größeren Strukturen ab 40  $\mu\text{m}$ . Viele weitere Mineralisationen unter unterschiedlichsten

Bedingungen zeigten ähnliche Ergebnisse: Das Einlegen der Polymerbürsten in Wasser vor der Mineralisation hatte keinen eindeutig definierbaren Effekt.



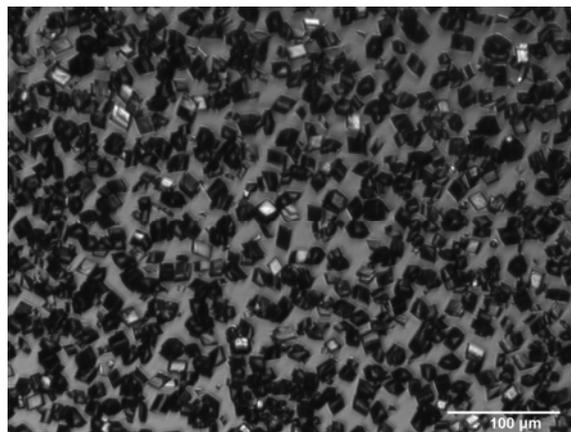
**Abbildung 69:**  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierte Teilflächen der strukturierten PMAA-Probe M6 mit gekreuzten Polarisatoren: Flussrate 0.75 ml/min, Zeit 30 min, Erhitzen bei 250°C.

#### 4.1.3 Mineralisationsexperimente mit niedrigen $\text{CaCl}_2$ - und $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentrationen

Die Bildung der willkürlich auf der Probenoberfläche erscheinenden Kristalle könnte durch die immer noch zu hohe Konzentration der verwendeten Lösungen herrühren. Aus diesem Grund wurden geringere Konzentrationen der  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen im Bereich von 1 bis 3 mM gewählt. Die Ergebnisse nach einer Mineralisationszeit von 30 min waren dieselben wie nach 60 min und 120 min. Selbst nach 6 h konnte keine Bildung von Calciumcarbonat beobachtet werden. Diese Proben zeigten überhaupt keine Veränderung.

#### 4.1.4 Mineralisationsexperimente mit hohen $\text{CaCl}_2$ - und $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentrationen

Eine Erhöhung der Ionenkonzentration mit gleichzeitiger Erhöhung der Flussrate könnte zur Imprägnierung des Polymerfilms auf der kompletten Probe führen. Für die Untersuchungen wurden daher 16 mM  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen eingesetzt. Die Mineralisation erfolgte bei einer Flussrate von 0.75 ml/min für 30 min. Abbildung 70 zeigt, dass die Struktur nicht mehr zu sehen ist. Die Kristallbildung ist auf der Probenoberfläche sehr dicht vorhanden. Hauptsächlich bildeten sich Calcit-Kristalle.



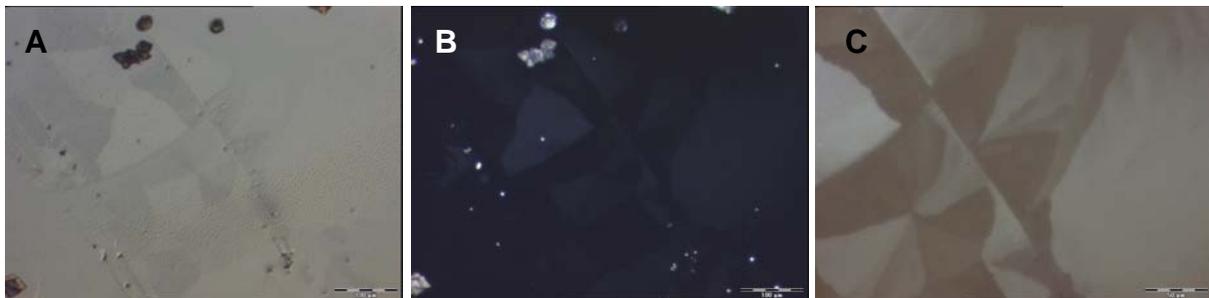
**Abbildung 70:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierten PMAA-Probe: Flussrate 0.75 ml/min, Zeit 30 min, Erhitzen bei 250°C.

Bei Konzentrationen größer als 50 mM verstopften die Schläuche der Mineralisationspumpe schon nach einigen Minuten mit ausgefallenem  $\text{CaCO}_3$ . Daher war von der Wahl einer höheren Konzentration abzusehen.

#### 4.1.5 Mineralisationsexperimente mit Referenzproben

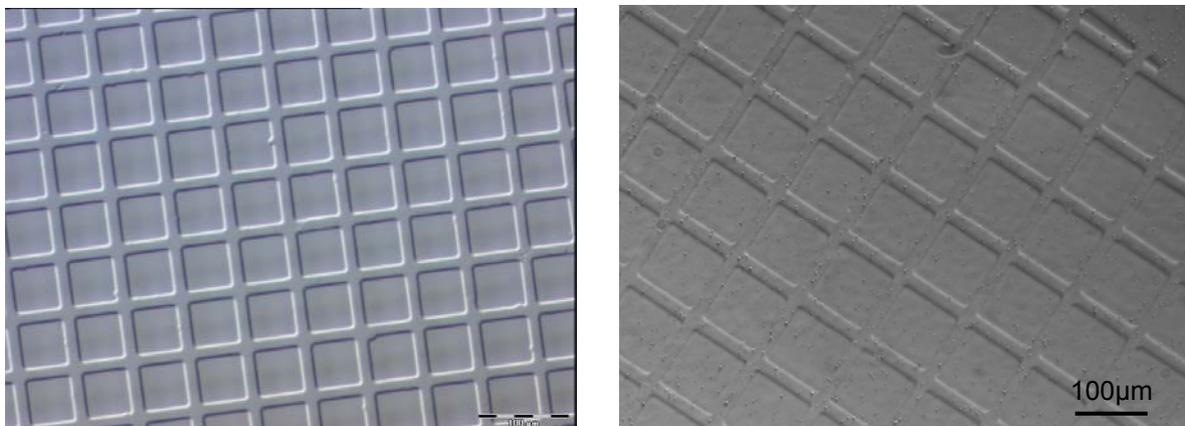
Um auszuschließen, dass die bisher erzielten Ergebnisse der Kristallisation auf Fehler bei der Darstellung der Polymerbürsten zurückzuführen sind, wurden (mit TEM-Netzen) mikrostrukturierte PMAA-Referenzproben aus der Arbeitsgruppe von Professor Harm-Anton Klok von der École polytechnique fédérale de Lausanne mineralisiert. Die nachfolgenden Bilder und Ergebnisse stammen von PMAA-Proben, die mit einer 10 mM  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung durchgeführt wurden.

Die Proben M7-M11 wurden bei einer Flussrate von 1 ml/min 45 min mineralisiert und danach für 2 h auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt. Lichtmikroskopisch können kleine, aber nicht flächendeckende Calciumcarbonat-Domänen (Abbildung 71) nachgewiesen werden.



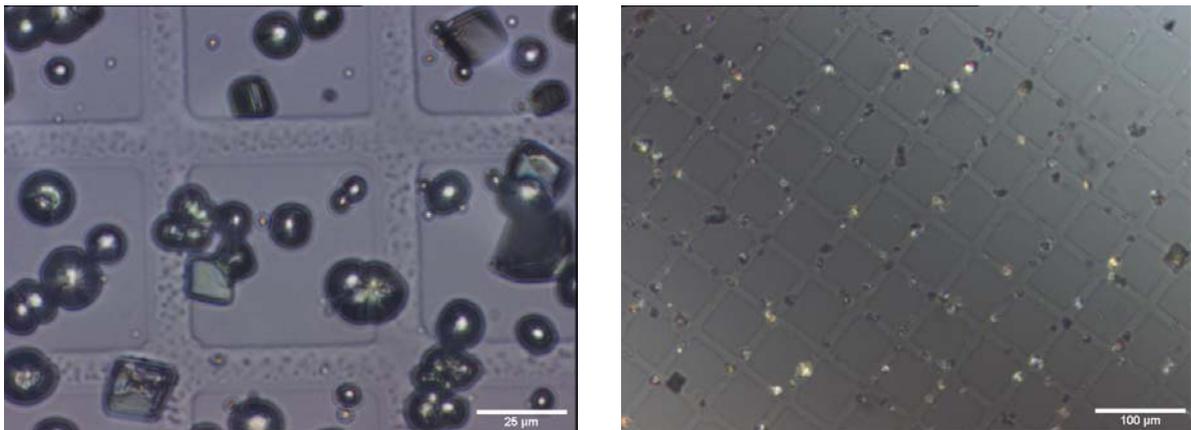
**Abbildung 71:**  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierte PMAA-Probe M7 aus Lausanne: Flussrate 1 ml/min, Zeit 45 min, Erhitzen bei  $250^\circ\text{C}$  für 2 h: A) lichtmikroskopische Aufnahme, B) Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren, C) vergrößerter Ausschnitt der Aufnahme (A).

Weitere Experimente bei einer Mineralisationszeit von 30 min zeigen ungewöhnliche Ergebnisse. Vor der Mineralisation haben die PMAA-Bürsten gut ausgebildete Strukturen mit scharfen Kanten und gleichmäßigem Polymerisationsaufwuchs (Maske: TEM-Netz, 400 mesh, Abbildung 72).



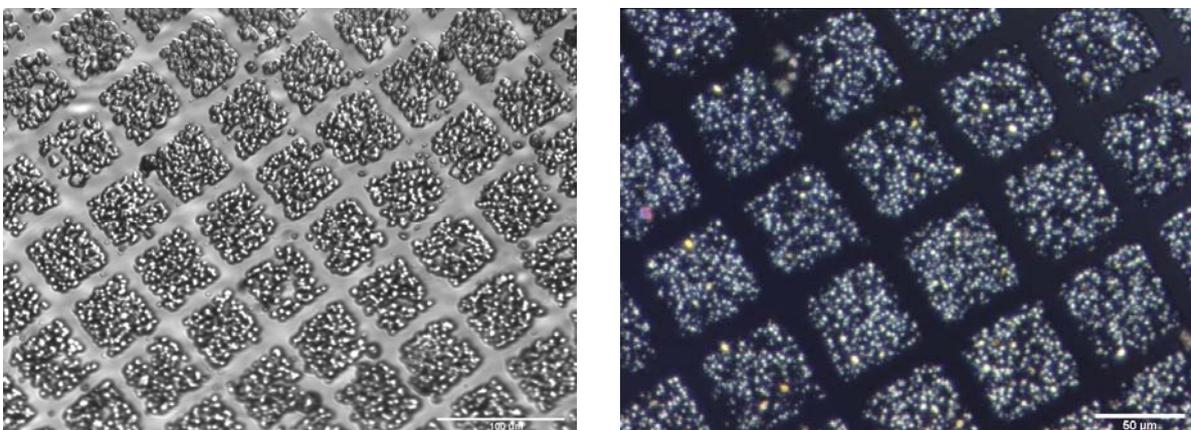
**Abbildung 72:** Lichtmikroskopische Aufnahmen zweier Polymerbürsten aus Lausanne mit quadratischem TEM-Netz-Muster vor der Mineralisation.

Die lichtmikroskopische Aufnahme der Probe M8 nach der Mineralisation (Abbildung 73, links) zeigt Kristalle, die sich willkürlich auf der Probenoberfläche gebildet haben. Ein selektives Kristallwachstum kann weder auf noch zwischen den Polymerflächen festgestellt werden. Ein ähnliches Ergebnis liefert die Probe M9 (Abbildung 73, rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren. Hier sieht es so aus, als würden sich die  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle auf den Polymerbürsten ansiedeln. Doch können auch einige Kristalle zwischen den polymerisierten Stellen beobachtet werden.



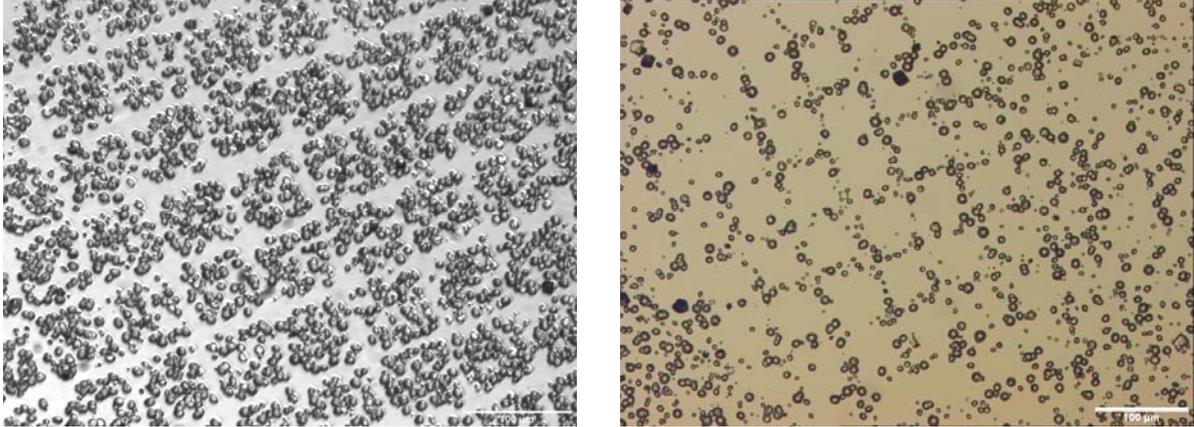
**Abbildung 73:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines erhitzten strukturierten PMAA-Glas-substrates nach Einlagerung von Calciumcarbonat: Probe M8 (links), Aufnahme von M9 zwischen gekreuzten Polarisatoren (rechts).

Die Probe M10 (Abbildung 74) zeigt ein ganz anderes Ergebnis. Das  $\text{CaCO}_3$  lagert sich selektiv innerhalb der Polymerstrukturen ein. Auf den Polymerbürsten selbst befindet sich kein Calciumcarbonat. Mithilfe von Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren wurde die Kristallinität der genannten Bereiche nachgewiesen.



**Abbildung 74:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe M10 nach der Mineralisation mit  $\text{CaCO}_3$  (links), mit gekreuzten Polarisatoren (rechts).

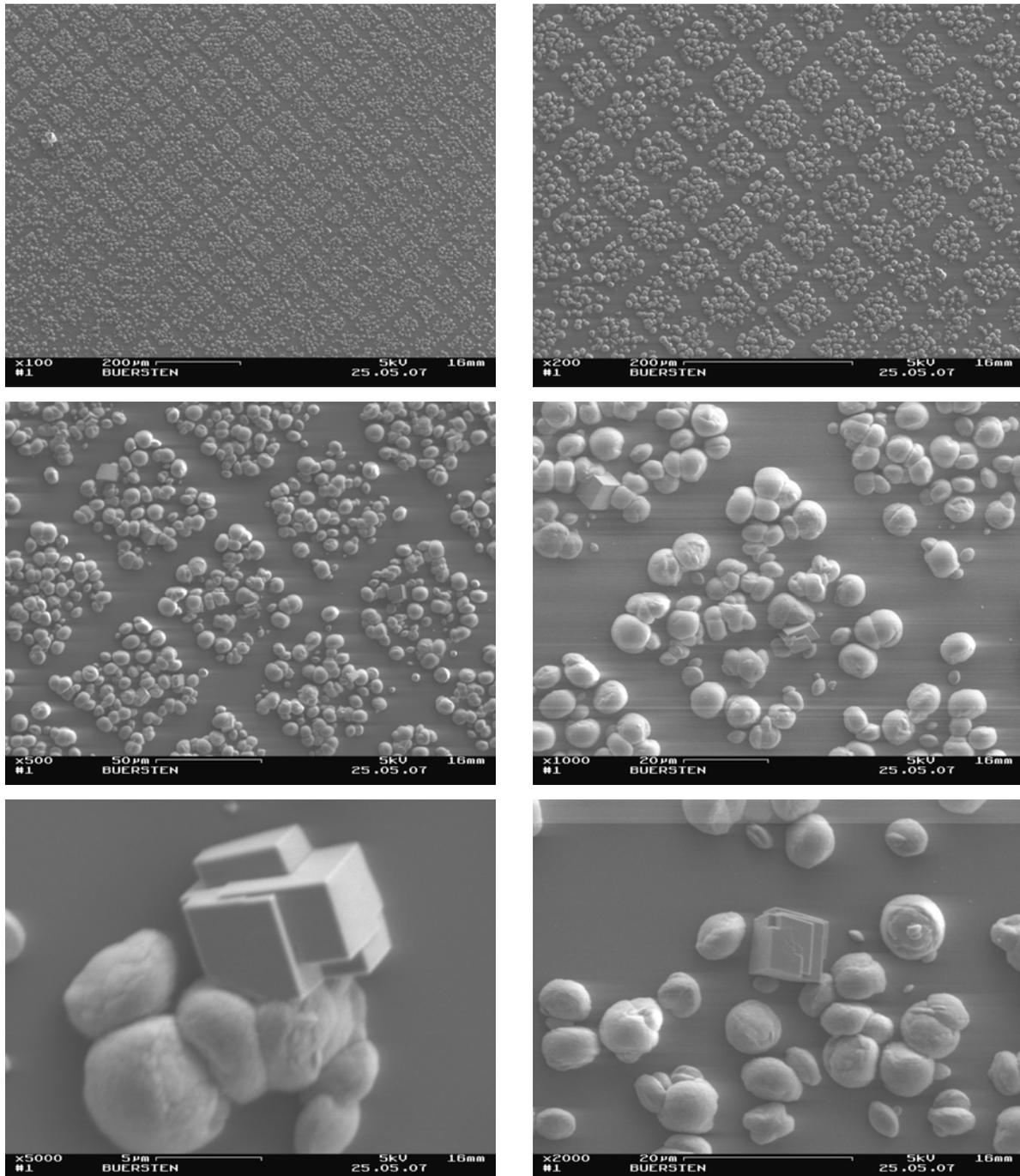
Die Probe M11 (Abbildung 75) zeigt nach zweistündigem Erhitzen bei 250°C nahezu ein ähnliches Ergebnis. Das  $\text{CaCO}_3$  hatte sich in den Tälern abgeschieden (Abbildung 75, links). Überraschenderweise befindet sich auf einem anderen Bereich der gleichen Probe genau das Gegenteil: Das  $\text{CaCO}_3$  hat sich auf den Polymerbürsten abgeschieden (Abbildung 75, rechts).



**Abbildung 75:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der PMAA-Probe M11 eines erhitzten strukturierten Glassubstrats nach Einlagerung von Calciumcarbonat mit zwei verschiedenen Einlagerungsmustern.

#### 4.1.5.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der mikrostrukturierten $\text{CaCO}_3$ -mineralisierten PMAA-Probe M11

Um eine genauere Darstellung der Kristalle zu bekommen, wurden REM-Aufnahmen der Probe M11 gemacht (Abbildung 76). Es sind einzelne Kristalle erkennbar, die zu einem Verbund aus Quadraten angeordnet sind. Meistens sind sie runde, leicht deformierte Kugeln, was auf Vaterit schließen lässt. Nur vereinzelt lassen sich rechteckige, teilweise verwachsene Strukturen erkennen, die auf Calcit hindeuten.

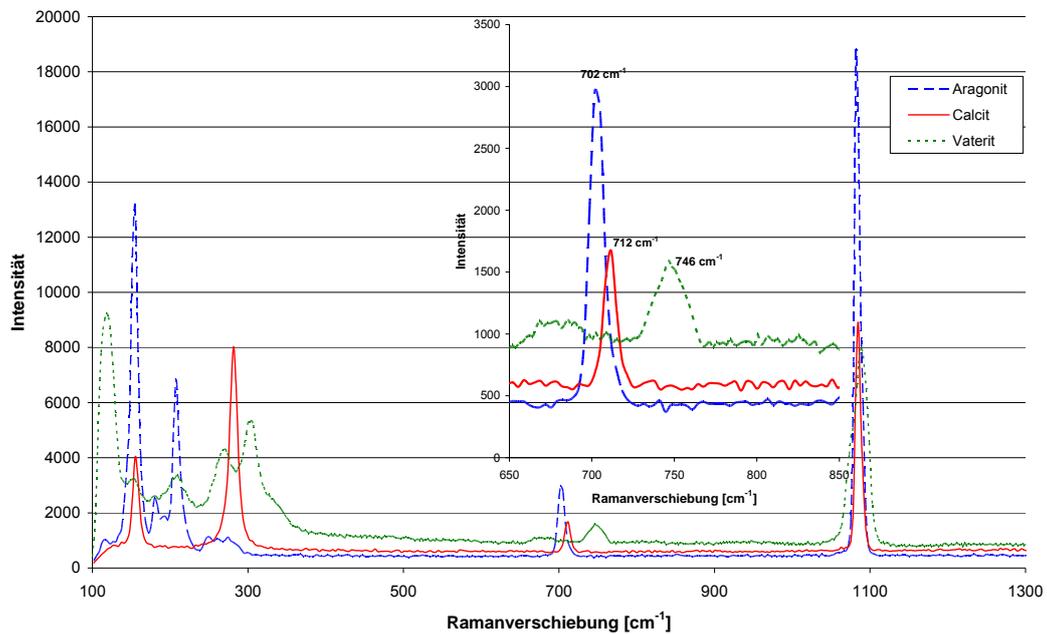


**Abbildung 76:** Rasterelektronische Aufnahmen der PMAA-Probe M11 nach der Mineralisation von Calciumcarbonat zwischen den Polymerstrukturen.

#### 4.1.5.2 Ramanmikroskopische Untersuchungen an der mikrostrukturierten CaCO<sub>3</sub>-mineralisierten PMAA-Probe M11

Die wichtigsten Modifikationen des Calciumcarbonats sind die kristallinen Polymorphe Calcit, Aragonit und Vaterit sowie eine amorphe metastabile Form,<sup>95</sup> die als Vorstufe der thermodynamisch stabilen kristallinen Modifikationen auftreten kann.

Die Morphologie der CaCO<sub>3</sub>-Kristalle der Probe M11 wurde durch Vergleich der Ramanspektren (Abbildung 78 und Abbildung 79) mit Referenzspektren von natürlich vorkommendem Calcit und Aragonit sowie synthetisch hergestelltem Vaterit<sup>96</sup> (Abbildung 77) bestimmt.

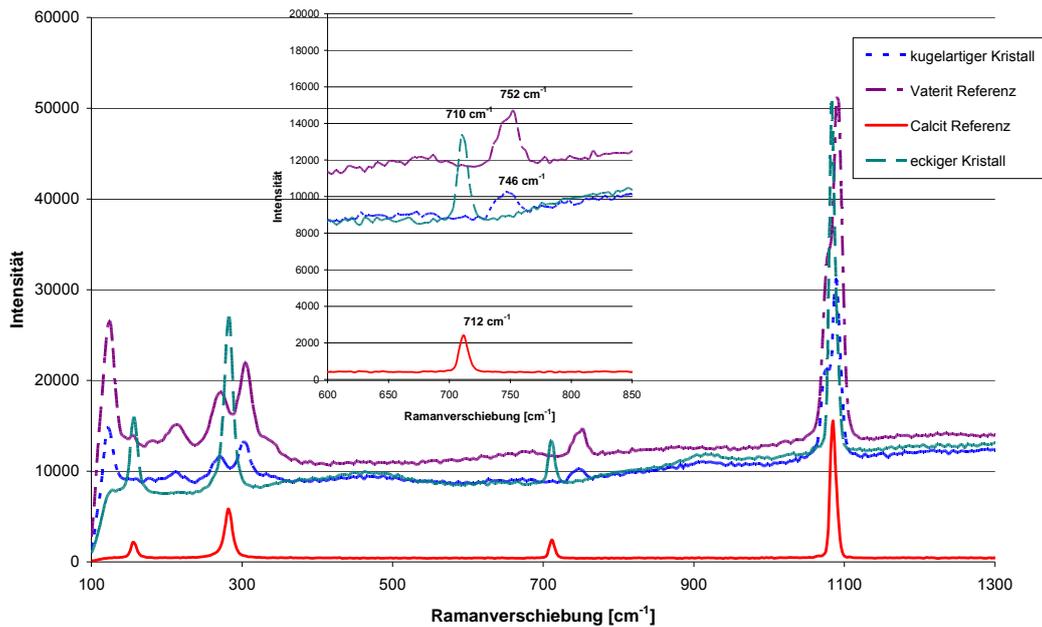


**Abbildung 77:** Ramanspektren: Vergleich der verschiedenen CaCO<sub>3</sub>-Morphologien Aragonit, Calcit und Vaterit.

Die Spektren zeigen, dass neben den vereinzelt aufgetretenen rechteckigen (rhomboedrischen) Calcit-Kristallen hauptsächlich Vaterit vorhanden ist. Trotz zweistündigem Erhitzen bei 250°C wurde aus amorphem CaCO<sub>3</sub> die weniger stabile Morphologie Vaterit gebildet und nicht Calcit.

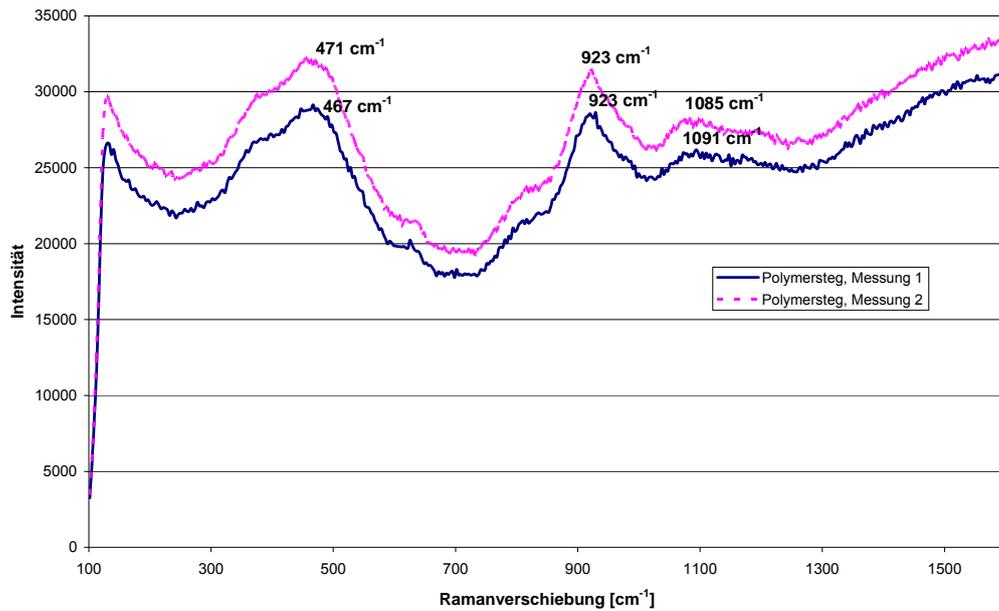
Die Ramanspektren wurden an verschiedenen Stellen der Probe aufgenommen, damit zum einen ein Mittelwert gebildet und zum anderen die Homogenität der Probe untersucht werden konnte. Alle Ramanspektren der hergestellten Probe haben eine scharfe Bande bei ca. 1085 cm<sup>-1</sup>, die als Carbonat-Bande bezeichnet wird. Würde es sich um amorphes Calciumcarbonat (ACC) handeln, wäre die Bande stark verbreitert und leicht nach links, zu kleineren Wellenzahlen hin, verschoben. Die Unterschei-

derung der Kristallmorphologien erfolgt im Bereich zwischen  $700$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ . Im eingeschobenen Spektrum der Abbildung 77 ist dieser relevante Bereich vergrößert dargestellt. Vaterit besitzt eine kleine, etwas breitere Bande bei ca.  $746\text{ cm}^{-1}$ , während Aragonit und Calcit jeweils eine scharfe Bande bei ca.  $702\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei ca.  $712\text{ cm}^{-1}$  zeigen.<sup>97</sup> Die am häufigsten auf der Probe vorkommenden Kristalle, die leicht deformierten Kugeln, bestehen aus Vaterit. Dies bestätigt die deutliche Bande bei  $750\text{ cm}^{-1}$ , die mit der Referenz vollkommen übereinstimmt.



**Abbildung 78:** Ramanspektren der PMAA-Probe M11 nach der Mineralisation von Calciumcarbonat zwischen den Polymerstrukturen und den dazugehörigen Referenzspektren.

Messungen neben den  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen, also auf den Polymerstegen, an zwei unterschiedlichen Stellen zeigen breite Banden bei ca.  $467\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $471\text{ cm}^{-1}$  und  $923\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 79). Diese stammen vom Glassubstrat. Die Banden bei  $1085\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $1091\text{ cm}^{-1}$  sind zwar breit, jedoch nicht sehr intensiv. Da die Carbonatbande viel intensiver ist als die charakteristischen Banden zwischen  $700$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ , kann hier keine klare Aussage über die Morphologie des  $\text{CaCO}_3$  getroffen werden. Es könnte sich aufgrund der breiten Bande um amorphes  $\text{CaCO}_3$  handeln. Aus der Literatur ist bekannt, dass ACC eine breite Bande zwischen  $150$  und  $250\text{ cm}^{-1}$  und eine breite Carbonat-Bande zwischen  $1060$  und  $1080\text{ cm}^{-1}$  zeigt.<sup>98</sup> Jedoch gibt es in diesem vorliegenden Fall keine eindeutige Zuordnung.

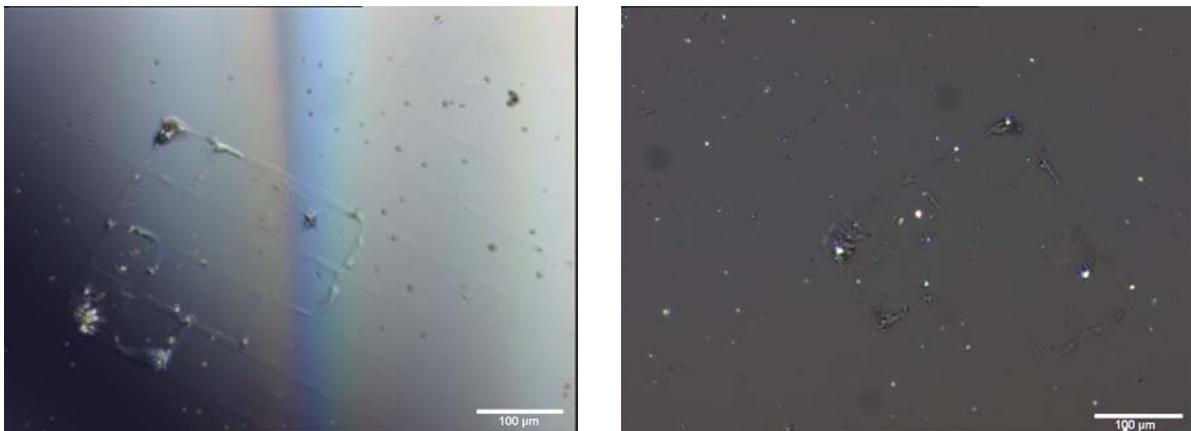


**Abbildung 79:** Ramanspektrum der PMAA-Probe M11 nach der Mineralisation von Calciumcarbonat auf den Polymerstegen.

Mit dem Ramanmikroskop können lediglich Filmdicken  $> 500$  nm gemessen werden. Die hergestellten Polymerbürsten weisen jedoch nur Dicken bis 350 nm auf. Aus diesem Grund war es nicht möglich, die Polymerbürsten selbst oder darin gebildetes ACC nachzuweisen.

#### 4.1.6 Mineralisationsexperimente von Referenzproben mit $\text{NaHCO}_3$

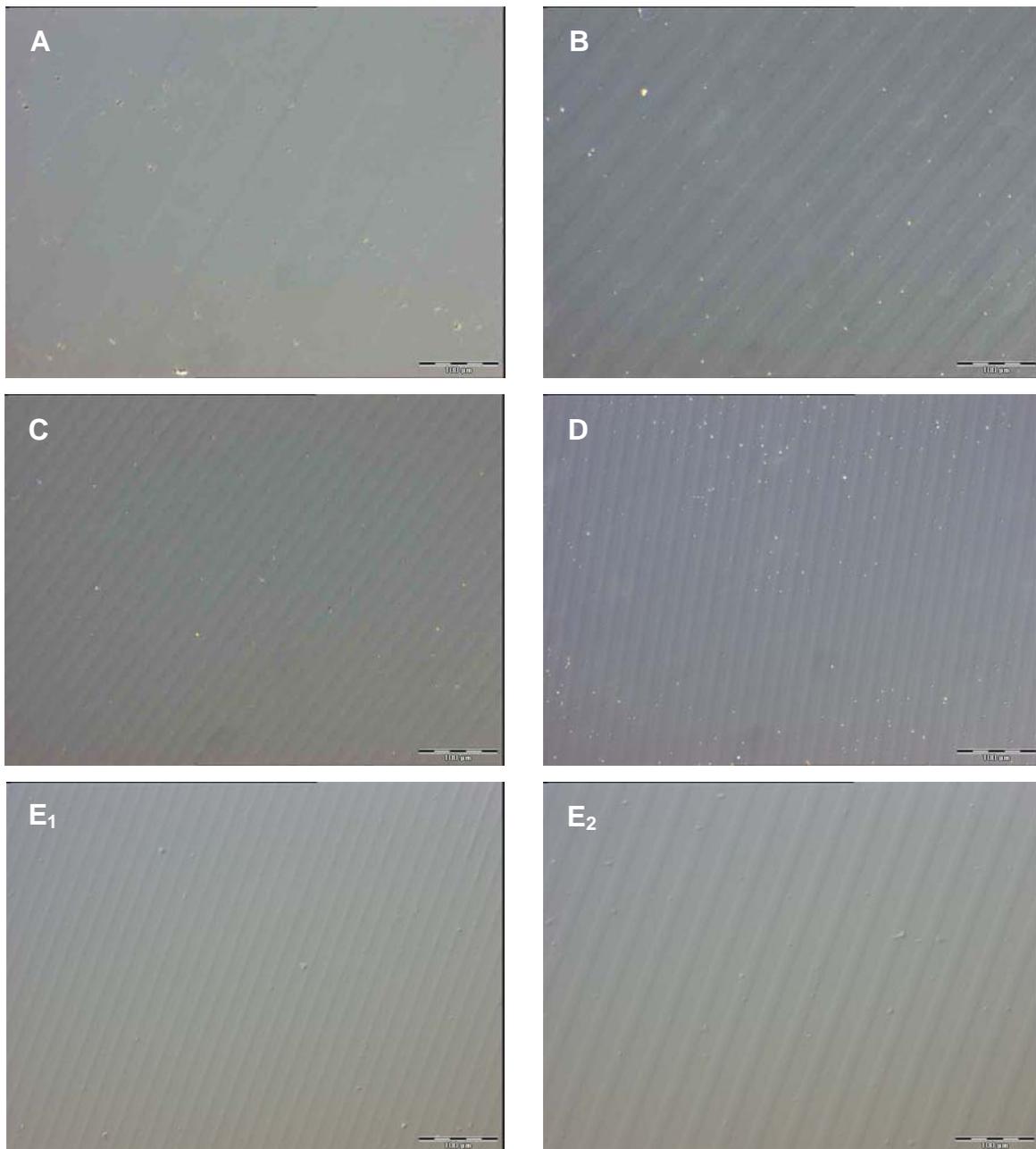
Bei der Probe M12 wurde anstatt einer 10 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - eine 10 mM  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung bei einer Flussrate von 1 ml/min und 30 min Mineralisationszeit verwendet. Es können schwache Ablagerungen von  $\text{CaCO}_3$  auf den Stegen (Abbildung 80, links) beobachtet werden. Jedoch kann bei Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren an diesen Stellen nach dem Erhitzen keine Kristallisation erkannt werden. Auch trat die Ablagerung nur an einem kleinen Teilabschnitt der Probe auf. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Untersuchungen wieder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen verwendet.



**Abbildung 80:** Lichtmikroskopische Aufnahmen strukturierter PMAA-Bürsten (TEM-Netz) nach der Mineralisation mit  $\text{CaCO}_3$  (links), nach zweistündigem Erhitzen (rechts, mit gekreuzten Polarisatoren).

#### 4.1.7 Mineralisationsexperimente mit $\text{CaCl}_2$ - und $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung von PMAA-Proben mit erniedrigter Pfropfdichte

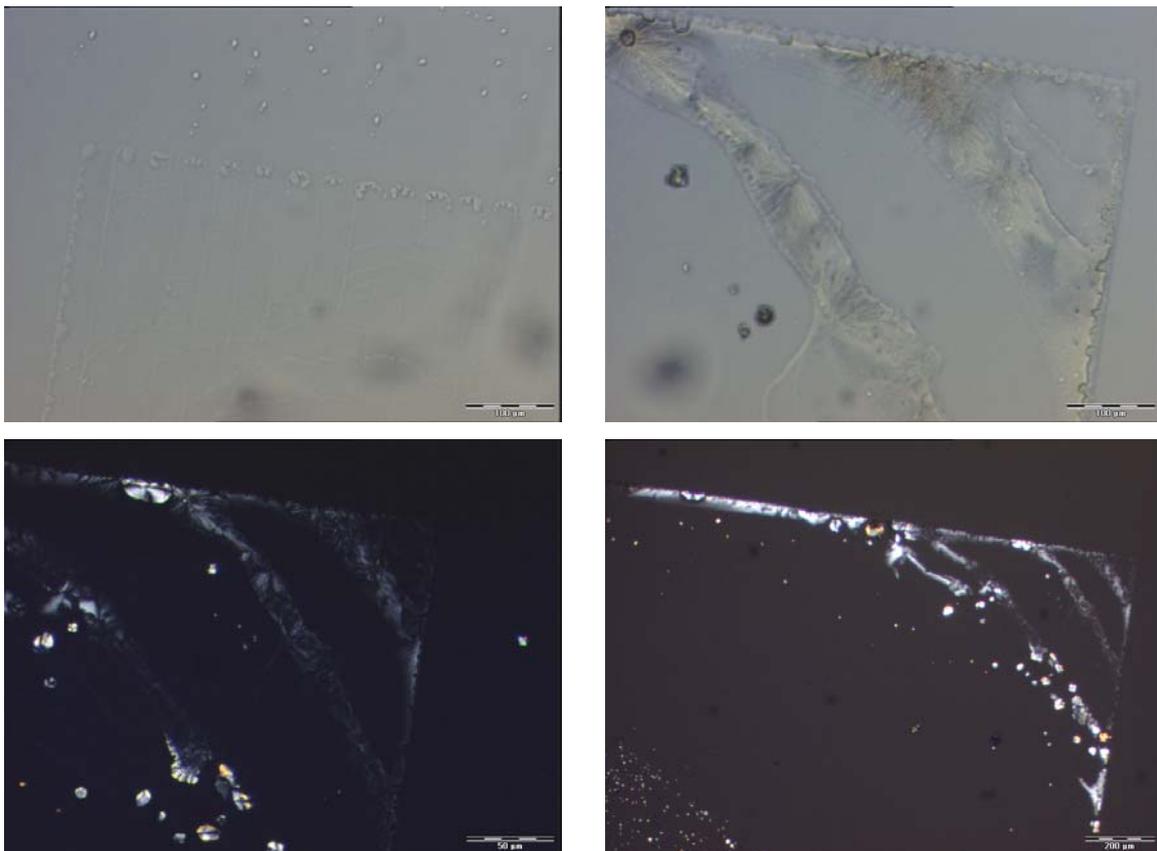
Aufgrund der Überlegung, die hohe Pfropfdichte der Polymerbürsten könnte die Einlagerung  $\text{CaCO}_3$  behindern, wurde dem Trimethoxysilan ein inaktives Initiator-derivat (*N*-(3-trimethoxysilyl)propyl)pivalamid<sup>21,99</sup> beigemischt, das keine aktive Stelle besitzt, an die das Monomer im Polymerisationsprozess angreifen kann. So konnte mit steigender Konzentration dieses „inaktiven Initiators“ die Pfropfdichte verringert werden.



**Abbildung 81:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von PMAA-Proben mit unterschiedlicher Pfropfdichte (Verhältnis aktiver Initiator:„inaktiver Initiator“): A: 40:60, B: 50:50, C: 60:40, D: 70:30 und E: 80:20.

Der aktive Initiator 3-(2-Bromoisobutyramido)propyl(trimethoxy)silan wurde in verschiedenen Verhältnissen (80:20, 70:30, 60:40, 50:50 und 40:60) mit dem inaktiven Initiatorderivat gemischt. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Schärfe der Struktur mit Erhöhung der inaktiven Initiatormenge abnimmt. Dies stimmt mit der Definition gut überein, da die Polymerketten nun nicht mehr so dicht gepfropft sind, dass sie sich voneinander wegstrecken müssen. Ihr Aufbau ist flexibler, auch wenn er noch durch Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt ist.

Die PMAA-Probe M13 (80:20) wurde mit 10 mM  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen bei einer Flussrate 1 ml/min 30 min mineralisiert und anschließend 2 h auf 250°C erhitzt. Sie zeigt nur kleine Teilbereiche, in denen eine  $\text{CaCO}_3$ -Beschichtung zu sehen ist (Abbildung 82). Meist ist nur die Bildung einzelner, willkürlich auf der Probenoberfläche verteilter Kristalle oder überhaupt keine Veränderung zu beobachten. Hier führte eine Erniedrigung der Pfropfdichte zu keiner Verbesserung der  $\text{CaCO}_3$ -Einlagerung.



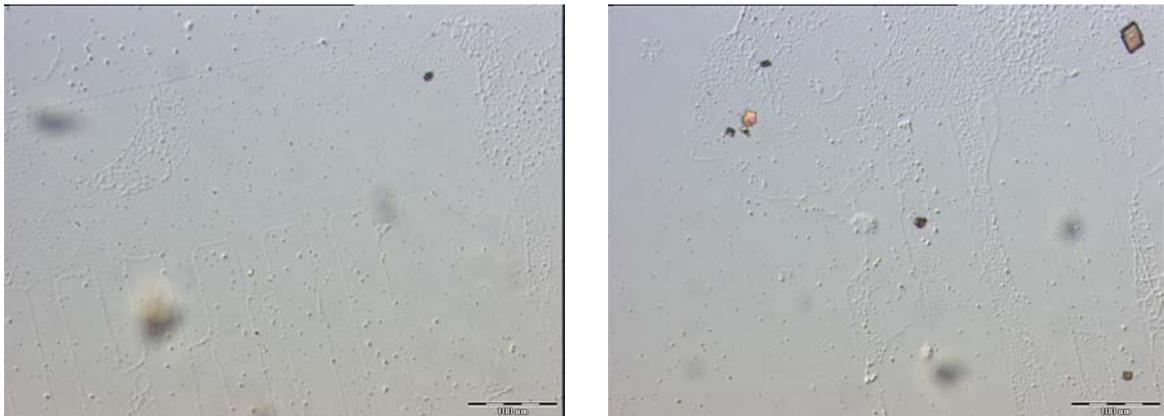
**Abbildung 82:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierten PMAA-Probe M13 (80:20) mit erniedrigter Pfropfdichte: 10 mM  $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung; Flussrate 1 ml/min; Zeit 30 min; bei 250°C erhitzt; unten: mit gekreuzten Polarisatoren.

Die Probe M14 (Abbildung 83), die ebenfalls eine verringerte Pflropfdichte (60:40) besitzt, weist bei gleichen Bedingungen größere Teilflächen von polykristallinen Domänen auf. Eine Struktur ist jedoch nicht auszumachen.



**Abbildung 83:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierten PMAA-Probe M14 (60:40) mit erniedrigter Pflropfdichte: 10 mM  $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung; Flussrate 1 ml/min; Zeit 30 min; 2 h bei  $250^\circ\text{C}$  erhitzt. Aufnahme im DIC-Modus (links), gleiche Stelle mit gekreuzten Polarisatoren (mitte). Weitere Polarisationsaufnahme an einer anderen Stelle der Probe (rechts).

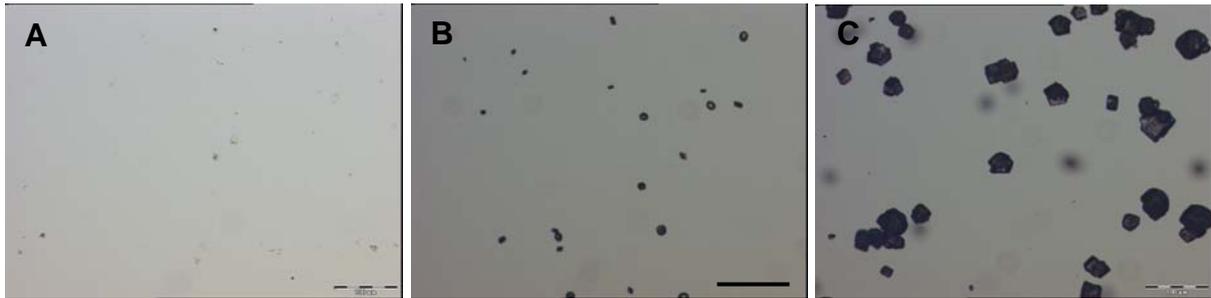
Nach der 45-minütigen Mineralisation der PMAA-Probe M15 (70:30), die eine Pflropfdichte zwischen den Proben M13 und M14 besitzt, ist die Streifenstruktur kaum noch zu erkennen (Abbildung 84). Aufgrund der Oberflächenrauigkeit könnte eine Beschichtung durch  $\text{CaCO}_3$  vorliegen, jedoch wurde dieses durch das Betrachten der Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren widerlegt: Es ist keine Kristallinität außer den vereinzelt auftretenden Calcit-Kristallen zu sehen.



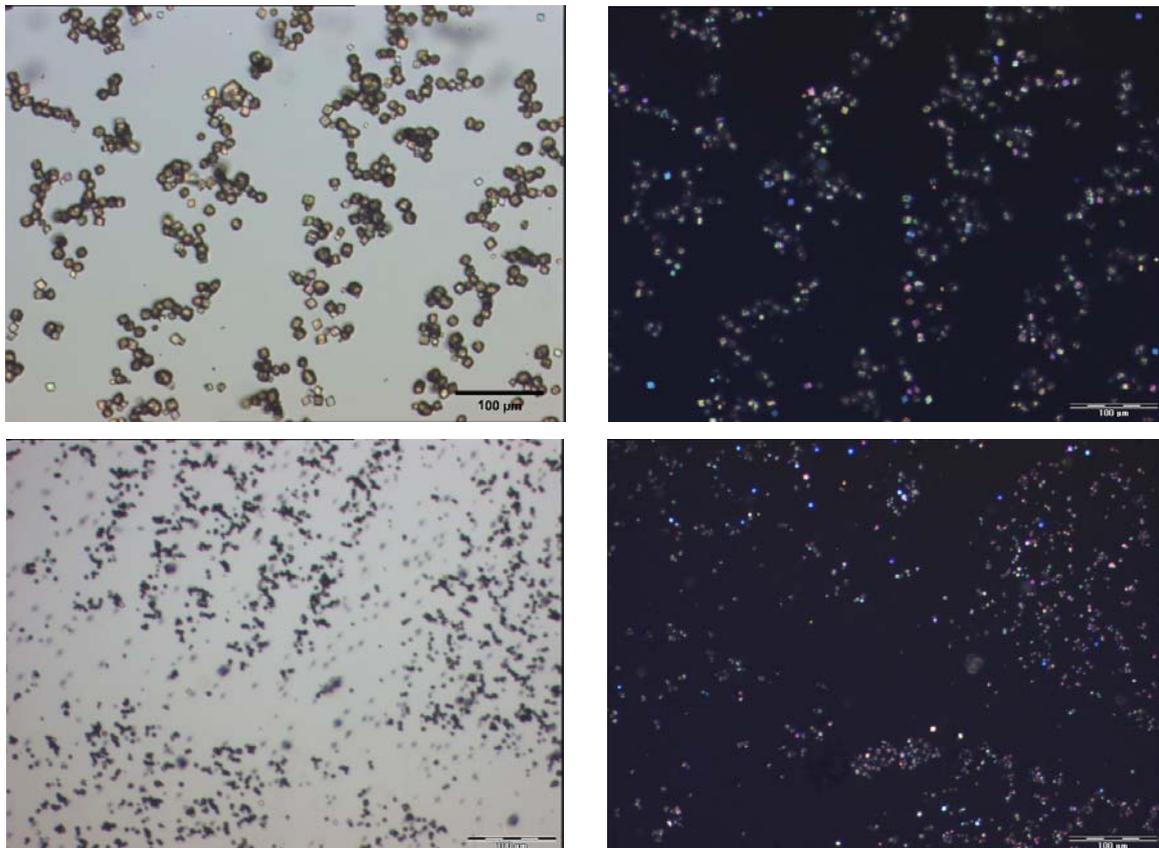
**Abbildung 84:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der  $\text{CaCO}_3$ -mineralisierten PMAA-Probe M15 (70:30) mit erniedrigter Pflropfdichte: 10 mM  $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung; Flussrate 1 ml/min; Zeit 45 min; 2 h bei  $250^\circ\text{C}$  erhitzt.

#### 4.1.8 Mineralisationsexperimente mit $\text{CaCl}_2$ - und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung

In weiteren Experimenten sollte eine gleichmäßigere  $\text{CaCO}_3$ -Schicht dadurch erreicht werden, dass die Substrate zunächst von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen infiltriert werden und anschließend langsam mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt werden. Hierfür wurden die Substrate in eine  $\text{CaCl}_2$ -Lösung eingelegt und in einem Exsikkator über  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , welches sich langsam zu Kohlendioxid, Ammoniak und Wasser zersetzt, gelagert.



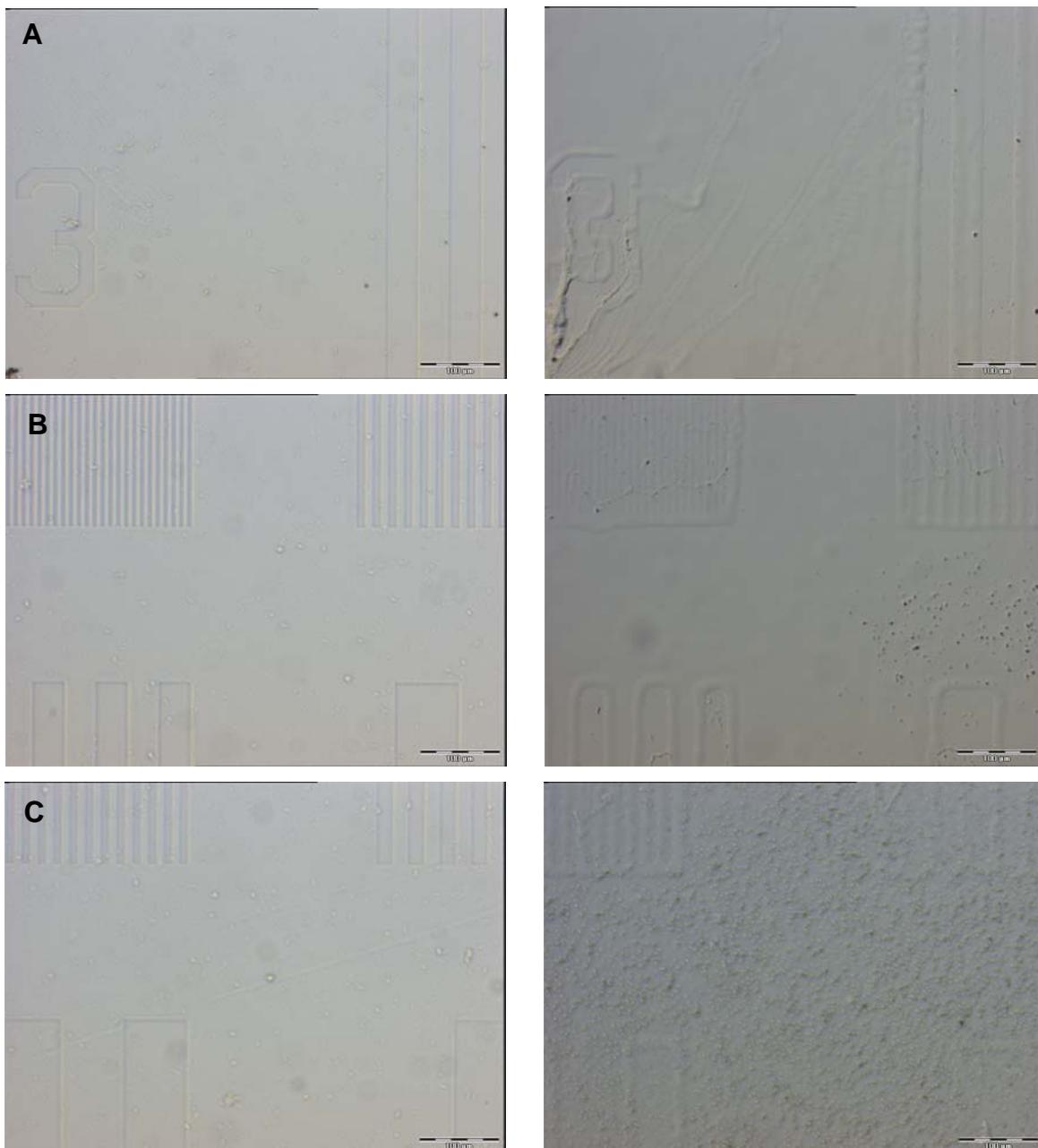
**Abbildung 85:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer strukturierten PMAA-Probe, eingelegt in verschiedenen konzentrierte  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen A) 0.1 mM, B) 1 mM und C) 10 mM und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  im Exsikkator für 72 h. Größenbalken: 100  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 86:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Probe, mineralisiert durch Diffusion von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 10 mM  $\text{CaCl}_2$  für 24 h im Exsikkator (rechts: mit gekreuzten Polarisatoren).

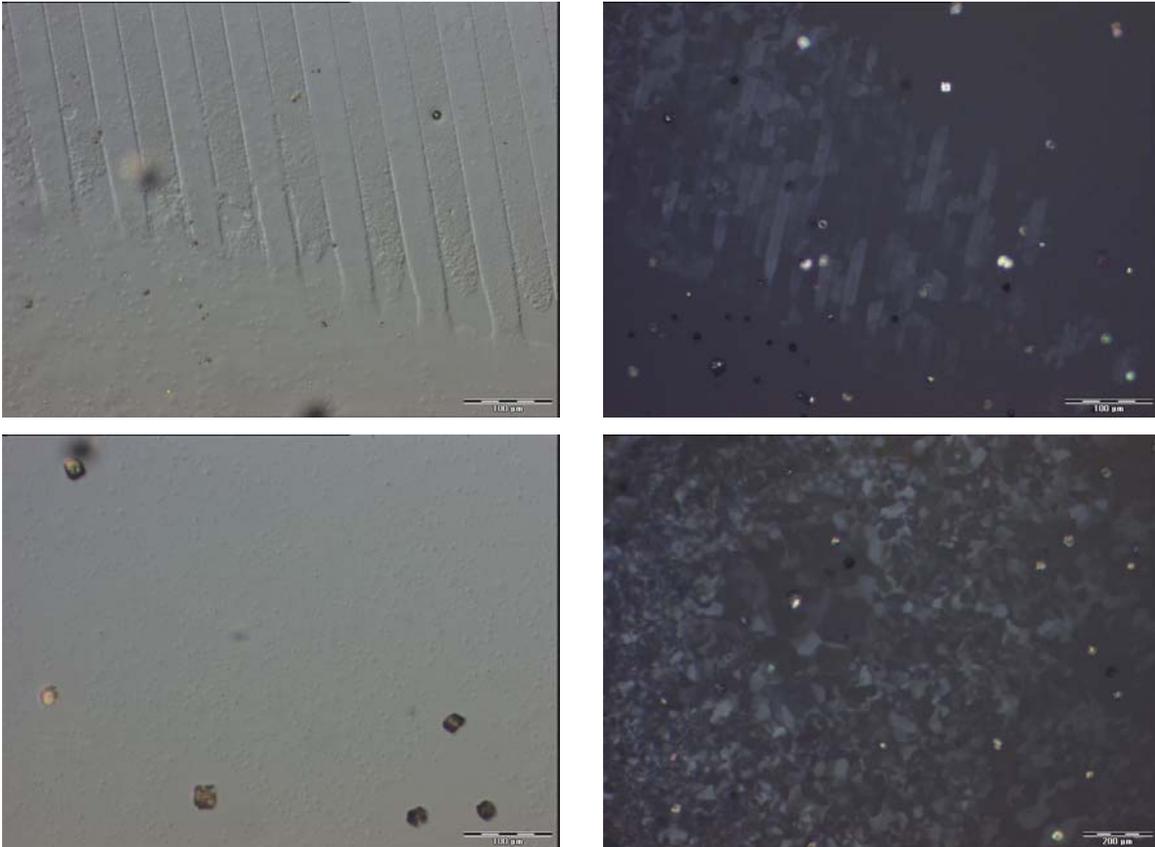
Für die ersten Mineralisationsexperimente wurden verschiedene  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen (0.1 mM, 1 mM und 10 mM) und mikrostrukturierte PMAA-Substrate verwendet. Nach der Mineralisation kann keine Struktur, jedoch mit steigender  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration zahlreiche und größere Kristalle beobachtet werden (Abbildung 85).

Bei verkürzter Einlegezeit (24 h) lagerten sich Kristalle streifenartig in den Tälern der Polymerstruktur ab (Abbildung 86). Dies ist dadurch zu erkennen, dass das polymerisierte Kreuz, an dem sich die vier Strukturgrößen treffen, größtenteils frei von  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen ist.



**Abbildung 87:** Lichtmikroskopische Aufnahmen strukturierter PMAA-Proben jeweils vor (links) und nach der Mineralisation (rechts) bei 25 mM  $\text{CaCl}_2$ -Lösung über  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  für 30 min.

Durch eine Verringerung der Imprägnierzeit auf 30 min bei Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration (25 mM) wurde die Kristallbildung vollständig unterdrückt (Abbildung 87). Dagegen bildete sich bei verlängerter Einlegezeit (120 min) eine Schicht von ACC, das sich durch einstündiges Erhitzen auf  $250^\circ\text{C}$  in kristalline Domänen umwandelte, die unter gekreuzt polarisiertem Licht gut zu erkennen sind (Abbildung 88).

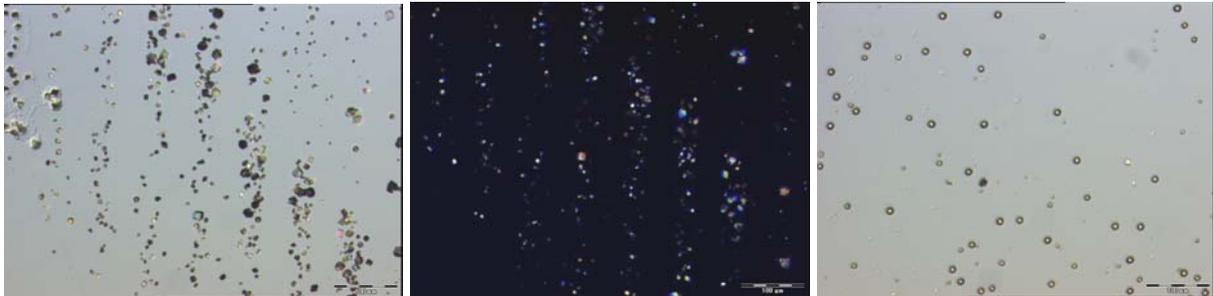


**Abbildung 88:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer strukturierten PMAA-Probe vor (links) und nach der Mineralisation und einstündigem Erhitzen (rechts, unter gekreuzten Polarisatoren, 25 mM  $\text{CaCl}_2$ -Lösung über  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  für 120 min).

#### 4.1.9 Mineralisationsexperimente mit $\text{CaCl}_2$ - und $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei pH = 10

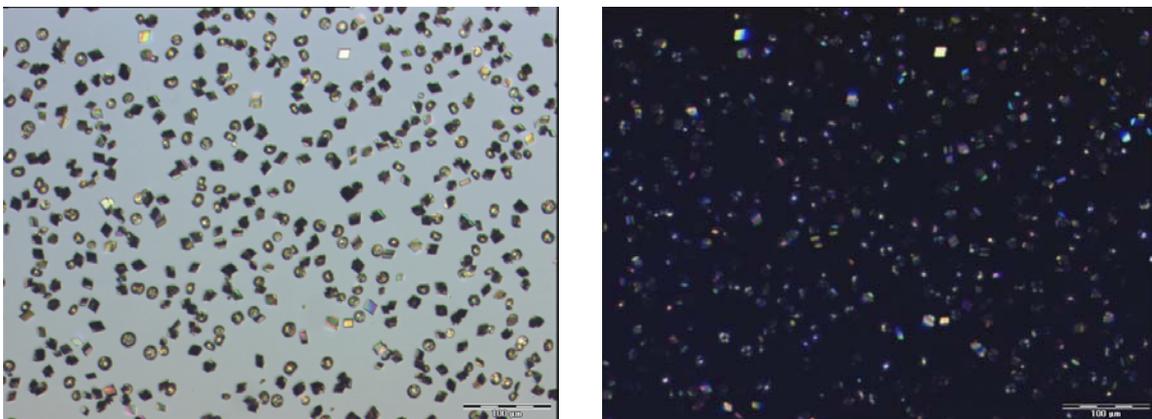
In weiteren Experimenten wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Einlagerung von  $\text{CaCO}_3$  bei der Mineralisation in der Durchflusszelle untersucht. Da die Polymerbürsten im Sauren kollabieren, wurde unter basischen Bedingungen gearbeitet. Zuerst wurde pH = 10 gewählt, da unter diesen Bedingungen die Calciumcarbonat-Kristallisation begünstigt wird.<sup>96,100</sup> Die PMAA-Probe M16 wurde bei einer Flussrate von 1 ml/min für 30 min mit auf pH = 10 eingestellten  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen mineralisiert und anschließend für 2 h bei  $250^\circ\text{C}$  erhitzt. Unter diesen Bedingungen

haben sich nur auf und/oder neben der 40 µm Streifenstruktur Kristalle gebildet (Abbildung 89). Da einzig und allein nur ein Teilbereich dieser Streifenstrukturgröße mit den Kristallen bewachsen ist, ist es leider unmöglich zu bestimmen, ob sich die Kristalle auf oder neben den Polymerbürsten geformt haben.



**Abbildung 89:** Links: lichtmikroskopische Aufnahmen der PMAA-Probe M16 (1 ml/min, 30 min, pH = 10, 2 h bei 250°C erhitzt). Mitte: Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren. Rechts: lichtmikroskopische Aufnahme einer anderen Stelle auf der Probe.

Bei einer Mineralisationszeit von 45 min zeigen sich hingegen keine Anzeichen eines selektiven Kristallwachstums (Probe M17, Abbildung 90). Auch sind keine Strukturen oder Ansätze einer Streifenstruktur zu erkennen; die Kristalle bilden sich willkürlich auf der Probenoberfläche.

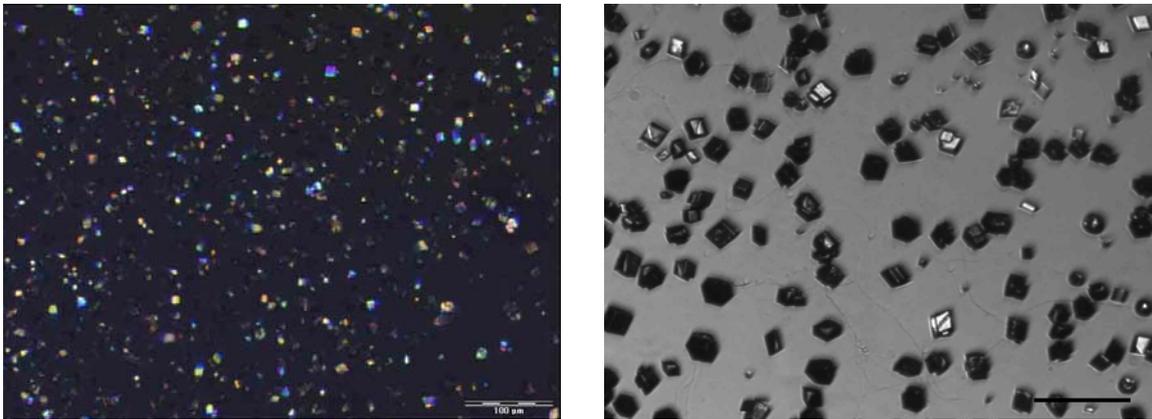


**Abbildung 90:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der PMAA-Probe M17 (1 ml/min, 45 min, pH = 10, 2 h bei 250°C erhitzt). Rechts: Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren.

#### 4.1.10 Mineralisationsexperimente unter Verwendung von Polyacrylsäure

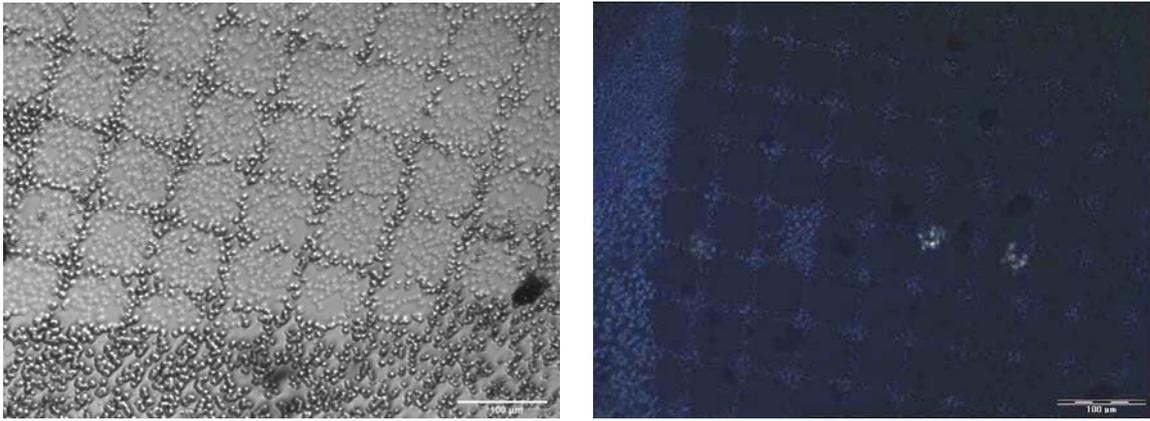
Die Mineralisation strukturierter PMAA-Proben (Maske: TEM-Netz) für 90 min mit 10 mM  $\text{CaCl}_2$ - und 10 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei einer Flussrate von 1 ml/min führte zu hohem Kristallisationswachstum in der Mitte der Probe (Abbildung 91). An den äußeren Bereichen der Probe ist das Calcit-Kristallwachstum deutlich verringert.

Obwohl die PMAA-Bürsten als organisches Template fungieren, wurde bei den folgenden Experimenten eine kleine Menge an Polyacrylsäure (PAA, 2100 g/mol) zur Calciumchlorid-Lösung zugemischt. Die PMAA sollte zur Erhöhung und Unterstützung der organischen Schicht und demzufolge auch der Stabilisierung des Templates beitragen.

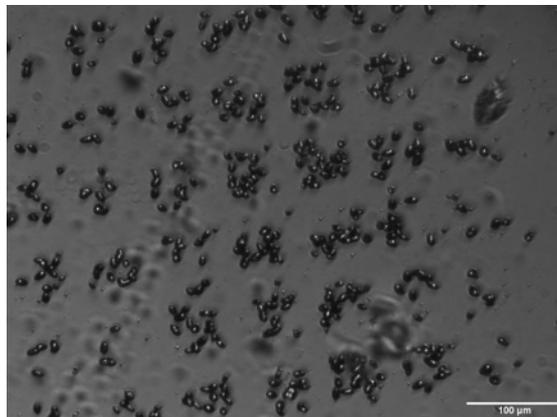


**Abbildung 91:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer TEM-Netz-strukturierten PMAA-Probe nach 90 min Mineralisation (links: mit gekreuzten Polarisatoren). Größenbalken 100  $\mu\text{m}$ .

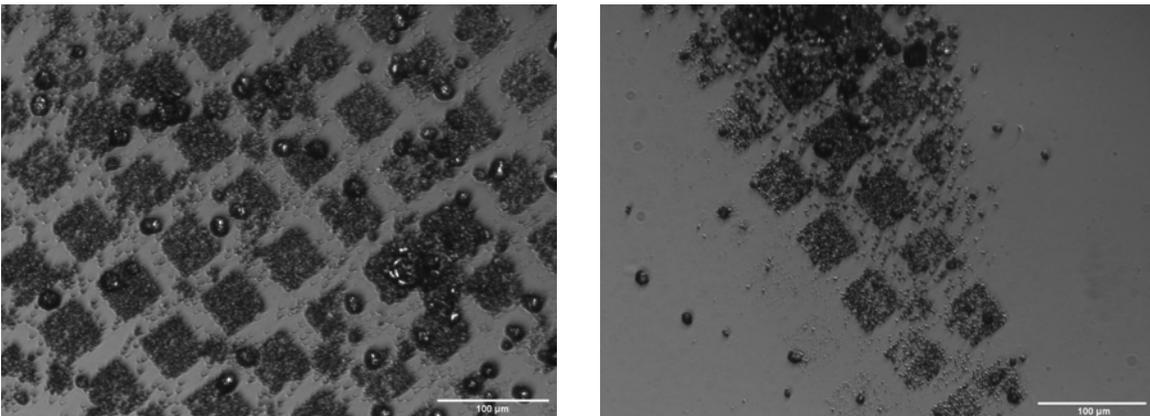
Bei der Zugabe von 10 mg PAA (entspricht einer 9.5  $\mu\text{M}$  PAA-Lösung) in die  $\text{CaCl}_2$ -Lösung – sowohl mit 1.5 ml/min als auch mit 3 ml/min Durchflussrate – wuchsen die Calcit-Kristalle willkürlich auf der Probenoberfläche. Eine Struktur war nicht mehr zu sehen. Um die Präsenz und Eigenschaft der organischen Matrix zu verstärken, wurde der PAA-Gehalt auf 40 mg erhöht. Eine Mineralisationsdauer von 120 min und einer Flussrate von 2 ml/min und anschließendem Erhitzen des Substrates für 2 h bei 400°C führte zu einer erhöhten  $\text{CaCO}_3$ -Kristallisation auf den polymerisierten Stegen und einer etwas verringerten Kristallisation in den Tälern (Abbildung 92).



**Abbildung 92:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer TEM-Netz-strukturierten PMAA-Probe nach 120 min Mineralisation mit 40 mg PAA (Flussrate: 2 ml/min; 2 h bei 400°C erhitzt) (links) und eine Aufnahme unter gekreuzten Polarisatoren (rechts).



**Abbildung 93:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer strukturierten PMAA-Probe (TEM-Netz) (45 min belichtet) nach 75 min Mineralisation mit 40 mg PAA (Flussrate: 2 ml/min; 2 h bei 400°C erhitzt).

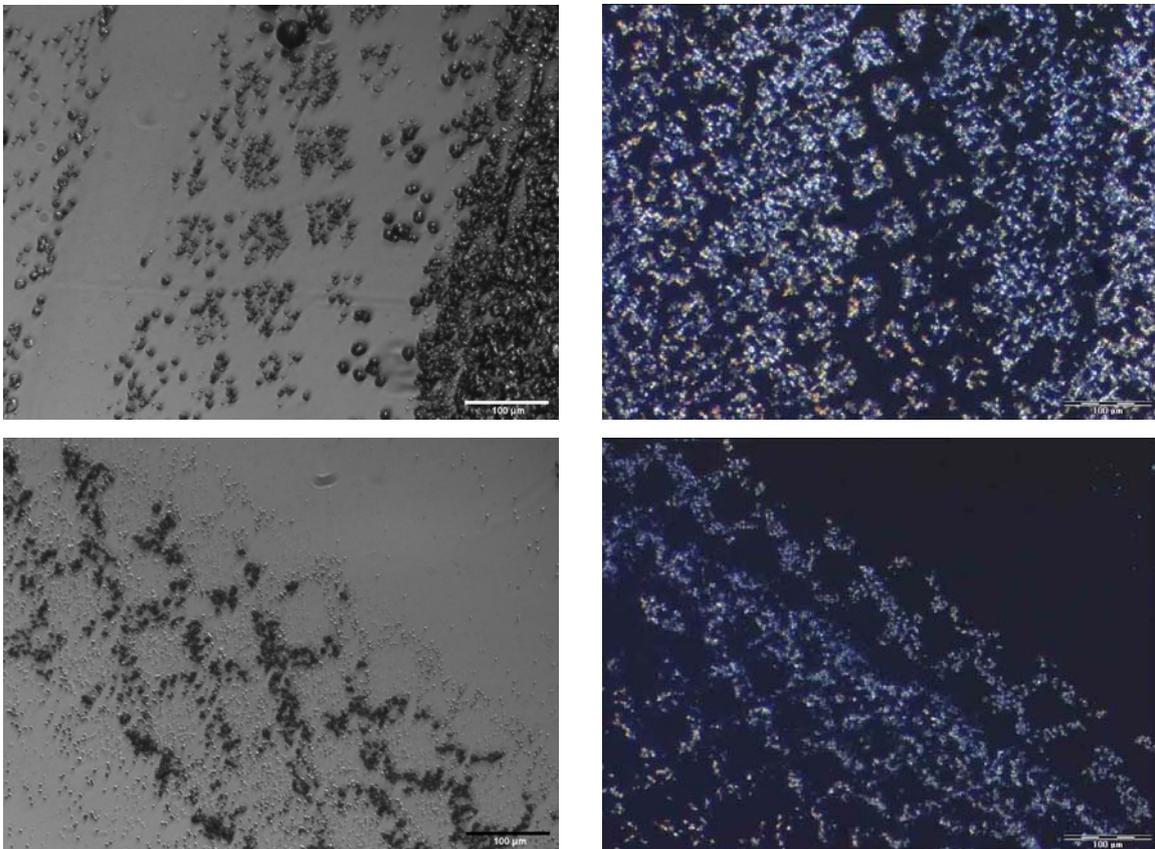


**Abbildung 94:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer strukturierten PMAA-Probe (TEM-Netz) (90 min belichtet) nach 75 min Mineralisation mit 40 mg PAA (Flussrate: 2 ml/min; 2 h bei 400°C erhitzt).

Bei einer Mineralisationszeit von 75 min, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor genannt, ist andeutungsweise eine  $\text{CaCO}_3$ -Kristallisation in den Bereichen

zwischen den Polymerstegen zu erkennen (Abbildung 93). Hingegen konnte bei einer anderen Probe, die unter denselben Bedingungen mineralisiert wurde, ein fortgeschritteneres Kristallwachstum zwischen den Polymerstegen beobachtet werden (Abbildung 94). Dieses war allerdings nur auf einen Teilbereich der Probenoberfläche begrenzt.

Eine Halbierung der PAA-Menge auf 20 mg bewirkte bei einer Flussrate von 2 ml/min eine  $\text{CaCO}_3$ -Anlagerung sowohl innerhalb der Struktur als auch auf den Stegen (Abbildung 95). Die Probe wurde 120 min mineralisiert und anschließend für 3 h bei  $250^\circ\text{C}$  erhitzt. Allerdings befinden sich auch bei den mineralisierten Stegen kleine Partikel in den Zwischenräumen, die bei Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren aber nicht kristallin erscheinen.



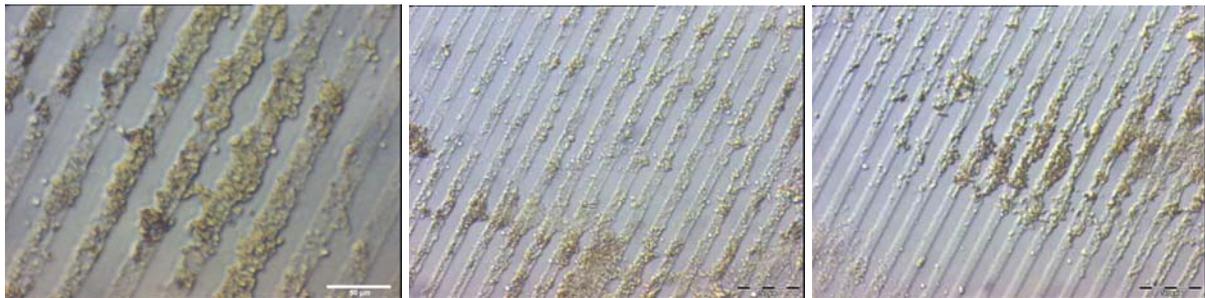
**Abbildung 95:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer strukturierten PMAA-Probe nach 120 min Mineralisation mit 20 mg PAA (Flussrate: 2 ml/min; 2 h bei  $250^\circ\text{C}$  erhitzt, links: DIC, rechts: gekreuzte Polarisatoren).

Einen Überblick über einige weitere Experimente befindet sich im Anhang (Tabelle 10.2).

## 4.2 Cadmiumsulfid-Nanopartikel in Poly(methacrylsäure)-Dünnschichten

Neben der Imprägnierung der Polymerbürsten mit Calciumcarbonat wurde die Einlagerung von Cadmiumsulfid-Nanopartikeln untersucht. Hierfür wurde das Substrat mit dem mikrostrukturierten Dünnschicht in eine  $\text{Cd}^{2+}$ -Lösung gelegt und anschließend mit Sulfidionen behandelt.

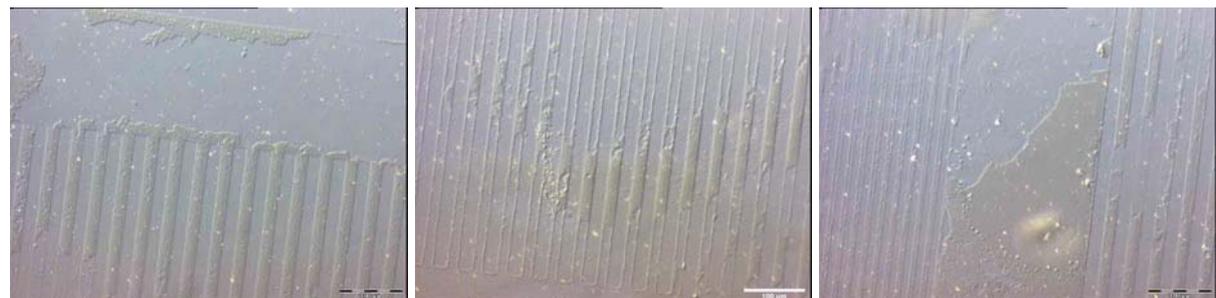
In ersten Versuchen wurden die polymerisierten Glassubstrate für 30 min in eine 10 mM  $\text{CdAc}_2$ -Lösung gelegt und anschließend nach der Zugabe einer äquimolaren Menge  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung 4 h bei RT gerührt. Dabei haben sich auf der Polymerschicht ungleichmäßig gelbe Cluster abgeschieden (Abbildung 96). Eine Verlängerung der Reaktionszeit der  $\text{Cd}^{2+}$ - mit den  $\text{S}^{2-}$ -Ionen führte zu einer selektiven Abscheidung des anorganischen Materials auf dem Polymerfilm (Abbildung 97). Eine weitere Verlängerung der Imprägnierzeit des mikrostrukturierten PMAA-Substrats führte zur teilweisen Auflösung der Struktur und des anorganischen Materials (Abbildung 98).



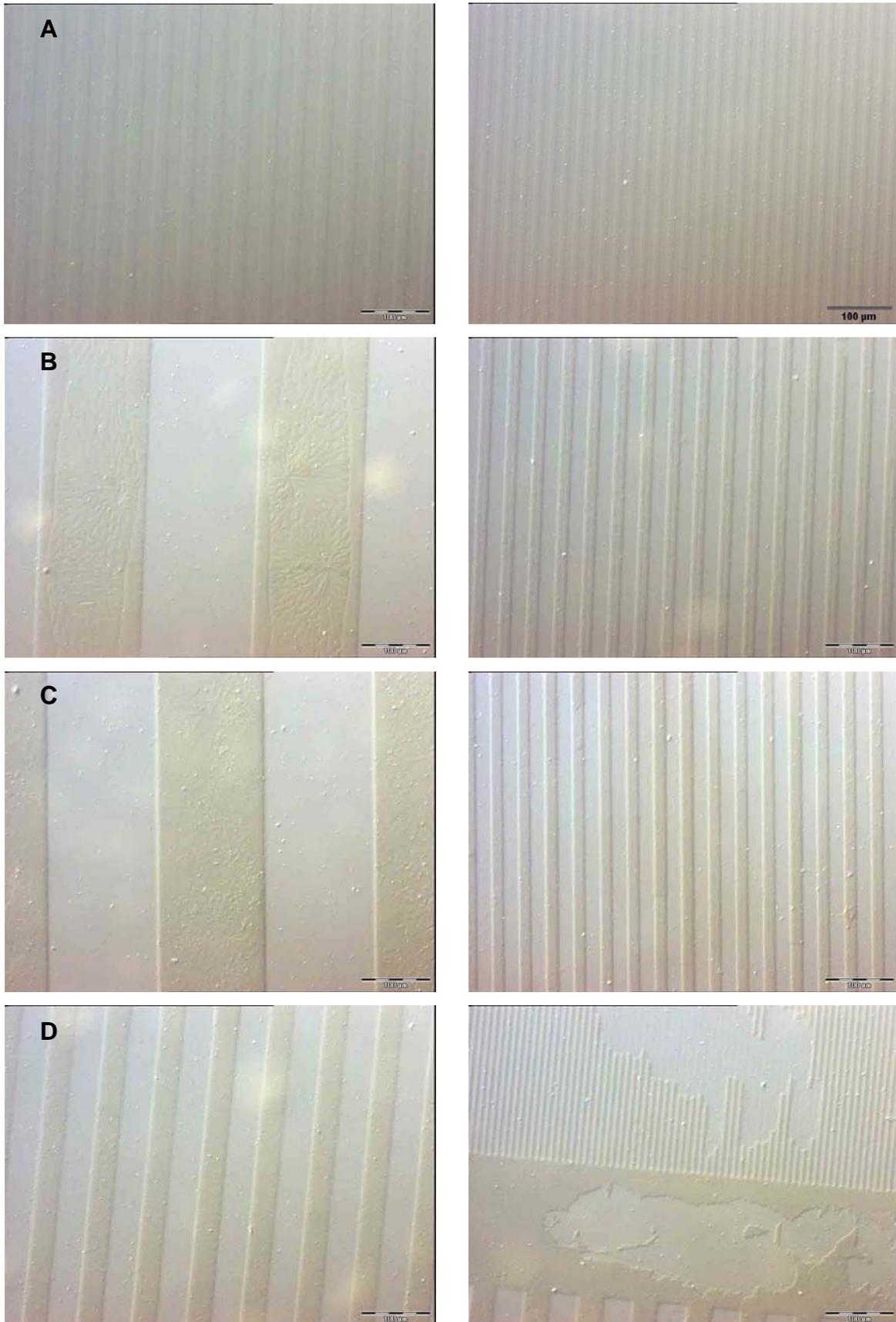
**Abbildung 96:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer CdS-imprägnierten PMAA-Probe nach 4 h.



**Abbildung 97:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer CdS-imprägnierten PMAA-Probe nach 12 h.

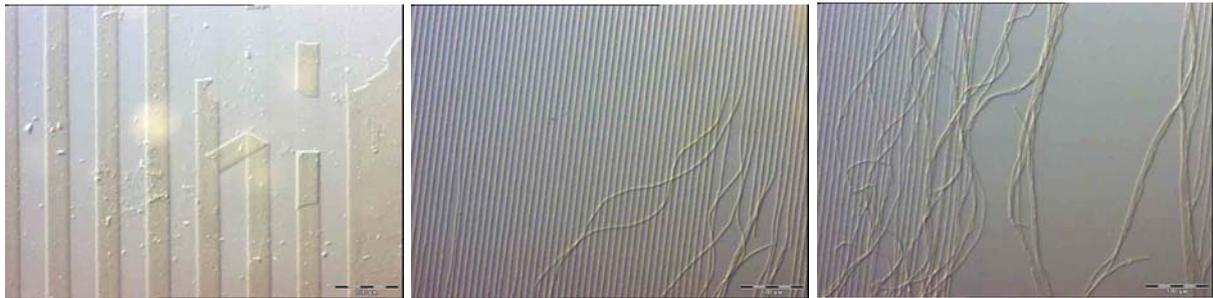


**Abbildung 98:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer CdS-imprägnierten PMAA-Probe nach 36 h.



**Abbildung 99:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von CdS-imprägnierten PMAA-Proben mit einer Cd<sup>2+</sup>- und S<sup>2-</sup>-Konzentration von A: 1 mM, B: 5 mM, C: 10 mM und D: 50 mM.

Da ein langanhaltendes Einlegen der polymerisierten Substrate in der  $\text{CdAc}_2/\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung kein geeigneter Weg zur gleichmäßigen und vollständigen Ablagerung des anorganischen Materials auf dem Polymerfilm war, wurden die Konzentrationen der  $\text{CdAc}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen variiert. Die Polymerschicht färbte sich bei Verwendung von 1 mM Lösungen leicht, bei 5 mM Lösungen intensiver. Eine gleichmäßigere Beschichtung wurde mit 10 mM Lösungen erzielt. Eine weitere Konzentrationserhöhung (50 mM) führte zu einer Ablösung der Polymerbürsten samt anorganischem Material (Abbildung 99). Daher wurden für die weiteren Untersuchungen jeweils 10 mM Lösungen von  $\text{CdAc}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  verwendet. Bei längerer Einlegezeit ( $> 2.5$  h) in der Sulfidlösung konnte, wie schon bei Verwendung hoch konzentrierter Lösungen, eine Ablösung der Strukturen beobachtet werden (Abbildung 100). Der Bindungsbruch geschieht wahrscheinlich direkt an der Oberfläche, da die Bindungsenergien der Si-O-Si-Gruppen signifikant kleiner sind als die Bindungsenergien der C-C-Einfachbindungen.<sup>101</sup> Die Literatur berichtete bereits non einem ähnlichen Phänomen.<sup>102</sup>



**Abbildung 100:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von mikrostrukturierten PMAA/CdS-Proben, bei denen sich die Struktur ablöst.



**Abbildung 101:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA/CdS-Probe.

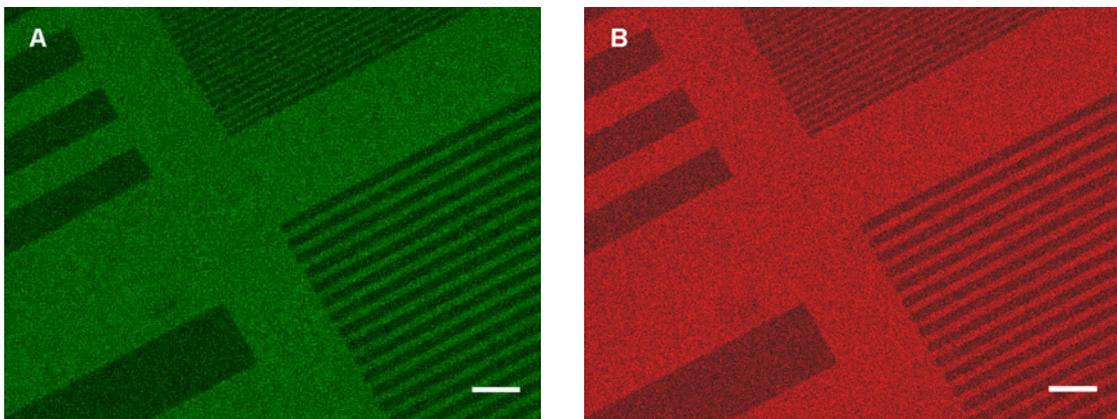
In weiteren Versuchen (Abbildung 100) wurden die mikrostrukturierten PMAA-Substrate zuerst 16 h mit einer 10 mM CdAc<sub>2</sub>-Lösung imprägniert, Verunreinigungen an der Oberfläche anschließend mit Reinstwasser entfernt und abschließend 2 h mit einer 10 mM Na<sub>2</sub>S-Lösung behandelt.

#### 4.2.1 Röntgenbeugungs- und Ramanspektroskopie-Untersuchungen

Es wurde versucht die Partikel in den imprägnierten Polymersubstraten mittels Röntgenbeugungs- (engl.: X-ray diffraction, XRD-) und Ramanmikroskopie-Messungen genauer zu bestimmen; aufgrund der geringen Substanzmenge konnten jedoch keine Ergebnisse erhalten werden. Selbst durch Abkratzen mehrerer Substrate konnte keine ausreichende Menge der zu untersuchenden Substanz gewonnen werden.

#### 4.2.2 Energiedispersive Röntgenspektrometrie-Untersuchungen

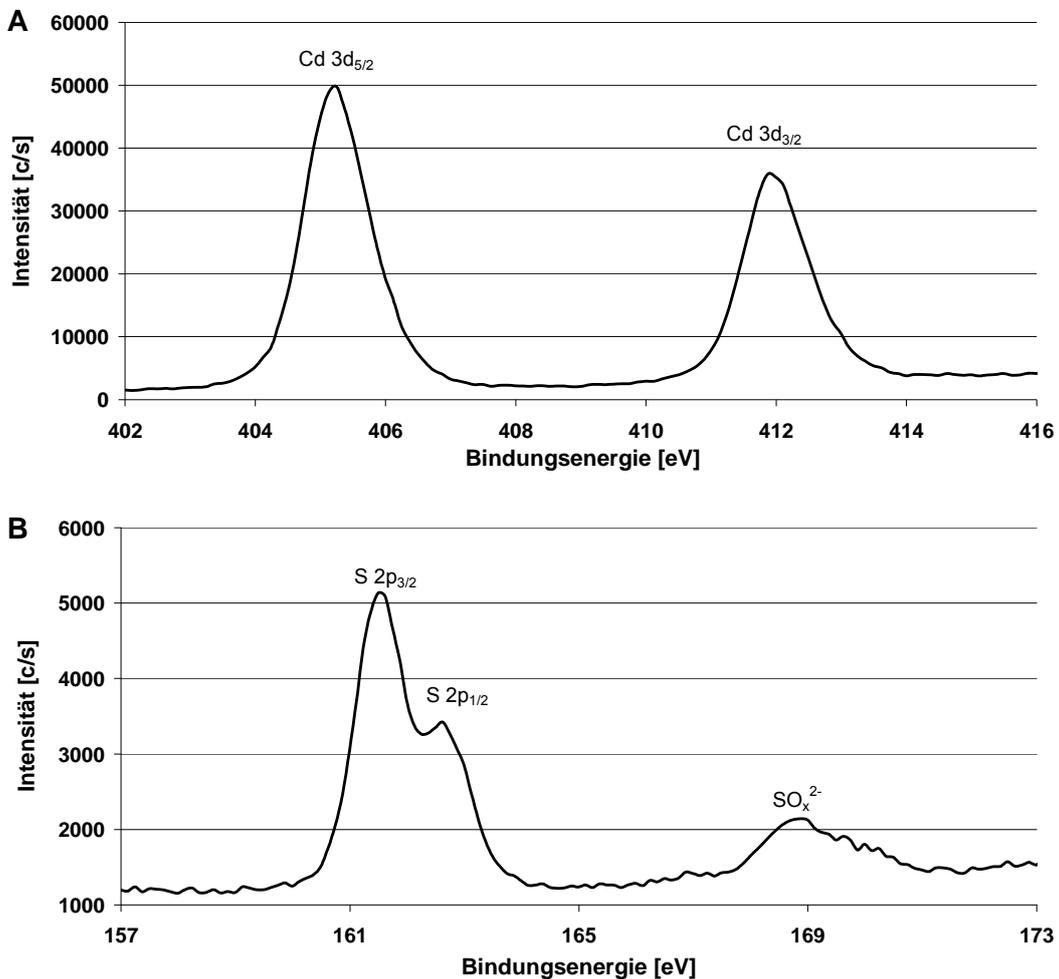
Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der hergestellten mikrostrukturierten PMAA/CdS-Proben wurden energiedispersive Röntgenspektrometrie- (engl.: energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX-) Messungen durchgeführt. Diese bestätigen die Abwesenheit von Cadmium und Schwefel zwischen den Polymerstrukturen (Tälern) und deren Anwesenheit auf dem Polymerfilm mit einem Elementverhältnis Cd : S von 1.12 : 1. Des Weiteren wurde ein Übersichtsausschnitt der Probe – ein sogenanntes Mapping – erstellt (Abbildung 102). Darin wird zweidimensional die Verteilung der einzelnen Elementpeaks Cd-L und S-K und somit die selektive Beschichtung des Polymerfilms mit Cadmium und Schwefel verdeutlicht.



**Abbildung 102:** EDX-Analyse: Übersichtsausschnitt über die Verteilung der auf den Polymerbürsten befindlichen Elemente. Cd (A, grün) und Schwefel (B, rot); Größenbalken: 100 µm.

### 4.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Untersuchungen

Eine genauere Bestimmung des abgeschiedenen anorganischen Materials (chemische Zusammensetzung und Oxidationszustand der Elemente) wurde an unstrukturierten Proben mittels Röntgenphotoelektronen- (engl.: X-ray photoelectron, XP-) Spektroskopie durchgeführt. Die Detailspektren der  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen (Abbildung 103 A und B) zeigen die Cd 3d- und S 2p-Peaks jeweils bei 405.2 und 411.9 eV bzw. bei 161.5 und 162.6 eV. Diese entsprechen den erwarteten Werten für Cd und S in  $\text{CdS}$ .<sup>103</sup> Der Peak bei 168.9 eV (Abbildung 103 B) weist darauf hin, dass ein Teil des Schwefels zu Sulfat oxidiert ist.



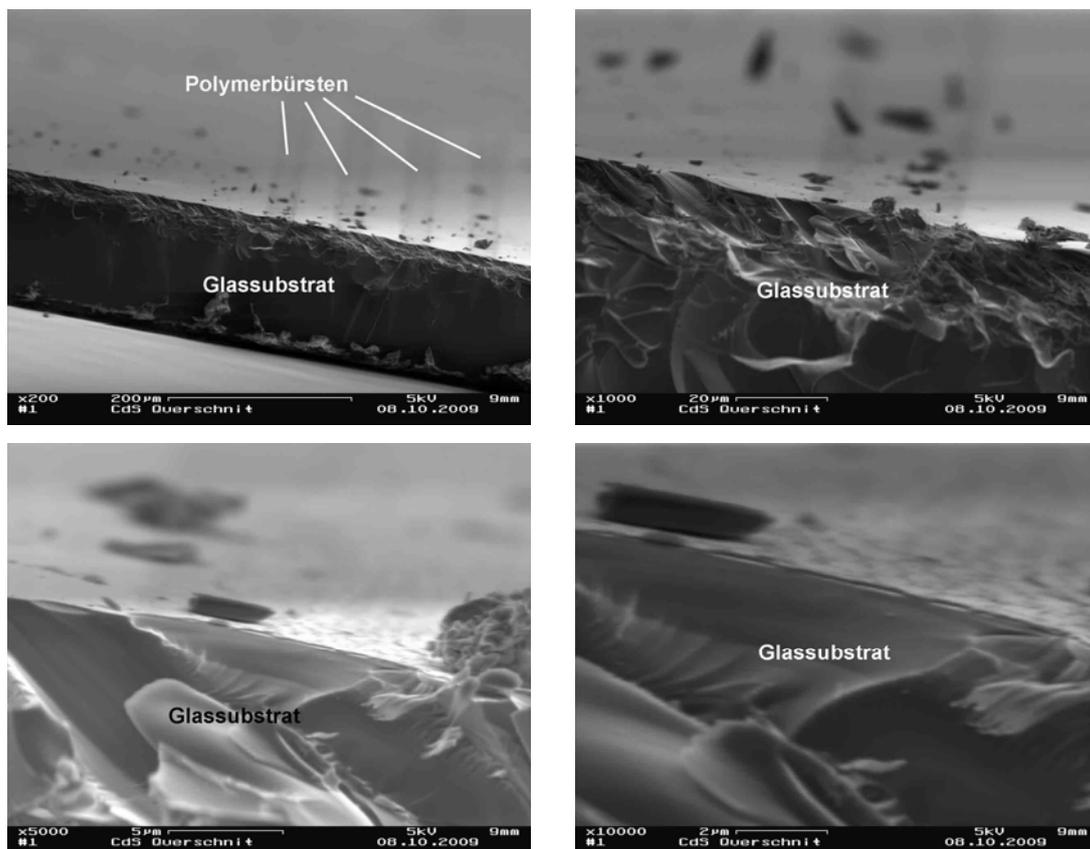
**Abbildung 103:** XP-Detailspektren von Cd 3d (A) und S 2p (B) im Polymerdünnsfilm.

Aus der quantitativen XPS-Analyse ergibt sich ein Molverhältnis für Cd:S von 1.23:1, das näherungsweise dem aus den EDX-Messungen ermittelten Verhältnis entspricht.

#### 4.2.4 Schichtdickenbestimmung und Eindringtiefe CdS-imprägnierter PMAA-Dünnsfilme

Zur Bestimmung der Dicke und der Eindringtiefe der CdS-Nanopartikel in den PMAA-Dünnsfilmen wurden Röntgenreflektometrie-Messungen (X-ray reflection, XRR) an unstrukturierten PMAA- und an PMAA/CdS-Dünnsfilmen durchgeführt, da diese Methode eine exakte Bestimmung der Schichtdicken im Bereich von 2-200 nm ermöglicht. Diese Methode setzt allerdings sehr dünne und ebene Filme voraus. Da die standardmäßig synthetisierten Polymerfilme mit Dicken von 200-300 nm nicht verwendet werden konnten, wurden hierfür Filme mit 30-50 nm Dicke hergestellt. Da eine gewisse Rauigkeit der PMAA/CdS-Oberfläche beim Syntheseprozess auf unstrukturierten Proben jedoch nicht vermieden werden kann, wurden keine auswertbaren Ergebnisse aus den XRR-Messungen erhalten.

Aus diesem Grund wurde versucht, die Eindringtiefe der CdS-Nanopartikel mithilfe von REM-Aufnahmen und EDX-Messungen an einem Querschnitt einer PMAA/CdS-Probe zu bestimmen (Abbildung 104).



**Abbildung 104:** REM-Aufnahmen eines PMAA/CdS-Querschnitts in verschiedenen Vergrößerungen (Größenbalken: 200, 50, 5 und 2 µm).

In den Aufnahmen des PMAA/CdS-Polymerdünnfilm-Querschnitts mit unterschiedlichen Vergrößerungen sind die gestreiften Polymerdünnfilme gut zu erkennen. Sie erscheinen im Vergleich zum Glassubstrat (Dicke: 100  $\mu\text{m}$ ) sehr klein. Eine weitere Vergrößerung, um damit die Eindringtiefe der CdS-Partikel zu erkennen, ist jedoch nicht möglich, da die Bildschärfe dabei zu sehr abnimmt.

Abhilfe sollte ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop der Zentralen Einrichtung Elektronenmikroskopie (Hitachi S-5200 Kryo-Raster-Elektronenmikroskop) schaffen. Für die Messungen an dem Gerät wurde das CdS-imprägnierte PMAA-Glassubstrat gebrochen und das Bruchstück in einen mit Harz gefüllten Probenhalter mit der Schnittkante nach oben gebettet und mit Kohlenstoff bedampft. Der direkt auf die Probe treffende Elektronenstrahl konnte jedoch nicht auf die Oberfläche fokussiert werden. Vermutlich wurde die Probe durch die hohe Energie der auftreffenden Elektronen zerstört.

Da die Eindringtiefe der CdS-Nanopartikel in den Polymerfilm auch elektronenmikroskopisch nicht zu bestimmen war, wurde versucht, die Eindringtiefe mittels eines XPS-Tiefenprofils zu ermitteln. Bei dieser Methode wird der Dünnfilm sukzessive abgetragen. Nach jedem Sputtervorgang wird ein XP-Spektrum aufgenommen, sodass ein Tiefenprofil entsteht. Als Referenz wurde zuerst eine reine PMAA-Probe (Abbildung 105) und anschließend die mit CdS imprägnierte Probe (Abbildung 106) gemessen.

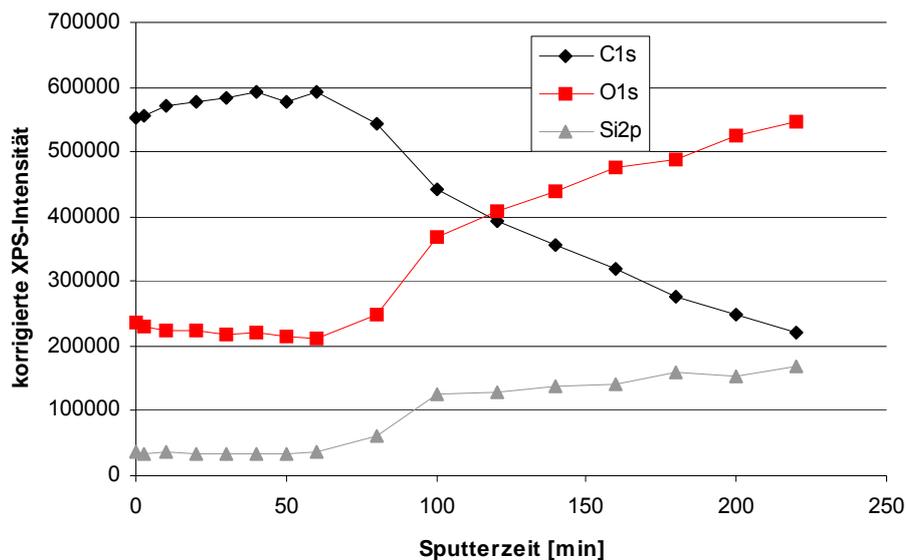


Abbildung 105: XPS-Tiefenprofil einer PMAA-Probe.

Der Anfangsgehalt des Siliziums im Tiefenprofil der PMAA-Probe ist vermutlich auf kleine Domänen zurückzuführen, auf denen kein Polymerfilm vorhanden ist. Diese Stellen sind lichtmikroskopisch nicht zu erkennen. REM-Aufnahmen könnten die Defekte aufzeigen, die für die Messungen notwendige Bedampfung der Probe mit Kohlenstoff würde aber die Probe verändern, was eine vorherige Untersuchung der Probe mit dieser Methode ausschließt.

Die nominelle Sputterrate betrug bis 60 min 0.1 nm/min, was einer Abtragung von 6 nm entspricht, danach 1 nm/min. Bis zu diesem Zeitpunkt sind sowohl der Kohlenstoff- als auch der Sauerstoffgehalt des Polymers konstant. Danach nimmt der Kohlenstoffgehalt langsam ab, während der Silizium- und Sauerstoffgehalt zunehmen. Nach Extrapolation der Abnahme des Kohlenstoffgehalts ist nach ca. 350 min kein Polymer mehr auf dem Substrat vorhanden. Dies entspricht einer Höhe von 296 nm, welche gut mit der mittels AFM gemessenen Höhe von 320 nm übereinstimmt. Die extrem langsame Abnahme des Kohlenstoffgehalts ist vermutlich auf Defekte im Polymerfilm zurückzuführen. Ein klarer Übergangspunkt zwischen Beschichtung und Substrat ist allerdings auch bei Metallbeschichtungen nicht selbstverständlich,<sup>104</sup> also auch hier nicht unbedingt zu erwarten.

Die Eindringtiefe der CdS-Partikel in den PMAA-Dünnsfilm zeigt Abbildung 106. Die nominelle Sputterrate betrug 0.1 nm/min. Aufgrund technischer Probleme musste die Messung vorzeitig abgebrochen werden, sodass keine genaue Eindringtiefe der Partikel bestimmt werden kann. Die anfänglichen Werte bis zur 40. Minute (= 4 nm) entstehen aufgrund der unebenen Oberfläche und etwaigen Kontaminationen. Anschließend sind die Elementgehalte konstant. Nach 220 min (= 22 nm) nehmen sowohl der Cadmium- als auch der Schwefelgehalt langsam ab. Zur gleichen Zeit steigen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffgehalt stetig an. Dies deutet darauf hin, dass die Menge an anorganischen Partikeln im Polymer weniger wird. Da der Siliziumgehalt nicht steigt, kann davon ausgegangen werden, dass die XPS-Messungen nicht in der Nähe des Glassubstrats gemacht worden sind. Folglich ist der Polymerdünnsfilm nicht vollständig mit CdS-Partikeln durchdrungen.

Ein weiterer Beweis für die Imprägnierung des Polymers mit CdS-Nanopartikeln ist die Höhe des Dünnsfilms. AFM-Messungen ergaben, dass nach der Bildung von CdS im Polymerfilm die Höhe des Hybridmaterials wesentlich abnimmt (Tabelle 10). Diese Beobachtung machten auch schon andere Arbeitsgruppen. Vor allem die Gruppe um

Rühe untersuchte das Schwellverhalten von PMAA in Wasser, sowie in ein- und zweiwertigen Salzlösungen.<sup>105</sup>

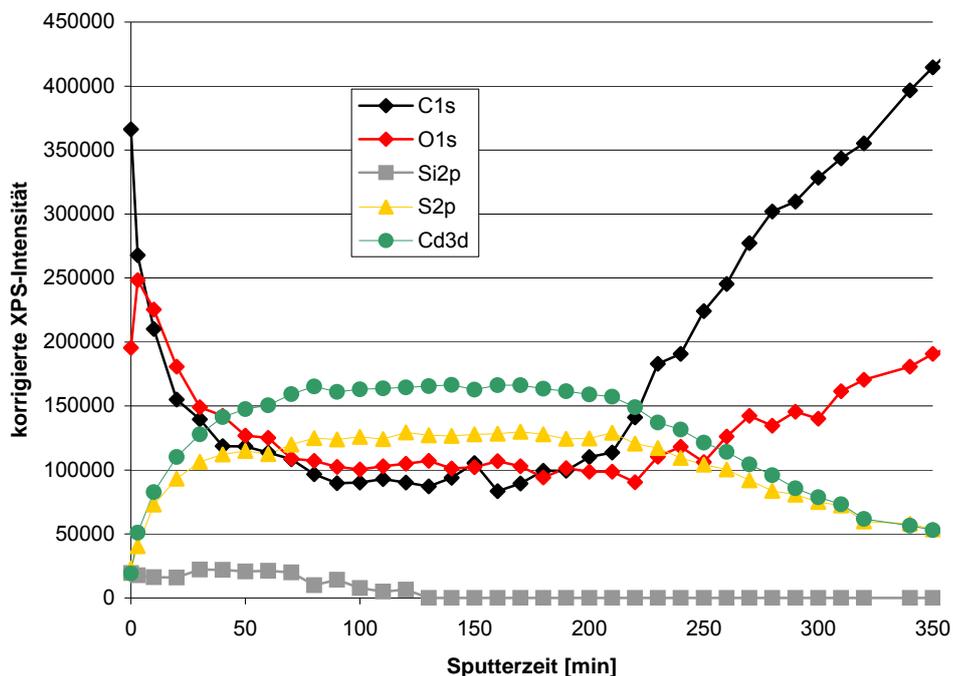


Abbildung 106: XPS-Tiefenprofil einer PMAA/CdS -Probe.

Tabelle 10: Höhenmessungen einer PMAA und einer PMAA/CdS-Probe mittels AFM.

Probenname	PMAA vor Imprägnierung	PMAA + anorganische Nanopartikel
PMAA/CdS #1	248 ± 2 nm	103 ± 4 nm
PMAA/CdS #2	274 ± 3 nm	106 ± 4 nm
PMAA/CdS #3	338 ± 3 nm	122 ± 3 nm

Bei der Untersuchung des Schwellverhaltens der in dieser Arbeit synthetisierten PMAA-Bürsten wurde jeweils immer nur eine Stelle auf dem Substrat betrachtet. Vorhergehende Messungen haben ergeben, dass die Bürstenhöhe bei guten Proben im trockenen Zustand im Bereich der mittleren Strukturgrößen (10 µm und 20 µm) nur um etwa ± 2 nm variieren. In Reinstwasser können die Polymerbürsten bis zur fünffachen Größe ihrer selbst im trockenen Zustand anschwellen (Abbildung 107).

Durch das Einlegen des Polymerbürstenfilms in die Cd<sup>2+</sup>-Lösung komplexieren die zweiwertigen Metallionen an die Carboxylatanionen, wodurch die Höhe der Polymerbürsten wieder abnimmt. Bei der anschließenden Behandlung mit Na<sub>2</sub>S-Lösung dringen Sulfidionen in den Polymerfilm. Aufgrund ihrer höheren Affinität zu Sulfid-

ionen sollten sich die Metallionen von den Carboxylatanionen lösen und Metallsulfidpartikel bilden (Abbildung 108).

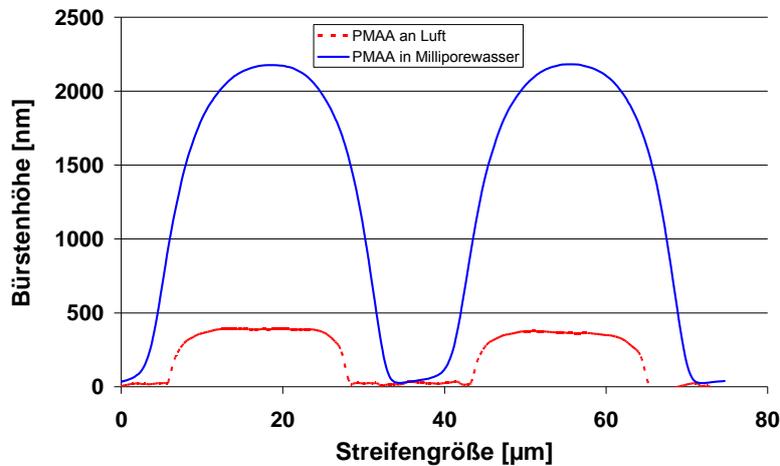


Abbildung 107: Höhenprofile von Polymerbürsten in Luft und Wasser.

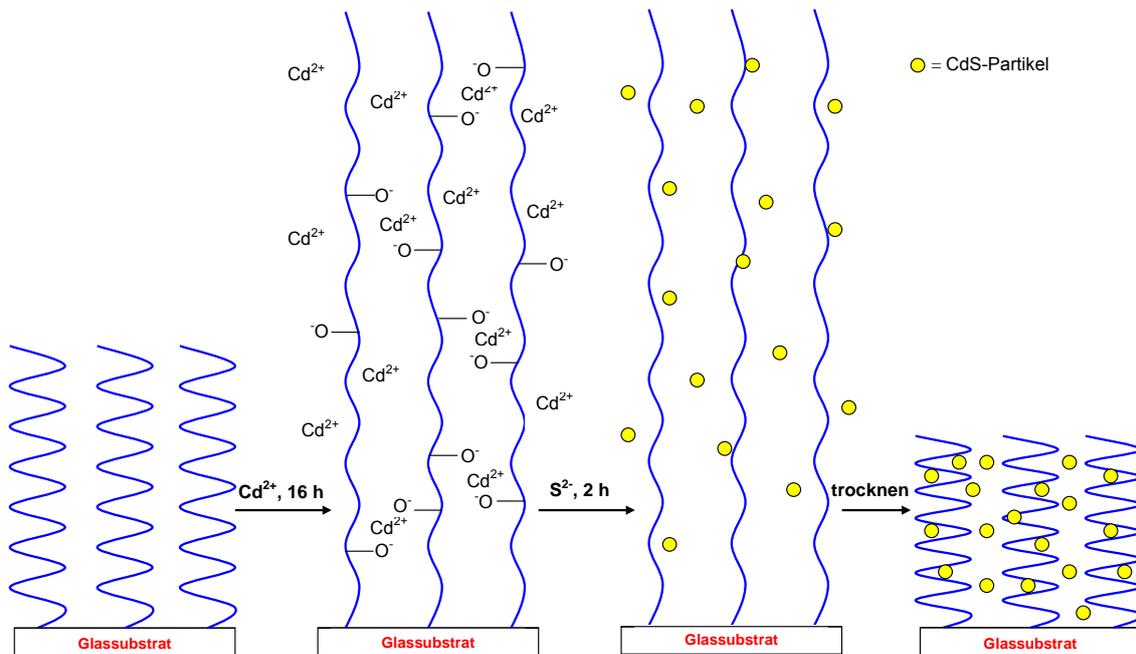


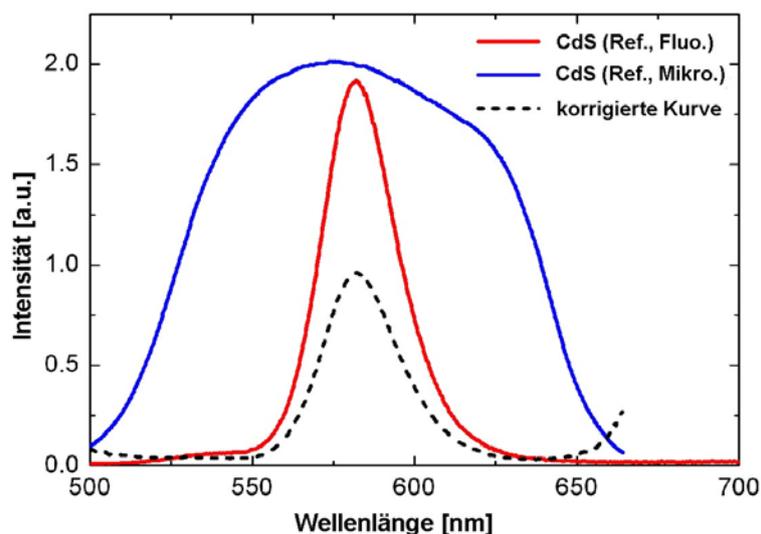
Abbildung 108: Schema des Mineralisationsprozesses beim Einlegen der Polymerbürsten in verschiedene wässrige Lösungen.

Die nun wieder freien Carboxylatgruppen sollten sich nach dem Trocknen des Polymerfilms wieder abstoßen, wodurch sich die Bürstenhöhe wieder in etwa auf dem Niveau wie vor der Imprägnierung befinden sollte. Sie liegt aber weit darunter, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass die Carboxylatanionen weiter mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen gebunden sind. Dies lässt sich dadurch erklären, dass in der Lösung –

und damit in den Polymerbürsten – freie  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen befinden, die zu Cadmiumsulfid umgesetzt werden. Dies könnte auch ein zusätzlicher Effekt dafür sein, dass sich CdS-Nanopartikel und nicht größere Agglomerate von Cadmiumsulfid bilden. Zum Abschluss des Imprägnierungsprozesses werden die restlichen, nicht gebundenen freien Ionen mit Reinstwasser von der Oberfläche entfernt. Hierbei könnten auch CdS-Partikel an der Oberfläche bzw. in den ersten Nanometern des Polymerfilms abgespült werden, was die Beobachtung im XPS-Tiefenprofil (Abbildung 106) erklären würde. Durch den anschließenden Trocknungsprozess (Erhitzen der Substrate auf  $100^\circ\text{C}$ ) verflüchtigt sich das restliche Wasser, und der Polymerdünnfilm schrumpft auf seine minimale Dicke zusammen.

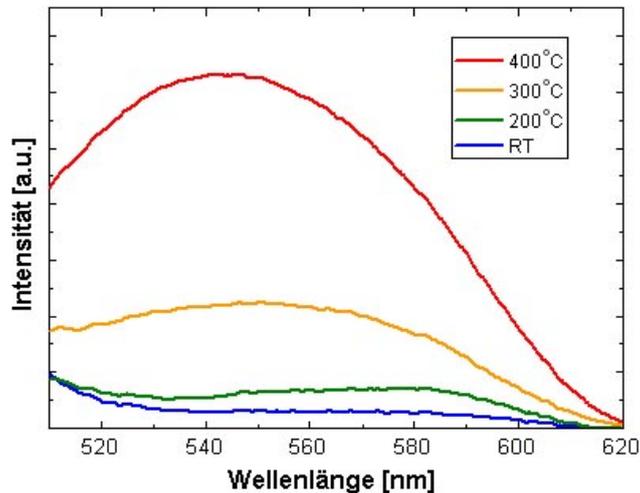
#### 4.2.5 Photolumineszenz-Untersuchungen

Um festzustellen, ob die Proben lumineszierende Eigenschaften aufweisen, wurden Photolumineszenzspektren erstellt. Als Referenz für die Photolumineszenz (PL)-Messungen an CdS-dotierten Dünnschichten wurden CdS-Kernquantendots (von Dr. Xiue Jiang freundlicherweise bereitgestellt) genutzt. Hierfür wurden sie auf einem Fluorometer sowie einem Mikroskopsystem gemessen (Abbildung 109). Die korrigierte Kurve, dargestellt als schwarz gestrichelte Linie, wurde mittels des Verhältnisses der gemessenen Spektren berechnet.



**Abbildung 109:** Photolumineszenz-Spektrum (PL) der Referenzprobe (CdS-Quantendots), gemessen mit einem Fluorometer (rot) sowie einem Mikroskopsystem (blau). Die korrigierte Kurve ist schwarz gestrichelt dargestellt.

Anschließend wurde die bei Raumtemperatur synthetisierte, dann jeweils für 2 h auf 200, 300 und 400°C erhitzte Probe (CdS-Partikel in einer PMAA-Matrix) mit dem Mikroskopsystem gemessen. Von den erhaltenen Spektren wurde der Hintergrund abgezogen und auf die Korrekturkurve normalisiert (Abbildung 110).



**Abbildung 110:** PL-Spektren der CdS enthaltenen PMAA-Matrix, hergestellt bei Raumtemperatur und anschließendem zweistündigen Erhitzen auf jeweils 200, 300 und 400°C.

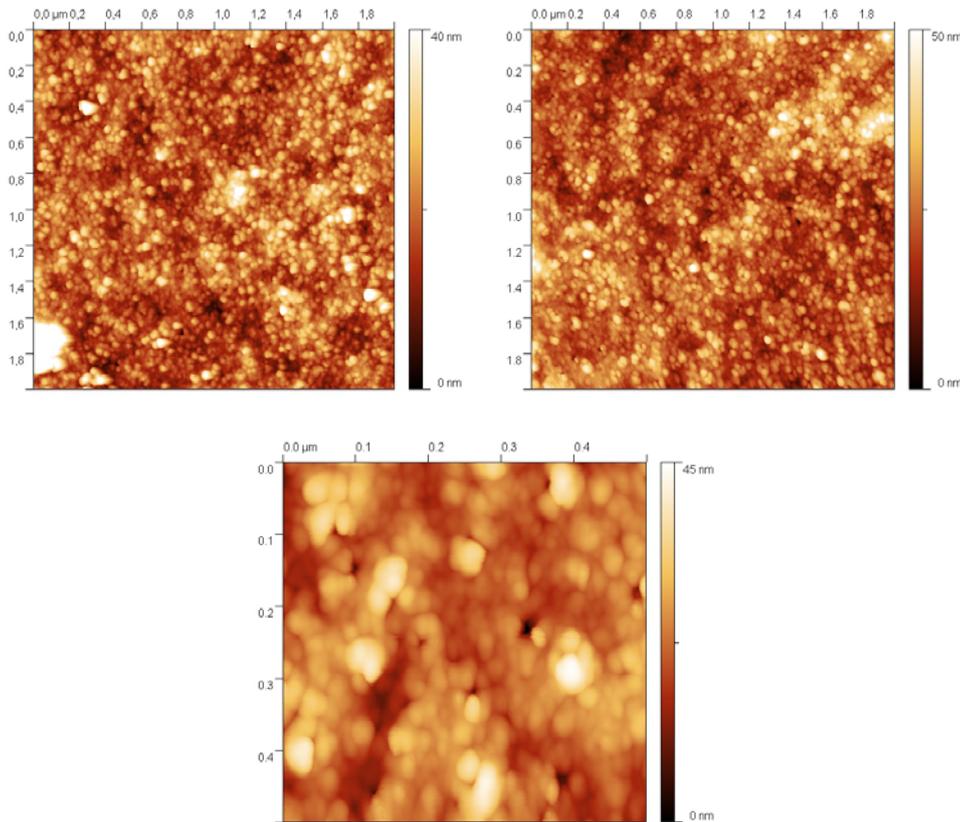
Bei der Auswertung muss beachtet werden, dass die Proben nicht homogen waren, wodurch Spektren mit unterschiedlicher Gestalt und Intensität für dieselbe Probe erhalten wurden. Nichtsdestotrotz ist mit steigender Temperatur deutlich eine ansteigende Intensität der Bande bei ca. 540 nm zu erkennen.

Die PL-Kurven zeigen mit steigender Temperatur einen Abfall der Wellenlänge. Da bei höherer Wellenlänge der Partikeldurchmesser größer ist, wird durch diese Messungen gezeigt, dass der Durchmesser der Partikel mit zunehmender Temperatur schrumpft. Die Probe bei Raumtemperatur könnte noch amorph sein (~580 nm), während mit steigender Temperatur die Kristallinität steigt und daher die Wellenlänge und Partikelgröße sinkt.

Die Messungen zeigen aber auch, dass die CdS-Partikel keine hohe Lumineszenz besitzen. Die Partikelgröße liegt im unteren Nanometerbereich. Laut Literatur sollte folgender Zusammenhang bestehen: Je kleiner die Partikel werden (bis in den Angström-Bereich hinein), desto größer sollte die Lumineszenz sein.

Eine weitere Möglichkeit die Partikelgröße zu bestimmen ist mittels AFM. Aus den topografischen Aufnahmen der Probenoberfläche einer mit CdS-beschichteten PMAA-Probe kann eine durchschnittliche Partikelgröße zwischen 15 nm und 20 nm

berechnet werden (Abbildung 111). Dabei muss allerdings beachtet werden, dass für diese Untersuchungen nur relativ große Cantilever zur Verfügung standen, wodurch keine Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 15 nm detektiert werden konnten, die eventuell auch vorhanden sind. Hierfür hätten Cantilever mit einer kleineren Spitze verwendet werden müssen.



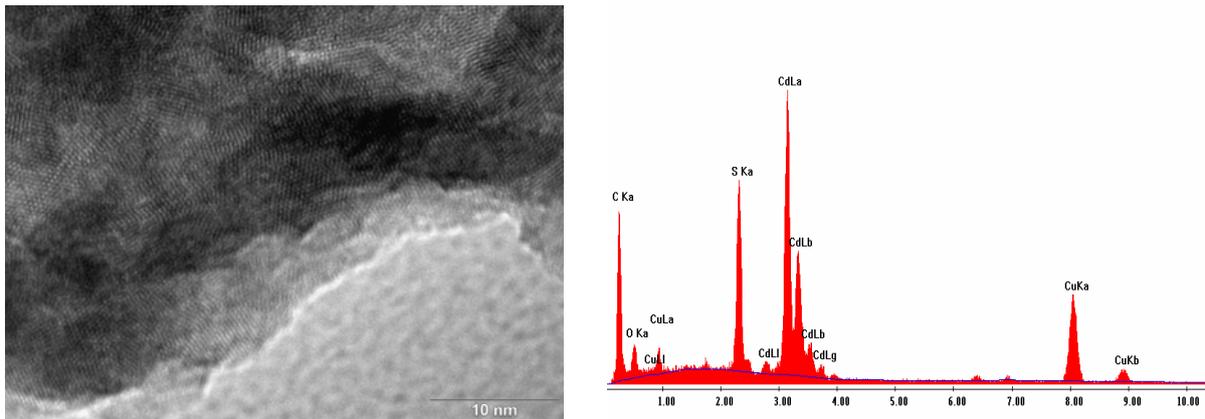
**Abbildung 111:** Topografische AFM-Aufnahmen von CdS-Nanopartikeln im PMAA-Dünnsfilm.

#### **4.2.6 Hochauflösende transmissionselektronische Mikroskop-Untersuchungen**

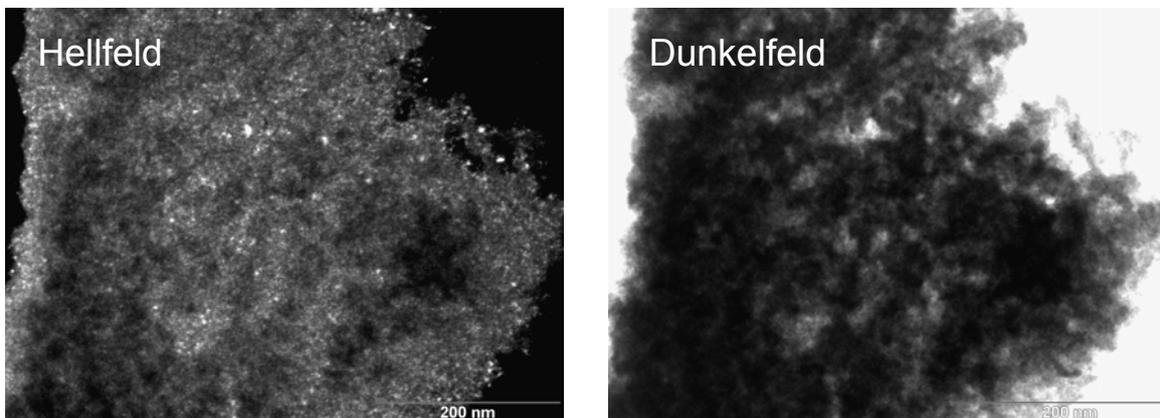
Um eine genauere Aussage über die Partikelgröße zu bekommen, wurden hochauflösende transmissionselektronische Mikroskopaufnahmen (engl.: high resolution transmission electron microscope, HRTEM) erstellt. Dafür wurde der PMAA/CdS-Film mittels eines Skalpells von dem Glassubstrat entfernt, in einem Tropfen Wasser aufgenommen und auf einem Kohlenetz aufgebracht. Abbildung 112 zeigt HRTEM-Bilder von CdS-Nanopartikeln, die in einem PMAA-Film eingebettet sind, und das dazugehörige EDX-Spektrum, welches bestätigt, dass die Nanopartikel

aus Cadmium und Schwefel bestehen. Das detektierte Kupfer stammt von den verwendeten kohlebeschichteten Kupfer-TEM-Netzen.

Die Dunkelfeldaufnahmen zeigen, dass die Nanopartikel monokristallin sind und sich zu Agglomeraten (im  $\mu\text{m}$ -Bereich) zusammenfügen (Abbildung 113). Die aus den HRTEM-Aufnahmen berechneten Partikelgrößen ergeben eine Partikelgrößenverteilung zwischen 3 nm und 15 nm. Dieser große Verteilungsbereich weist darauf hin, dass der Herstellungsprozess für die Synthese von CdS-Nanopartikel mit homogener Partikelgröße weiter optimiert werden muss.



**Abbildung 112:** HRTEM-Aufnahme von CdS-Nanopartikeln, eingelagert in einem PMAA-Dünnschicht und das dazugehörige EDX-Spektrum.



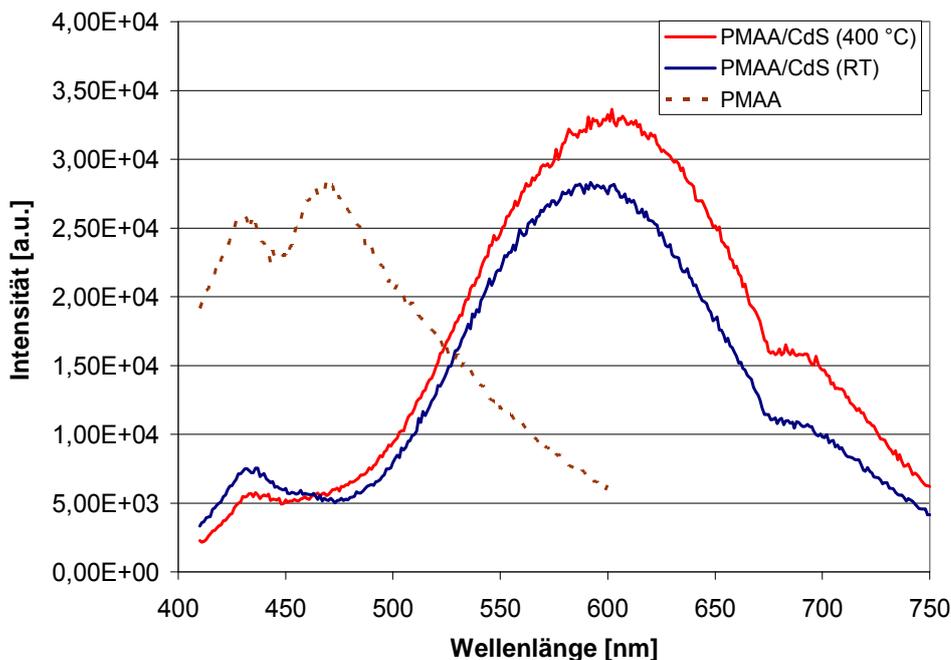
**Abbildung 113:** Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen der HRTEM-Untersuchung von CdS-Nanopartikeln im PMAA-Film.

### 4.2.7 Fluoreszenz-Untersuchungen

Um mögliche optische Eigenschaften der PMAA/CdS-Dünnschichten und die Partikelgrößenänderung bei Temperaturzunahme aufzuzeigen, wurden Fluoreszenzmessungen durchgeführt.

Abbildung 114 stellt das Emissionsspektrum einer PMAA- und einer PMAA/CdS-Probe bei zwei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 400°C (vorher erhitzt)) und den Einfluss der anorganischen Partikel auf den Polymerdünnschicht dar.

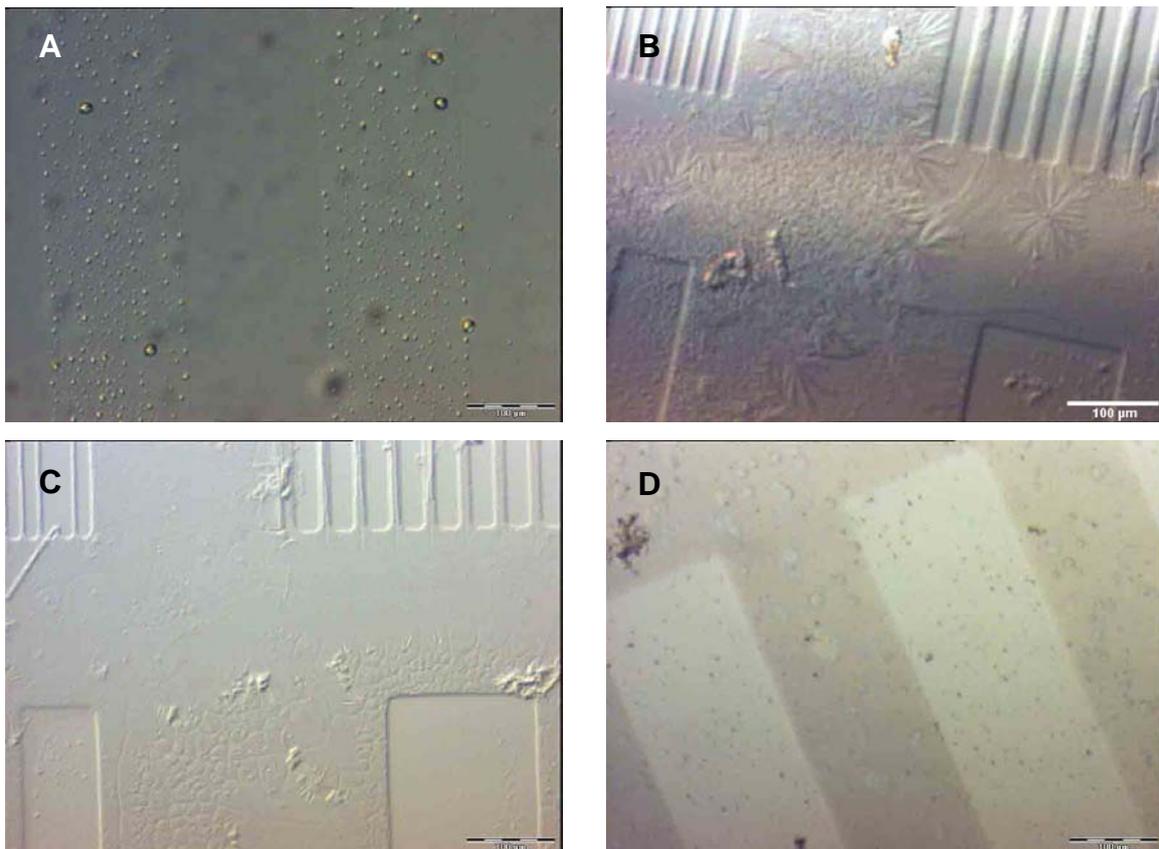
Die Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 396 nm aufgenommen. Die Positionen der PMAA-Peaks verglichen mit der Position der anderen Peaks der mit CdS-Nanopartikeln imprägnierten Probe zeigen deutlich, dass die Lumineszenz von der Einbettung der CdS-Nanopartikel herrührt. Die PMAA/CdS-Proben zeigen Lumineszenz. Die Emissionsbanden befinden sich bei 594 nm (Raumtemperatur) und 606 nm (400°C). Das Peak-Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Wellenlängen. Dies steht im Gegensatz zu den Photolumineszenzergebnissen. Eigentlich sollte bei steigender Temperatur und damit kleinerer Partikelgröße die Wellenlänge abfallen. Es wurde nicht dieselbe Probe für beide Verfahren genommen. Jedoch ist die Herstellung dieselbe. Da diese Methode aber gegensätzliche Ergebnisse zu den Photolumineszenzergebnissen liefert, müssen weitere Untersuchungen an den Proben unternommen werden.



**Abbildung 114:** Lumineszenzspektrum einer PMAA- (gestrichelt) und einer PMAA/CdS-Probe bei Raumtemperatur (blau) und 400°C (rot).

### 4.3 Zinksulfid-Nanopartikel in PMAA-Dünnschichten

In diesem Kapitel werden die Synthese und die Eigenschaften von PMAA/ZnS-Dünnschichten beschrieben. Da die standardmäßig verwendeten Deckgläser Zink enthalten, wurden für die Abscheidung von Zinksulfid in PMAA-Dünnschichten AZO-Substrate verwendet, deren Zink enthaltene AZO-Schicht durch Behandlung mit Piranhasäure entfernt wurde. Infolgedessen geht die Leitfähigkeit des Substrates verloren, die Abscheidung und Zuordnung der verwendeten Elemente ist dadurch aber eindeutig nachweisbar. Dieses System stellt jedoch nur das Modellsystem dar, an dem eine selektive Abscheidung von ZnS auf dem Polymerdünnschicht bewiesen und optimiert wurde. Eine Abscheidung auf leitfähigen AZO- bzw. ITO-Substraten sollte mit den gefundenen Abscheidungsparametern reproduzierbar sein. Eine abgeänderte Methode zur Reinigung der Substrate und zur Erzeugung der Hydroxylgruppen garantiert hierbei den Erhalt der AZO-Schicht bzw. der Leitfähigkeit.



**Abbildung 115:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben, imprägniert mit Zinksulfid nach A: 12 h, B: 15 h, C: 15.5 h und D: 16.5 h.

Zur Abscheidung des Zinksulfids wurden die mikrostrukturierten Polymerbürstendünnschichten zuerst in eine 10 mM Zinkacetatlösung und anschließend in eine 10 mM Natriumsulfidlösung gelegt. Die Reaktionszeit wurde durch das Einlegen der polymerisierten Substrate in eine  $\text{ZnAc}_2$ -Lösung für 12 h, 15 h, 15.5 h und 16.5 h optimiert. Das Zinksulfid wurde anschließend durch Einlegen der Substrate für jeweils 20 min in eine 10 mM Sulfidlösung gebildet (Abbildung 115).

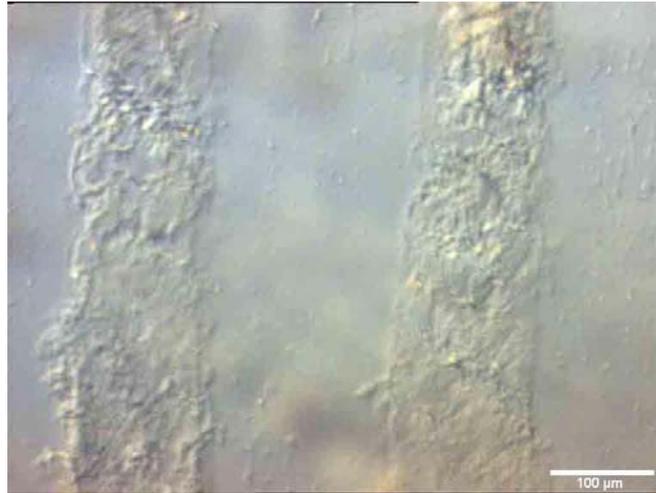
Das Streifenmuster ist in Abbildung 115 A durch die große Partikelablagerung auf den Polymerbürsten zu erkennen, während die Struktur selbst nicht zu sehen ist. In den Abbildungen B-D ist eine annähernd gleich gute Ablagerung des Zinksulfids zu sehen. Eine gleichmäßige Imprägnierung ist besonders gut in Abbildung 115 D zu erkennen, daher wurde für alle nachfolgenden Versuche eine Einlegezeit von 16.5 h in 10 mM Zinkacetatlösung verwendet.

Bei der routinemäßigen Synthese mikrostrukturierter PMAA/ZnS-Polymerdünnschichten konnte lichtmikroskopisch das Abscheiden des anorganischen Materials auf dem Polymerfilm immer nachgewiesen werden. Manchmal war dabei aber auch das Ablösen der Polymerschicht an den Kanten der Struktur zu erkennen (Abbildung 116). Da immer die gleichen Syntheseparameter verwendet wurden, gibt es derzeit hierfür noch keine Erklärung.



**Abbildung 116:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierter PMAA-Probe, eingelegt in eine 10 mM Zink- und Sulfidlösung.

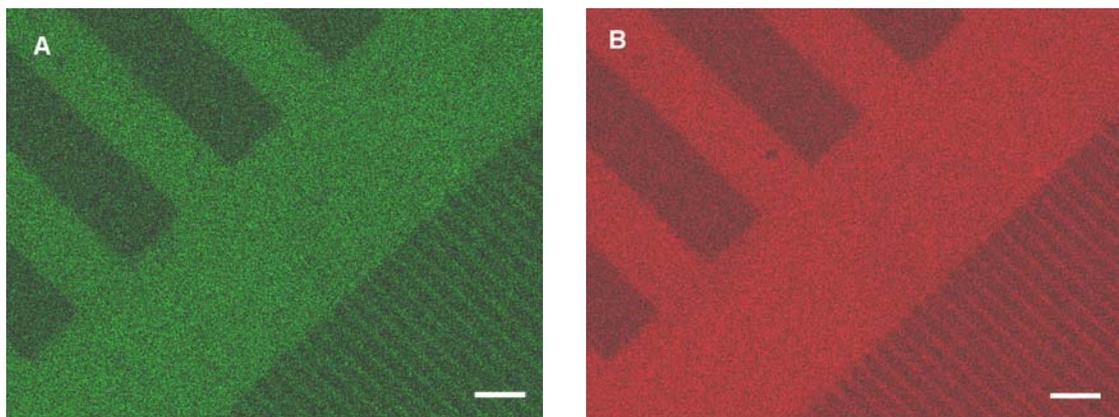
Eine (weitere) Verbesserung der Imprägnierung der mikrostrukturierter PMAA-Probe durch die Veränderung der Konzentration der Zinkacetatlösung konnte nicht erreicht werden. So sieht man z. B. eine selektive Abscheidung des anorganischen Materials auf dem Polymerdünnschicht nach dem Einlegen des Substrats in einer 100 mM  $\text{ZnAc}_2$ -Lösung für 12.75 h und anschließender 20-minütiger Behandlung in einer 10 mM Sulfidlösung (Abbildung 117). Die Struktur ist jedoch nicht mehr scharfkantig und weist ungleichförmige Streifenstrukturen auf.



**Abbildung 117:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer strukturierten Zinksulfidpolymerschicht nach 12.75 h Einlegen in eine 100 mM Zinkacetatlösung und anschließender Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung.

#### 4.3.1 EDX-Untersuchungen

Die selektive Abscheidung des anorganischen Materials auf dem Polymerdünnfilm wurde mittels EDX-Messungen nachgewiesen. Auf dem imprägnierten Dünnfilm der PMAA/ZnS-Probe wurde das Zink-Schwefel-Atomverhältnis zu 0.97:1 bestimmt, was in etwa dem Verhältnis von ZnS entspricht. Zwischen den Polymerstrukturen konnte weder Schwefel noch Zink nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse konnten durch die Elementverteilungsbilder der Zn-L und S-K EDX Signale (Mapping, Abbildung 118), die das selektive Aufkommen der Elemente auf dem Polymerfilm deutlich zeigen, untermauert werden.



**Abbildung 118:** EDX-Untersuchung einer PMAA/ZnS-Probe. Elementverteilungsbilder (Mapping) von Zink (A, grün) und Schwefel (B, rot). Größenbalken: 100 µm.

### 4.3.2 XPS-Untersuchungen

Der Nachweis, dass es sich bei den anorganischen Ablagerungen um Zinksulfid handelt, lieferte die XP-Spektroskopie an einer unstrukturierten PMAA/ZnS-Dünnschichtoberfläche. Die Photoelektronenpeaks von Zn 2p<sub>3/2</sub> und Zn 2p<sub>1/2</sub> liegen bei Bindungsenergien von 1021.7 und 1044.65 eV, der S 2p-Peak bei 161.8 eV, die gut mit den in der Literatur für ZnS dokumentierten Werten<sup>106</sup> übereinstimmen (Abbildung 119). Aus der quantitativen Analyse ergibt sich ein Zn:S-Verhältnis von 1.6:1. Dieses weicht vom erwarteten und mittels EDX bestimmten Wert von ca. 1:1 ab. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die XPS-Messungen an einer anderen, unstrukturierten Probe gemessen wurden. Durch die vollständige Bedeckung des Polymerfilms ist evtl. das Eindringen der Sulfidlösung erschwert, wodurch nicht alle Zn<sup>2+</sup>-Ionen mit S<sup>2-</sup>-Ionen umgesetzt wurden.

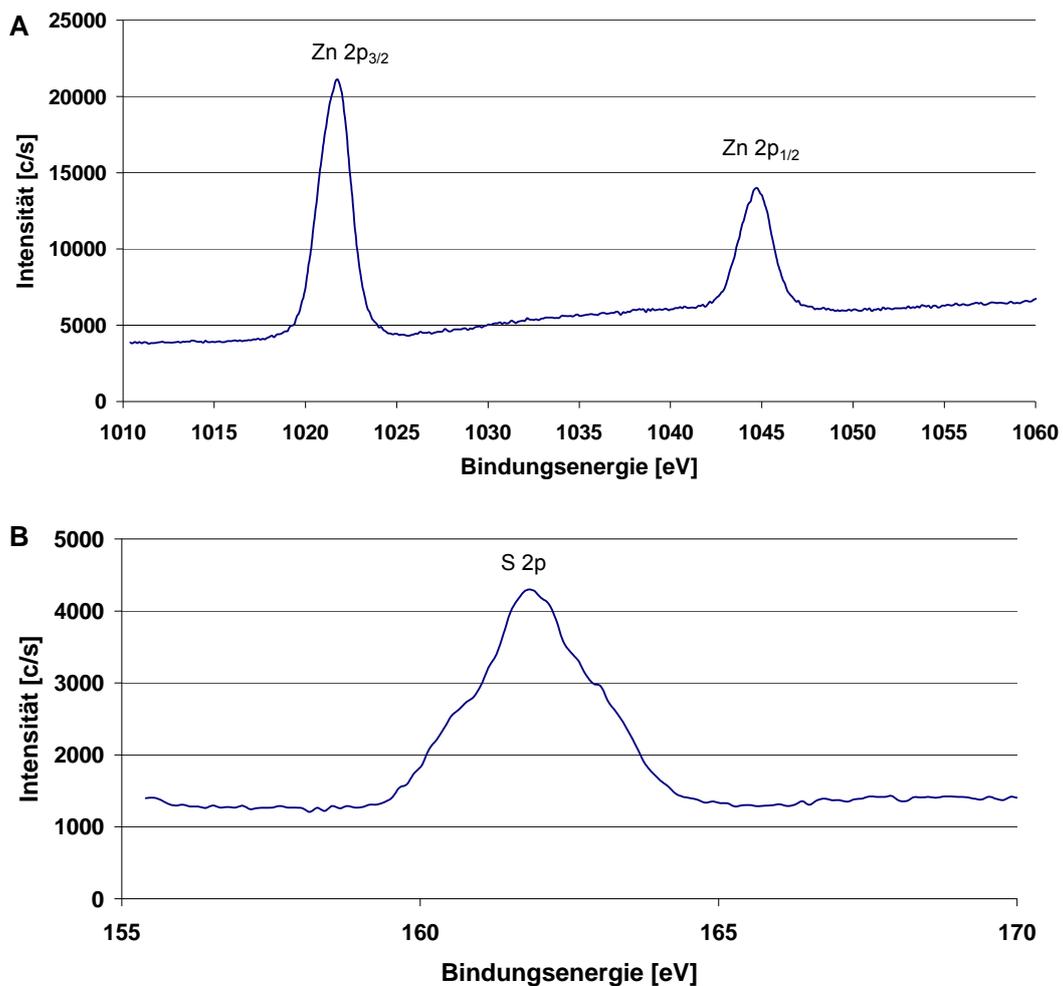
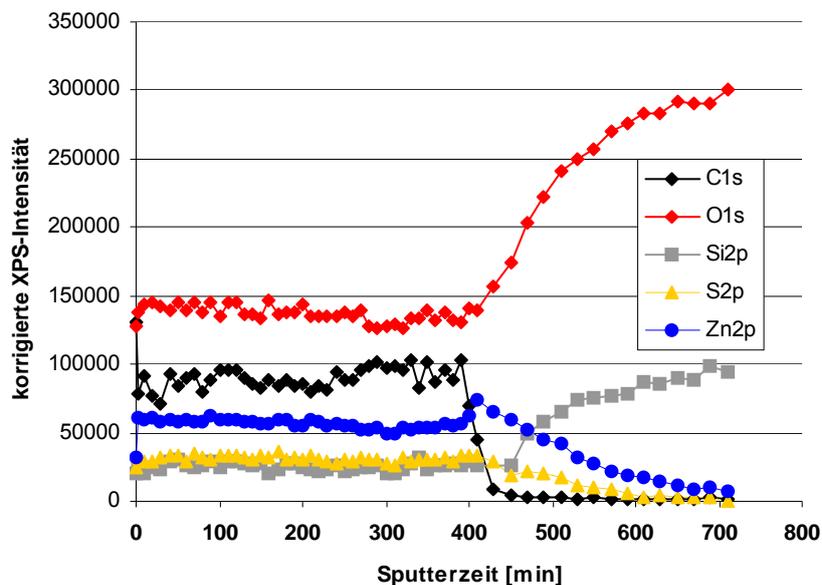


Abbildung 119: XP-Detailspektren von Zn 2p (A) and S 2p (B).

Die Eindringtiefe der ZnS-Partikel in den PMAA-Polymerdünnfilm wurde mittels eines XPS-Tiefenprofils ermittelt (Abbildung 120). Nach jedem Sputtern der Oberfläche wurde eine XPS-Messung durchgeführt. Die nominelle Sputterrate betrug bis zur 450. Minute 0.1 nm/min, was einer Abtragung von 45 nm entspricht, ab dann 1 nm/min. Der gerätebedingte Wechsel auf eine schnellere Sputterrate führte zu einem sofortigen, fast vollständigen Entfernen des Kohlenstoffs aus der detektierten Oberflächenschicht. Daher wird der Kohlenstoff nicht weiter betrachtet.

Bis zu diesem Zeitpunkt sind die Elementgehalte der Probe nach Entfernen der oberflächlichen Verunreinigungsschicht konstant. Danach steigt der Silizium- und Sauerstoffgehalt sprunghaft an. Dies deutet darauf hin, dass die Substratoberfläche erreicht ist. Die langsame Abnahme von Zink und Sulfid liegt an dem vereinzelt Vorhandensein von ZnS-Partikeln an der Oberfläche. Durch ungleichmäßiges Absputtern des weichen Polymerfilms<sup>107</sup> kommt es zu einer langsamen Abnahme dieser Elemente im Tiefenprofil. Dies führt dazu, dass kein klarer Übergangspunkt zwischen Beschichtung und Substrat zu erkennen ist.



**Abbildung 120:** XPS-Tiefenprofil einer PMAA/ZnS-Probe.

Die Schichthöhe des ZnS-impregnierten Polymerfilms, die aus dem Tiefenprofil gefolgert werden kann, entspricht den Beobachtungen der Schichtdicken mittels AFM. Nach Einlagerung der anorganischen Partikel sinkt die Höhe des Polymerfilms. Die Höhe des impregnierten Films ist wesentlich kleiner als die gemessene Höhe vor der Einlagerung (Tabelle 11).

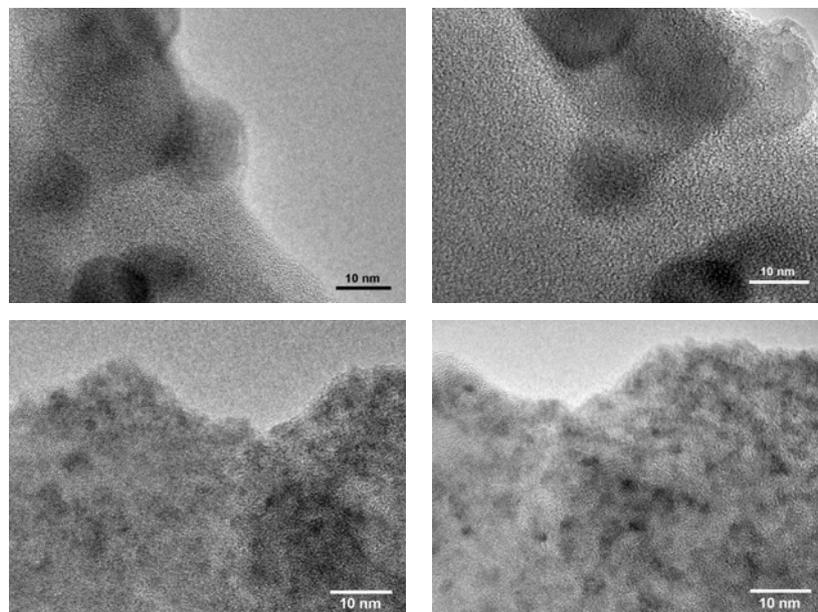
**Tabelle 11:** Höhenmessungen einer PMAA und einer PMAA/ZnS-Probe mittels AFM.

Probenname	PMAA vor Imprägnierung	PMAA + anorganische Nanopartikel
PMAA/ZnS #1	336 ± 4 nm	46 ± 3 nm
PMAA/ZnS #2	292 ± 3 nm	63 ± 4 nm
PMAA/ZnS #3	236 ± 4 nm	52 ± 4 nm

### 4.3.3 HRTEM-Untersuchungen

Die Größe der in der PMAA-Matrix eingelagerten ZnS-Nanopartikel wurde mithilfe von hochauflösenden TEM-Bildern bestimmt (Abbildung 121). Die Partikelgröße schrumpft mit steigender Temperatur. Die meisten Partikel haben bei Raumtemperatur eine Größenverteilung zwischen 3 und 6 nm, die Maximalwerte liegen aber zwischen 2 und 16 nm. Diese Verteilung schrumpft bei der auf 400°C erhitzten Probe auf 2 bis 5 nm. Wie schon die CdS- zeigen auch die ZnS-Nanopartikel eine Tendenz zur Bildung von Agglomeraten.

Die elementare Zusammensetzung der Nanopartikel wurde mittels EDX-Messungen erhalten. Innerhalb des Nanopartikelfeldes zeigt das EDX-Spektrum Peaks, die eindeutig Zink und Schwefel zugeordnet werden können.



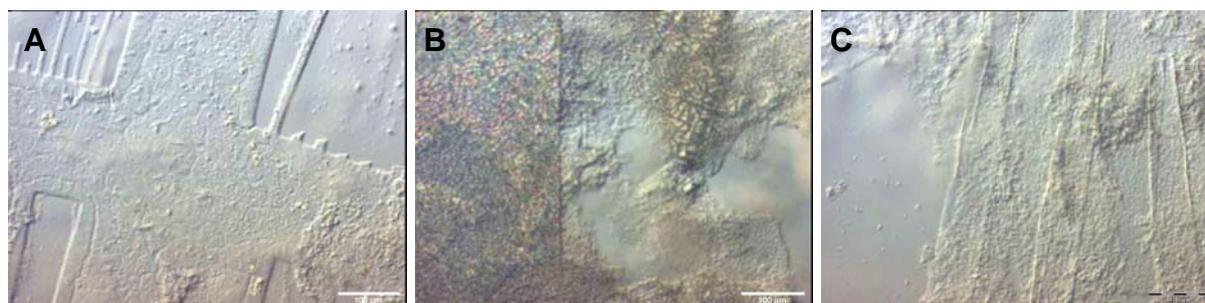
**Abbildung 121:** HRTEM-Aufnahmen von ZnS-Nanopartikeln, abgeschieden im PMAA-Dünnschicht bei Raumtemperatur (oben) und bei 400°C (unten).

## 4.4 Cu-dotierte ZnS-Nanopartikel in PMAA-Dünnschichten

Bhargava et al. berichteten 1994 von einer höheren Lumineszenzeffizienz und kürzeren Emissionslebenszeiten von ZnS-Nanopartikeln, die mit Mn-Ionen dotiert wurden.<sup>108</sup> Seitdem sind Dotierungen mit vielen verschiedenen Elementen wie Mangan, Europium oder Kupfer durchgeführt worden. So finden diese dotierten ZnS-Halbleitermaterialien Anwendung in elektrolumineszierenden Schaltungen, Leuchtmitteln, Bildschirmen und optischen Sensoren.<sup>109</sup> Mit Kupfer dotiertes ZnS wird vor allem für Leuchtdioden (LEDs) verwendet. Jedoch gibt es bei der Untersuchung von nanometergroßem Cu-dotierten ZnS noch umstrittene Ergebnisse bezüglich der lumineszierenden Eigenschaften dieses Materials. Für mögliche Anwendungen dieses Materials sind daher Untersuchungen der Lumineszenz in Abhängigkeit der Partikelgröße äußerst wichtig.

In diesem Kapitel werden die Darstellung von Cu-dotierten ZnS-Nanopartikeln in PMAA-Dünnschichten, insbesondere der Dotierungsgrad, die Größenverteilung und die lumineszierenden Eigenschaften vorgestellt.

Die Darstellung dieses Materials erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie für undotiertes ZnS in mikrostrukturierten PMAA-Polymerbürsten (Kapitel 4.3), jedoch wurde die 10 mM Zinkacetatlösung mit unterschiedlichen Mengen an Kupfer(II)ionen (1, 0.5 und 0.25 mol%) versetzt. Die Substrate wurden jeweils für 16 h in diesen Lösungen imprägniert, bevor sie nach der Reinigung mit Reinstwasser für 20 min mit einer 10 mM Natriumsulfidlösung behandelt wurden.



**Abbildung 122:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten 1 mol% (A), 0.5 mol% (B) und 0.25 mol% (C) Cu-dotierten Zinksulfidpolymerbürste.

Alle Cu-dotierten PMAA/ZnS-Proben zeigen in der Sulfidlösung zwar eine leichte Gelbfärbung, aber eine unregelmäßige Imprägnierung. Beim Zusatz von 1 mol%  $\text{Cu}^{2+}$  lösen sich die imprägnierten Bürsten teilweise ab (Abbildung 122 A) und bei

0.5 mol%  $\text{Cu}^{2+}$  konnte sogar eine Abscheidung in den nicht polymerisierten Regionen beobachtet werden (Abbildung 122 B). Auch bei 0.25%  $\text{Cu}^{2+}$ -Zugabe ist eine unregelmäßige Abscheidung und ein Ablösen des anorganischen Materials zu sehen (Abbildung 122 C).

Eine genauere Bestimmung des abgeschiedenen Materials wurde an einer PMAA/ZnS-Probe, die mit 1 mol% Kupfer dotiert worden ist mittels EDX durchgeführt, (Abbildung 123). Wahrscheinlich wegen der geringen Konzentration in der Polymerschicht konnte weder auf dem Polymerdünnfilm, noch zwischen den Polymerstrukturen Kupfer nachgewiesen werden. Aufgrund dessen wurde der Kupfergehalt in der Lösung auf 10 mol% erhöht.



**Abbildung 123:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer mikrostrukturierten, mit 1 mol% Cu-dotierten Zinksulfidpolymerbürste.

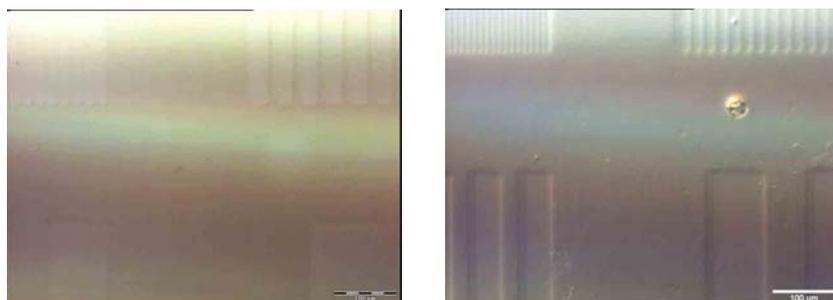
Wie auch schon bei der Imprägnierung mikrostrukturierter PMAA-Dünnschichten mit CdS ist auch hier bei zu langem Einlegen in die Sulfidlösung das Ablösen der Polymerstrukturen vom Substrat zu beobachten (Abbildung 124).



**Abbildung 124:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter Cu-dotierter PMAA/ZnS-Substrate bei zu langem Einlegen in eine Sulfidlösung.

#### 4.4.1 EDX-Untersuchungen an Cu-dotierten PMAA/ZnS-Proben

Eine Beschichtung des für 15 h in eine mit 10 mol% Kupfer(II)acetat versetzten 10 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung gelegten und anschließend für 20 min mit einer 10 mM Sulfidlösung behandelten mikrostrukturierten PMAA-Substrats kann lichtmikroskopisch deutlich nachgewiesen werden. Nachdem ein mikrostrukturiertes PMAA-Substrat für 15 h in eine mit 10 mol% Kupfer(II)acetat versetzten 10 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung gelegt und anschließend für 20 min mit einer 10 mM Sulfidlösung behandelt wurde, konnte eine Beschichtung lichtmikroskopisch deutlich nachgewiesen werden (Abbildung 125). Die EDX-Spektren des imprägnierten Polymerdünnsfilms bestätigen die selektive Imprägnierung des Polymerfilms. Das Cu:Zn:S-Verhältnis beträgt 0.30:0.45:0.62, was in etwa einer Zusammensetzung von CuS und ZnS im Verhältnis von 1:1 entspricht.



**Abbildung 125:** Lichtmikroskopaufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA/ZnS-Probe nach 15 h Einlegen in einer 10% Cu-dotierten Zinkacetatlösung.

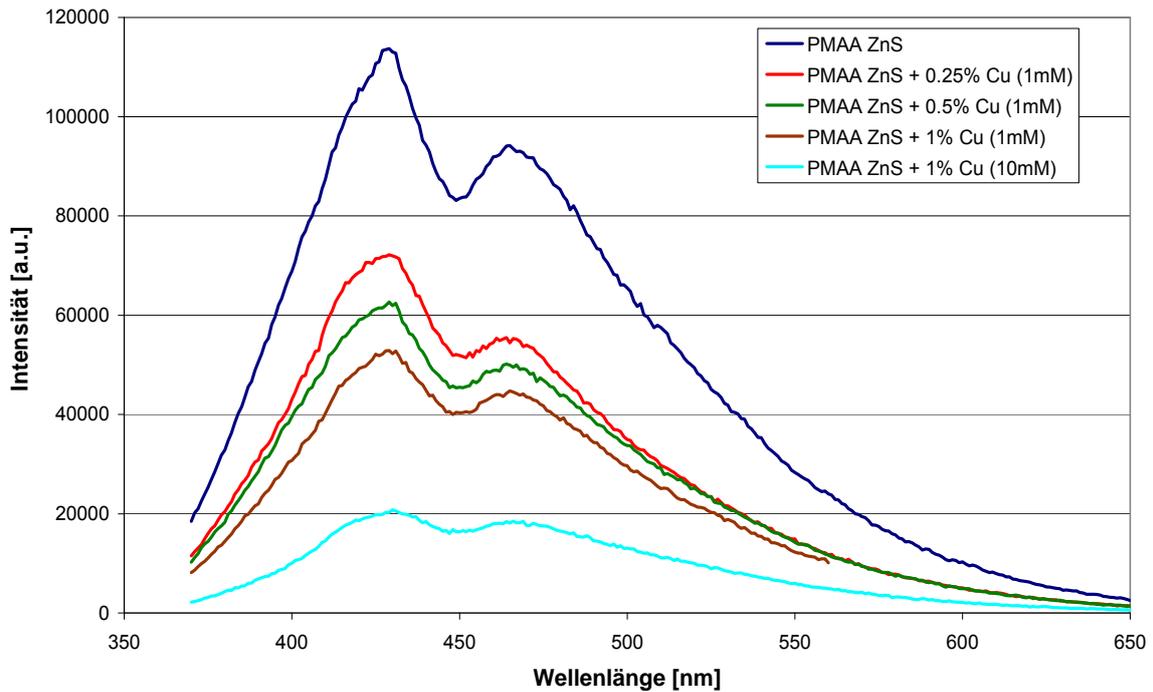
#### 4.4.2 Fluoreszenz-Untersuchungen an nicht dotierten PMAA/ZnS-Proben bzw. Cu-dotierten PMAA/ZnS-Proben

Das Spektrum der Cu-dotierten ZnS-Proben (Abbildung 126) besteht aus zwei Emissionsbanden bei 431 nm und 467 nm. Die Intensität ändert sich mit Änderung des Zn:Cu-Verhältnisses. Mit steigender Kupfermenge (0.25, 0.5, 1 und 10 mol%) sinkt die Intensität der Banden im Lumineszenzspektrum der PMAA/ZnS:Cu-Proben. Auch sind die Fluoreszenzintensitäten der dotierten Proben schwächer als die der reinen PMAA/ZnS-Probe. Diese Beobachtung scheint widersprüchlich zu sein, da ein Intensitätsanstieg mit Zunahme des Kupferverhältnisses erwartet wird. Diese Beobachtung ist aber bereits in der Literatur beschrieben.<sup>110</sup>

Dass die PMAA/ZnS-Probe ohne Dotierung ebenfalls zwei Banden aufweist, könnte von Restmengen des Kupferkatalysators bei der Polymerisation stammen.

Die Ergebnisse deuten auf eine komplizierte Energie-Level-Struktur von Kupferverunreinigungen in ZnS hin.

Lee et al.<sup>111</sup> beobachteten zwei Emissionsbanden bei 420 nm und 520 nm, Xu et al.<sup>112</sup> bei 460 nm und 507 nm. Hingegen wurde auch nur eine einzelne Bande bei 480 nm<sup>113</sup> oder bei 415 nm<sup>114</sup> beobachtet. Bol et al.<sup>115</sup> berichteten sogar von einer roten Emissionsbande um 600 nm bei ZnS:Cu-Nanopartikeln.



**Abbildung 126:** Lumineszenzspektrum Cu-dotierter PMAA/ZnS-Proben.

Da sowohl in der Literatur als auch bei diesen Untersuchungen die Ergebnisse noch nicht eindeutig zu erklären und deuten sind, müssen weitere Untersuchungen folgen.

## 4.5 Andere Metallsulfid- und Metalloxid-Nanopartikel

In den letzten Abschnitten wurde die Einlagerung von CdS, ZnS und Cu-dotiertem ZnS in die PMAA-Matrix beschrieben. Im nachfolgenden Kapitel werden Experimente beschrieben, bei denen weitere Nanopartikel in die PMAA-Matrix eingebettet wurden. Dabei wurden neben Metallsulfid- auch Metalloxidpartikel hergestellt. Im Detail handelt es sich um Bleisulfid, Cobaltsulfid, Kupfersulfid, Zinnsulfid, Eisensulfid, Eisenoxid, Titandioxid und Zinkoxid. Da diese Experimente jedoch nur Vor- bzw. Testexperimente darstellen, wurde keine vollständige analytische Untersuchung bzw. Charakterisierung des Materials durchgeführt.

### 4.5.1 Bleisulfid

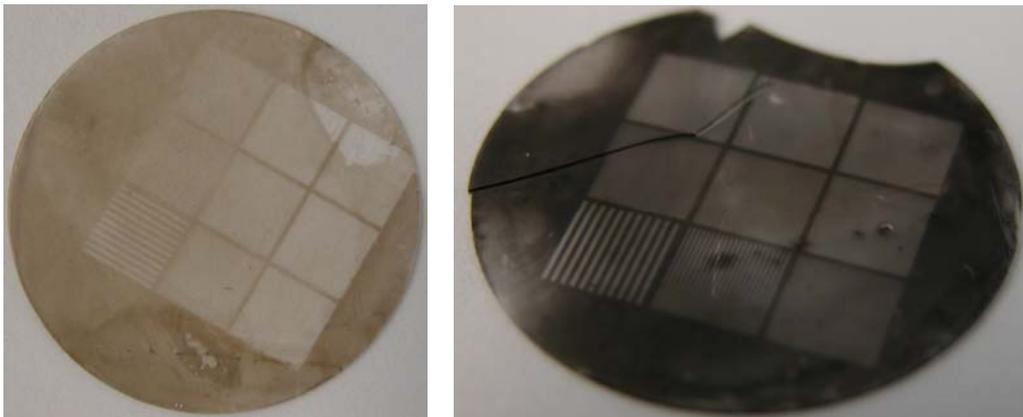
Bleisulfid (PbS) gehört zur Gruppe der IV-VI Halbleiter und stellt ein wichtiges Halbleitermaterial dar. PbS-Nanokristalle haben aufgrund ihrer einzigartigen elektrischen und optischen Eigenschaften große Aufmerksamkeit erlangt.<sup>116</sup> Sie haben eine einstellbare Bandlücke vom sichtbaren bis in den nahen Infrarotbereich und zeigen daher Potential als photovoltaische Schalter. Des Weiteren ist PbS ein äußerst vielversprechendes Material für eine Vielzahl von Anwendungen, wie Emission und Detektion im mittleren und nahen Infrarotbereich.<sup>117,118</sup> Darüber hinaus wird es in optoelektronischen Bauelementen,<sup>119,120</sup> einschließlich Fotodioden, Flammenwächtern, Solarzellen und hochgeschwindigkeitsoptischen Schaltern eingesetzt.<sup>121,122,123</sup>

Um Nanokristalle in elektrolumineszente Bauelemente wie Leuchtdioden und optischen Bauelementen wie optischen Schaltern zu verwenden, ist ihre Einlagerung in Polymermatrizen eine bedeutende Zielsetzung.<sup>124</sup> In der Literatur sind bereits einige Studien darüber zu finden. Lutsyk et al.<sup>125</sup> untersuchten die photovoltaischen und optischen Eigenschaften von PbS-Nanopartikeln in Polyvinylalkohol-Filmen. Stavri-nadis et al.<sup>126</sup> berichteten von PbS- und PbS:PbSO<sub>4</sub>-Nanokristall-Superstrukturen in Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl]. Yang et al.<sup>127</sup> veröffentlichten Ergebnisse über die Darstellung von PbS-Nanostäben (Nanorods), eingebettet in Poly(vinylbutyral), welches als Matrix und Stabilisator dient. Warner et al.<sup>122</sup> beschrieben die Synthese von 10 nm großen PbS-Nanokristallen in leitfähigem Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) und die Einbettung Poly(vinylpyrrolidon)-Fasern.<sup>124</sup> Ebenso wurde das Wachstum von PbS-Kristallen auf selbstorganisierenden Mono-

schichten (SAMs) aus 16-Mercaptohexadecansäure auf Gold untersucht.<sup>8</sup> Zhang et al. stellten sphärische nanostrukturierte Poly(methacrylsäure)/PbS-Komposite durch eine Mikrogel-Templat-Methode her.<sup>128</sup> PbS/Polystyrol-Komposite wurden von Li et al. untersucht.<sup>129</sup> Es wurden auch einige Halbleiternanopartikel von Metallsulfiden, die einen hohen Brechungsindex haben, in die Polymermatrix eingeführt, um Nanokomposite bzw. optische Beschichtungen mit hohem Brechungsindex herzustellen, z. B. wurden Nanopartikel von Bleisulfid<sup>56,130,131</sup> in Polyethylenoxid oder Gelatine eingeführt.<sup>55</sup>

#### 4.5.1.1 Darstellung von Bleisulfid in PMAA-Dünnschichten

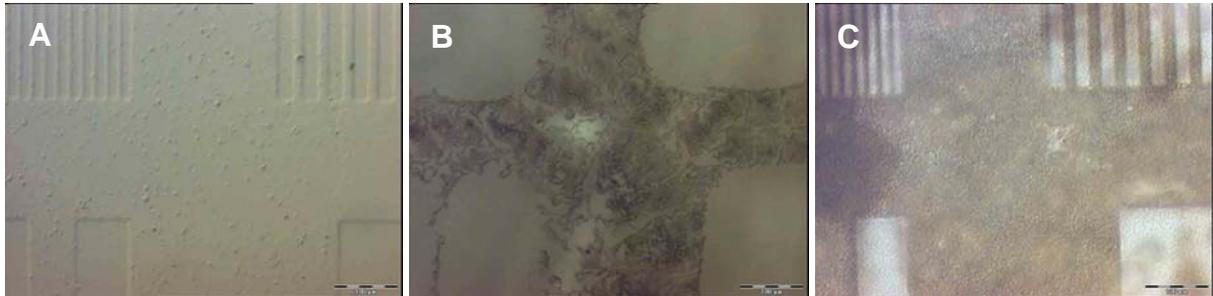
Die selektive Imprägnierung strukturierter Polymerbürsten konnte durch sukzessives Behandeln mit 10 mM  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (12 h, unter Rühren) und 10 mM Natriumsulfidlösung (10 min) erreicht werden. Nach der abschließenden Reinigung mit Reinstwasser trat sofort eine Farbänderung auf (Abbildung 127).



**Abbildung 127:** Fotos mikrostrukturierter PMAA/Bleisulfid-Substrate.

Eine optimale Beschichtung der strukturierten Polymerbürsten wurde durch die Untersuchung unterschiedlicher Einlegezeiten in Bleinitrat erreicht. Mikrostrukturierte PMAA-Substrate mit Imprägnierzeiten von 3.5 h, 6 h und 12 h zeigen, dass sich die Abscheidung von Bleisulfid auf den Polymerbürsten mit zunehmender Einlegezeit in einer Bleinitrat-Lösung verbesserte (Abbildung 128). Bei einer Einlegezeit von 3.5 h ist noch keine Farbänderung durch Bildung von PbS erkennbar. Die Probe zeigte nur einige Partikel auf den Polymerbürsten, während bei 6 h schon eine Beschichtung mit PbS erkennbar war. Es fehlt jedoch die scharfe Abgrenzung gegenüber der nicht polymerisierten Schicht. Als optimal stellte sich eine zwölfstündige Einlegezeit in

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (10 mM) und anschließender zehnmütiger  $\text{Na}_2\text{S}$ -Imprägnierung (10 mM) heraus. Die  $\text{PbS}$ -Partikel lagerten sich selektiv in der Polymerschicht ein; die Bleisulfidschichten wurden zusammenhängender und dichter.



**Abbildung 128:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines PMAA/Bleisulfid-Substrats nach 3.5 h (A), 6 h (B), 12 h (C) Einlegen in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - und 10 min in  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung.

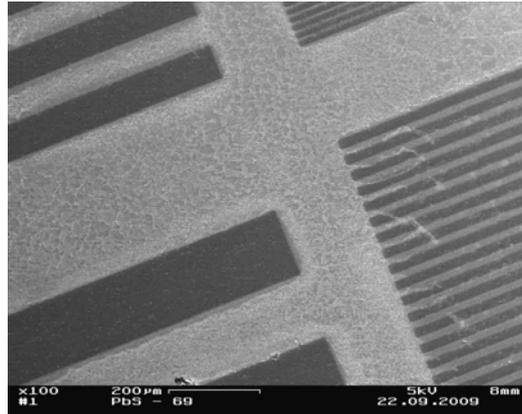
Eine flächendeckende Imprägnierung wurde auch mit einer 5 mM  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration erreicht (Abbildung 129). Wie schon bei der  $\text{ZnS}$ - und  $\text{CdS}$ -Imprägnierung konnte auch hier beobachtet werden, dass sich bei starkem Abspülen des Glassubstrats nach dem Herausnehmen aus der Sulfidlösung die gebildete Bleisulfidschicht samt Polymer ablöst. Ein Ablösen der scharfen Kanten der Polymerschicht konnte auch nach dem Herausnehmen der Probe aus der Sulfidlösung und anschließendem Schwenken in Reinstwasser beobachtet werden (Abbildung 129, rechts).



**Abbildung 129:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer PMAA/Bleisulfid-Probe hergestellt mittels 5 mM  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - (12 h) und 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung (10 min).

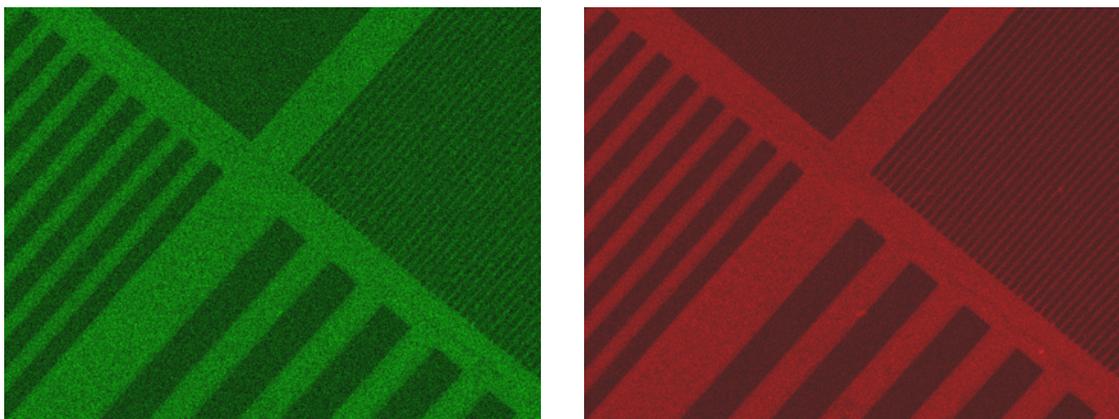
#### 4.5.1.2 REM- und EDX-Untersuchungen einer PMAA/Bleisulfid-Probe

REM-Aufnahmen von mikrostrukturierten PMAA/Bleisulfid-Bürsten zeigen deutlich die selektive Beschichtung mit Bleisulfid auf den Polymerflächen (Abbildung 130). An den Rändern der Strukturen kann teilweise eine Ablösung des anorganischen Materials beobachtet werden. Dies ist vermutlich ein Effekt beim Herausziehen des Substrats aus der Lösung.



**Abbildung 130:** REM-Aufnahme eines mikrostrukturierten PMAA/Bleisulfid-Substrats.

Die chemische Analyse der PMAA/Bleisulfid-Probe erfolgte über EDX. Im EDX-Spektrum der PMAA/Bleisulfid-Schicht kann eindeutig die selektive Abscheidung von Blei und Schwefel im Verhältnis von 7:1 nachgewiesen werden. Dieses wird auch durch ein EDX-Mapping über die Probe bestätigt, auf der die Elementverteilung auf dem Polymerdünnfilm und den Tälern sehr gut zu erkennen ist (Abbildung 131).

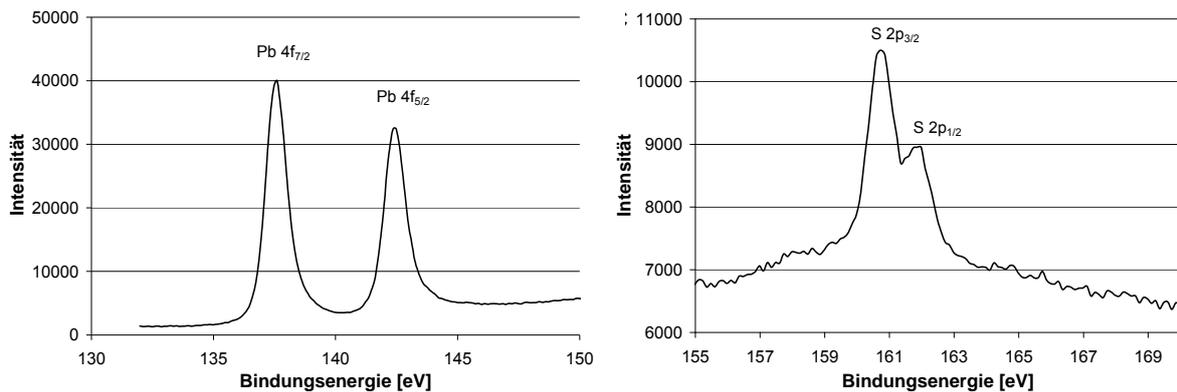


**Abbildung 131:** EDX-Mapping über die Elementverteilung auf einer mikrostrukturierten Polymerbürstenprobe: Bleiverteilung (links, grün), Schwefelverteilung (rechts, rot).

Der niedrige Sulfidgehalt kann hier durch den sehr großen Fehler der Sulfidgehaltmessung (int. Error = 22.12) erklärt werden. Er ist auf die Überlagerung der Schwefel-K-Peak und der Blei-L-Peak innerhalb der Energieskala zwischen 2.3 keV und 2.7 keV (ca. 2.5 keV) zurückzuführen. Das genaue Verhältnis der beiden Elemente musste daher mit einer anderen Methode bestimmt werden.

#### 4.5.1.3 XPS-Messung an PMAA/PbS-Proben

Der Oxidationszustand des anorganischen Materials wurde mittels XPS-Messungen an unstrukturierten PMAA/PbS-Substraten bestimmt. Die XP-Detailspektren der PMAA/PbS-Probe (Abbildung 132) zeigen Peaks bei 137.5 (Pb 4f<sub>7/2</sub>) und 142.4 eV (Pb 4f<sub>5/2</sub>) sowie bei 160.6 (S 2p<sub>3/2</sub>) und 161.7 eV (S 2p<sub>1/2</sub>), die mit den Literaturdaten für PbS sehr gut übereinstimmen.<sup>132,133</sup> Wären Pb<sup>2+</sup>-Ionen an die Sauerstoffe der Carboxylgruppe des Polymers gebunden, wäre eine Verschiebung der Pb 4f<sub>7/2</sub>- und Pb 4f<sub>5/2</sub>-Peaks jeweils zu 138.7 und 143.7 eV zu beobachten gewesen.<sup>134</sup>



**Abbildung 132:** XP-Detailspektren einer PMAA/PbS-Probe. Pb<sup>2+</sup>-Ionen (links), S<sup>2-</sup>-Ionen (rechts).

#### 4.5.1.4 Bleichlorid

Durch Bedampfen der Bleisulfidpolymerbürsten mit Chlorwasserstoff erfolgte unter Farbänderung von schwarz nach weiß die Umwandlung in eine Bleichloridschicht.

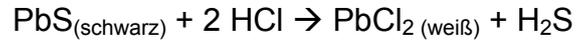
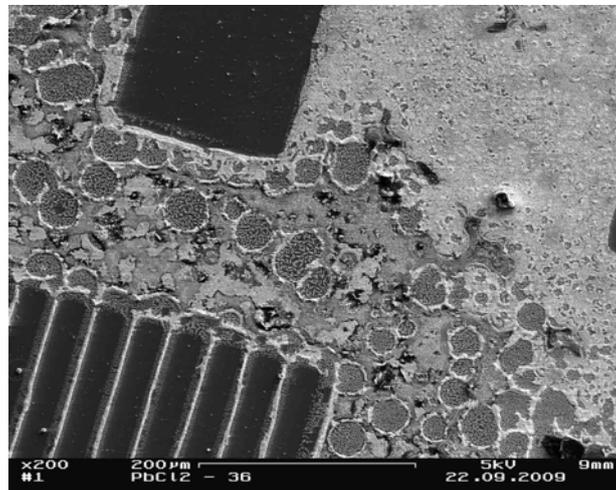


Abbildung 133 zeigt die rasterelektronische Aufnahme einer PMAA/Bleichlorid-Bürste. Die Unebenheiten auf der Polymeroberfläche waren bereits nach der Polymerisation vorhanden. Durch EDX-Messungen konnte die selektive Imprägnierung der Polymerstrukturen mit den Elementen Blei und Chlor im Verhältnis von etwa 1:1.4 bestätigt werden.



**Abbildung 133:** REM-Aufnahme eines PMAA/Bleichlorid-Substrats.

Aufgrund des hohen Fehlerwertes können aber keine Aussagen darüber gemacht werden, ob das Bleisulfid vollständig in Bleichlorid umgewandelt worden ist. Der relativ hohe Fehler für Blei (Int. Error<sup>†</sup> = 7.28) könnte darauf hindeuten, dass sich aufgrund einer nicht vollständigen Umsetzung bei der Reaktion unter dem Bleipeak ein kleiner Schwefelpeak verbirgt, der sich ebenfalls bei ca. 2.3 keV befindet.

---

<sup>†</sup> siehe Anhang

## 4.5.2 Cobaltsulfid

Als Halbleiter-Verbindungen sind Cobaltsulfide wichtige Materialien, da sie einzigartige katalytische, elektrische und magnetische Eigenschaften besitzen.<sup>135,136</sup> Cobaltsulfid ist eines der kompliziertesten Metallsulfide. Es hat eine Vielzahl an Phasen und chemischen Zusammensetzungen.<sup>135</sup> Bisher gibt es nur wenige Veröffentlichungen über Cobaltsulfide, da es aufgrund der starken Affinität von Cobalt zu Sauerstoff schwierig ist, Cobaltoxid- oder Cobalhydroxid-Verunreinigungen aus dem resultierenden Material auszuschließen.<sup>137</sup> Es wurden CoS- und CoS<sub>2</sub>-Nanopartikel,<sup>138,139</sup> Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Nanoröhren<sup>136</sup> sowie hohle Strukturen von Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub><sup>140</sup> beschrieben, jedoch haben nur einige von ihnen eine wohldefinierte Morphologie. Oktaedrische Strukturen von Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> wurden von Bao et al.<sup>137</sup> synthetisiert. In Verbindung mit Molybdän werden Cobaltsulfide als Katalysator in industriellen Prozessen wie der Hydroentschwefelung<sup>141</sup> eingesetzt. Auch die Anzahl der Veröffentlichungen über Cobaltsulfidpartikel in Polymermatrizen ist sehr gering. Qian et al.<sup>142</sup> beschrieben die Synthese und Charakterisierung von CoS<sub>2</sub>-Partikeln in Polyvinylalkoholen mittels eines Hydrothermalverfahrens, während Bi et al.<sup>143</sup> Cobaltdisulfid in Polyvinylpyrrolidon mittels Cobaltchlorid und Thioharnstoff in Gegenwart von Hydrazin in wässriger Lösung herstellten.

### 4.5.2.1 Darstellung von Cobaltsulfid in PMAA-Dünnschichten

Eine selektive Cobaltsulfidschicht auf den Polymerbürsten konnte durch Einlegen einer mikrostrukturierten polymerisierten Probe in eine 10 mM CoAc<sub>2</sub>-Lösung für 15.5 h unter ständigem Rühren hergestellt werden (Abbildung 134).

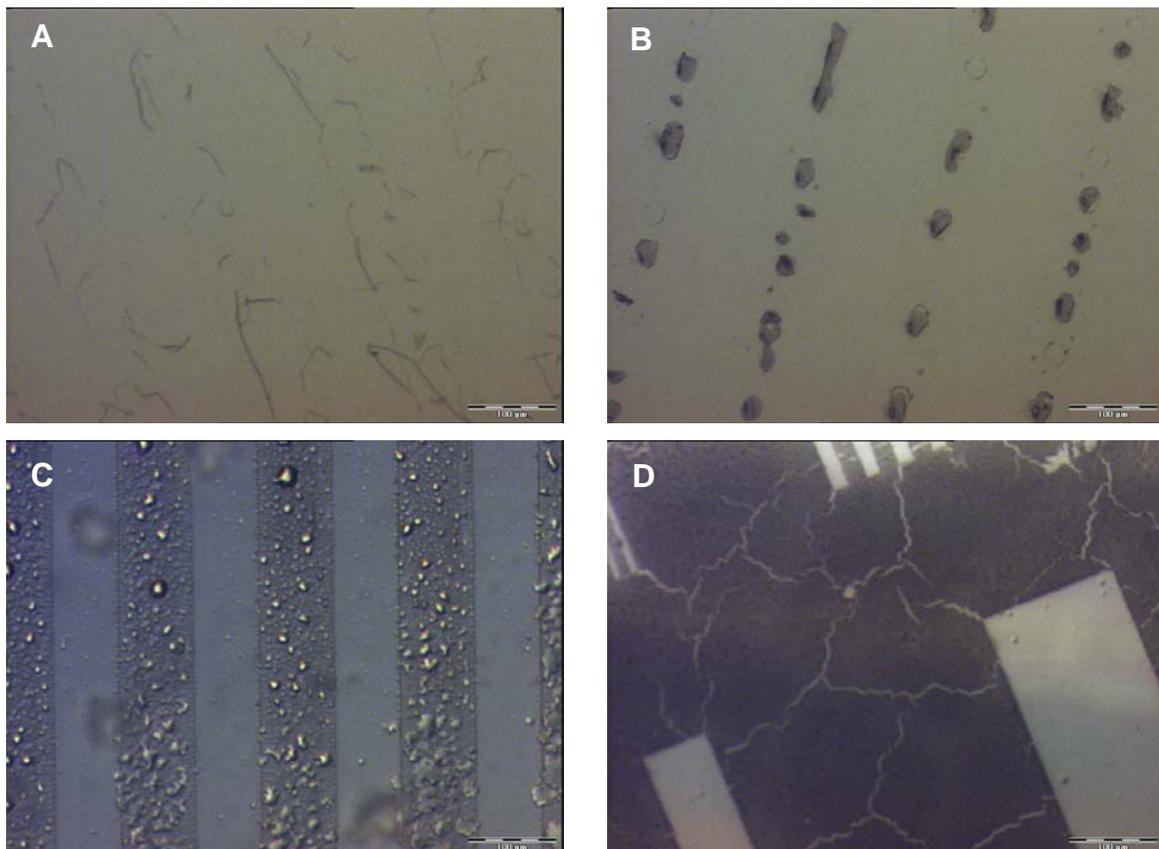


**Abbildung 134:** Foto einer mikrostrukturierten PMAA/Cobaltsulfid-Probe.

Nach kurzem Schwenken in Reinstwasser wurde die Probe für 20 min in eine 10 mM Natriumsulfidlösung getaucht, wobei eine sofortige Farbänderung eintrat. Die mikrostrukturierte PMAA/CoS-Probe wurde erneut in Reinstwasser gespült und an der Luft getrocknet. Zur Optimierung der Cobaltsulfidschicht wurde die Konzentration der Cobaltlösung verändert, die Zeit, in der die Gläschen in der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung waren, verlängert und das Herausnehmen der Gläschen aus der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung verändert.

#### 4.5.2.2 Einlegezeit der PMAA-Substrate in der Cobaltacetatlösung

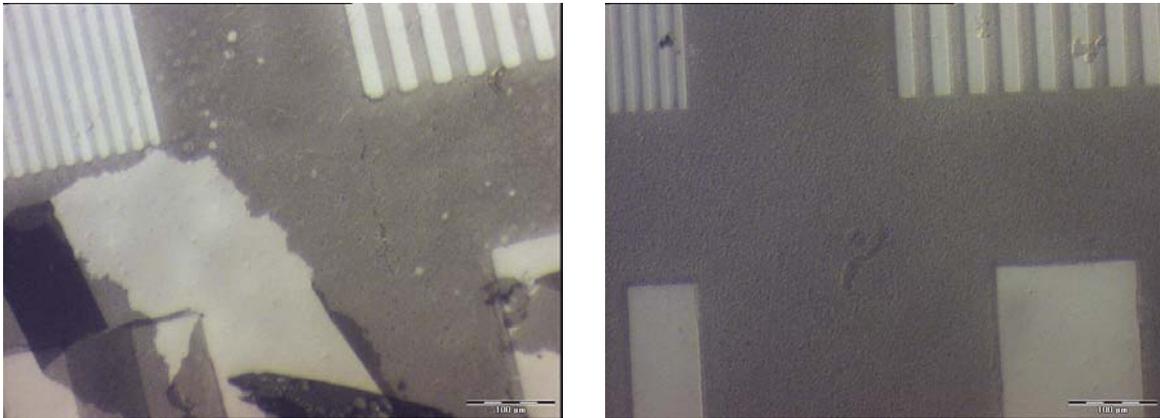
Die strukturierten Polymersubstrate wurden unter ständigem Rühren unterschiedlich lang (3.5 h, 6 h, 12 h und 15.5 h) in eine 10 mM  $\text{CoAc}_2$ -Lösung gelegt. Nach kurzem Reinigen mit Reinstwasser wurden die Proben für 20 min in eine 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung getaucht. Es entstand sofort eine dunkle Verfärbung des Polymerfilms (Abbildung 135).



**Abbildung 135:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA/Cobaltsulfidschichten nach A) 3.5 h B) 6 h C) 12 h D) 15.5 h Einlegen in einer 10 mM  $\text{CoAc}_2$ -Lösung und 20 min in einer 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung.

Eine gute und selektive Abscheidung des anorganischen Materials konnte bei 12 h und 15.5 h in der  $\text{CoAc}_2$ -Lösung und bei 20 min Einlegen in die  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung beobachtet werden.

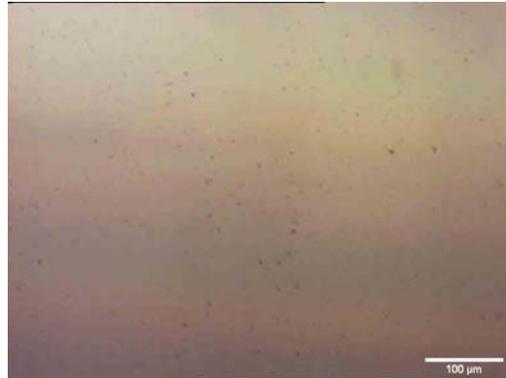
Auch hier konnte nach dem Herausziehen der Probe mittels einer Pinzette aus der Sulfidlösung ein Ablösen der Strukturen beobachtet werden (Abbildung 136, links). Der Herstellungsprozess konnte aber durch langsames Abziehen der Sulfidlösung mit einer Spritze verbessert werden (Abbildung 136, rechts). Während bei sehr vielen PMAA/CoS-Substraten, die aus der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung mit einer Pinzette herausgenommen wurden, das größte Musterkreuz der Struktur zerstört war, trat dies mit der Methode des Abziehens der Lösung kaum noch auf.



**Abbildung 136:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer strukturierten Cobaltsulfidschicht nach schnellem Herausnehmen der Probe aus der Sulfidlösung (links) und nach langsamem Abziehen der Sulfidlösung mittels einer Spritze (rechts).

#### 4.5.2.3 Niedrige $\text{CoAc}_2$ -Konzentration bei der Darstellung von PMAA/CoS

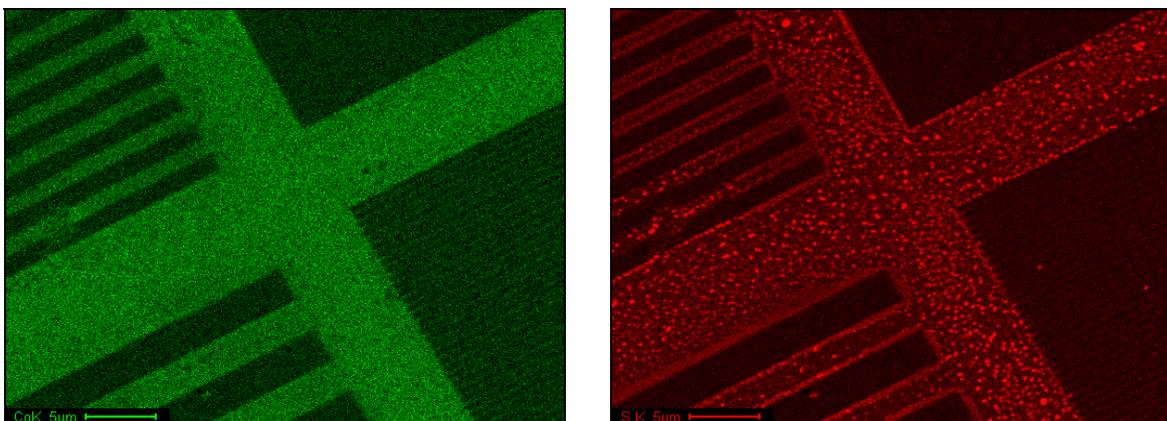
Zur Optimierung der Cobaltsulfidschicht wurde die Probe 14 h mit einer 5 mM  $\text{CoAc}_2$ -Lösung und 20 min mit einer 5 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung behandelt (Abbildung 137). Die polymerisierten Flächen verfärbten sich schwarz, was auf die Bildung von Cobaltsulfid hindeutet, jedoch ist die Struktur kaum erkennbar.



**Abbildung 137:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines strukturierten PMAA/Cobaltsulfid-Substrats, eingelegt für 14 h in eine 5 mM  $\text{Co}^{2+}$ - und für 20 min in eine 5 mM  $\text{S}^{2-}$ -Lösung.

#### 4.5.2.4 EDX-Untersuchung einer Cobaltsulfid/Polymerbürstenschicht

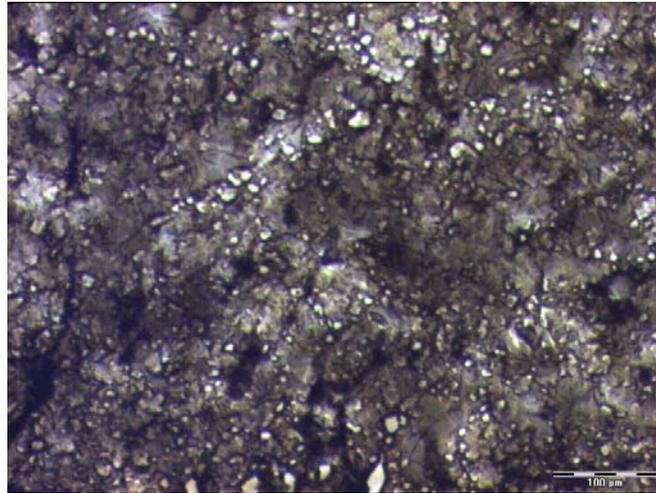
Auf der Polymerschicht der PMAA/CoS-Probe (15.5 h in  $\text{CoAc}_2$ -, 20 min in  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung) konnten mittels EDX-Messungen Cobalt und Schwefel im Verhältnis von 1:1.6 nachgewiesen werden. Es kann mit dieser Methode aber nicht eindeutig nachgewiesen werden, ob Cobaltsulfid als  $\text{CoS}$  oder  $\text{CoS}_2$  oder einer anderen Phase vorliegt. Die Abscheidung ist selektiv, da zwischen den Polymerstrukturen weder Cobalt noch Schwefel nachgewiesen werden konnten. Dieses wurde zusätzlich durch EDX-Elementverteilungs-Messungen bestätigt (Abbildung 138).



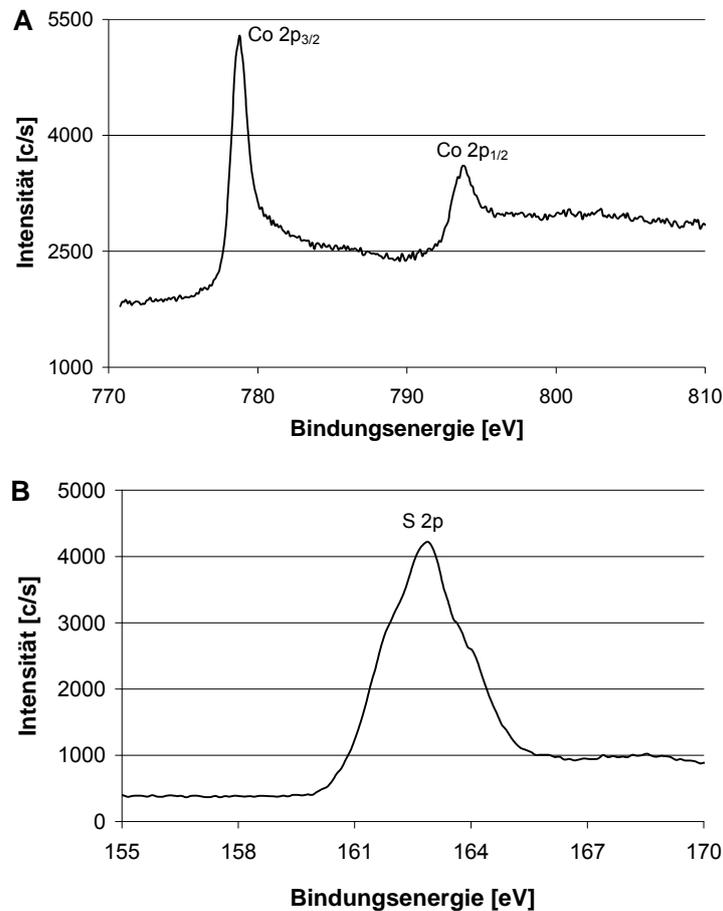
**Abbildung 138:** EDX-Mapping einer PMAA/Cobaltsulfid-Probe. Aufnahme der Schwefelionen (links, rot) und der Cobaltionen (rechts, grün).

#### 4.5.2.5 Unstrukturierte Cobaltsulfidsubstrate

Für XPS-Untersuchungen wurden unstrukturierte PMAA/Cobaltsulfid-Substrate durch sukzessives Einlegen in eine  $\text{CoAc}_2$ -Lösung (99.995%) (16.5 h) und 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung (20 min) hergestellt (Abbildung 139). Die Verwendung von hochreinem Cobaltacetat war bedingt durch den hohen Bleianteil in 'Cobaltacetat (reinst)'.



**Abbildung 139:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer unstrukturierten PMAA/Cobaltsulfidschicht.



**Abbildung 140:** XP-Detailspektren von Cobalt- (A) und Sulfid- (B) Ionen.

Die XP-Detailspektren der Cobalt- und Sulfidionen sind in Abbildung 140 dargestellt. Die Co 2p-Peaks befinden sich bei 778.8 und 793.8 eV entsprechend dem Co 2p<sub>3/2</sub> und Co 2p<sub>1/2</sub>. Der S 2p-Peak liegt bei 162.9 eV. Die Werte entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten für CoS.<sup>137,144</sup>

### 4.5.3 Kupfersulfid

Kupfersulfid (CuS) besitzt eine metallähnliche elektrische Leitfähigkeit und chemische Sensoreigenschaften.<sup>145</sup> CuS-Filme haben ideale Eigenschaften zur Absorption von Sonnenenergie. Sie sind im Infrarotbereich transparent, reflektieren schwach im sichtbaren und relativ stark im nahen Infrarotbereich. Darüber hinaus ist CuS bei  $< 1.6$  K ein Supraleiter<sup>146,147</sup> und hat in letzter Zeit als Kathodenmaterial in Lithiumakkus Anwendung gefunden.<sup>148</sup> Zhang et al. berichten von kristallinen Halbleiter-Metallsulfidnanodrähten (CuS, PbS und CdS).<sup>149</sup> Sowohl Janickis et al.<sup>150</sup> als auch Krylova et al.<sup>151</sup> untersuchten CuS-Filme auf Polyamidfilmen. Kunita et al. beschreiben die Synthese und Charakterisierung von Kupfersulfid beschichteten Polyethylen.<sup>152</sup> Narizzano et al.<sup>153</sup> berichten von der Darstellung von Kupfersulfid-Nanopartikeln in einer Polymermatrix aus amphiphilen Polythiophenen. Die Herstellung von Kupfersulfiddünnschichten auf Polyimidfolien für die solare Kontrollbeschichtung wurde von Cardoso et al. untersucht.<sup>154</sup>

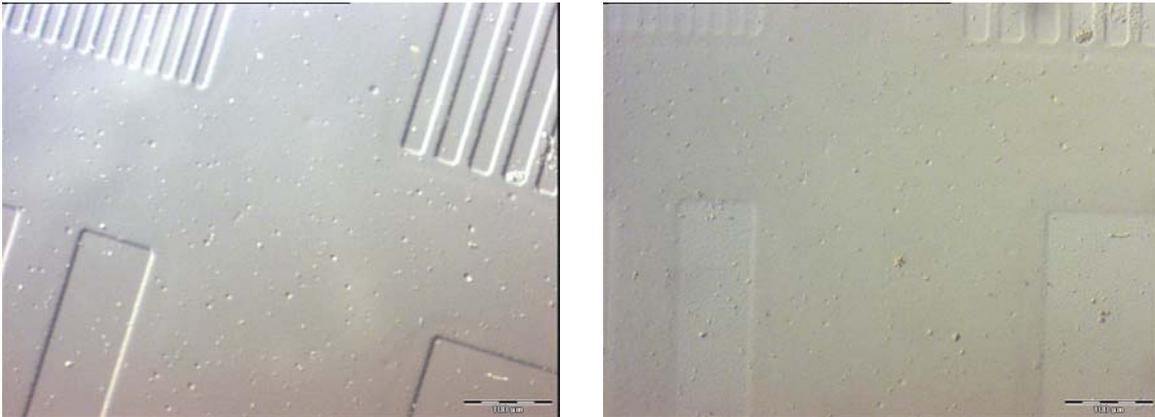
#### 4.5.3.1 Darstellung von Kupfersulfid in PMAA-Dünnschichten

Mikrostrukturierte Polymerbürsten auf Glassubstraten sollten durch 16-stündiges Einlegen in eine 10 mM CuAc<sub>2</sub>-Lösung, anschließendem Spülen mit Reinstwasser und fünfminütigem Behandeln mit 10 mM Na<sub>2</sub>S-Lösung dargestellt werden. Nach dem Trocknen an Luft war jedoch kaum noch eine Struktur der Polymerbürsten erkennbar. Deshalb wurde die Synthese unter verschiedenen Parametern getestet (Tabelle 12):

**Tabelle 12:** Übersicht der Versuche, mikrostrukturierte Polymerbürsten mit CuAc<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>S zu imprägnieren.

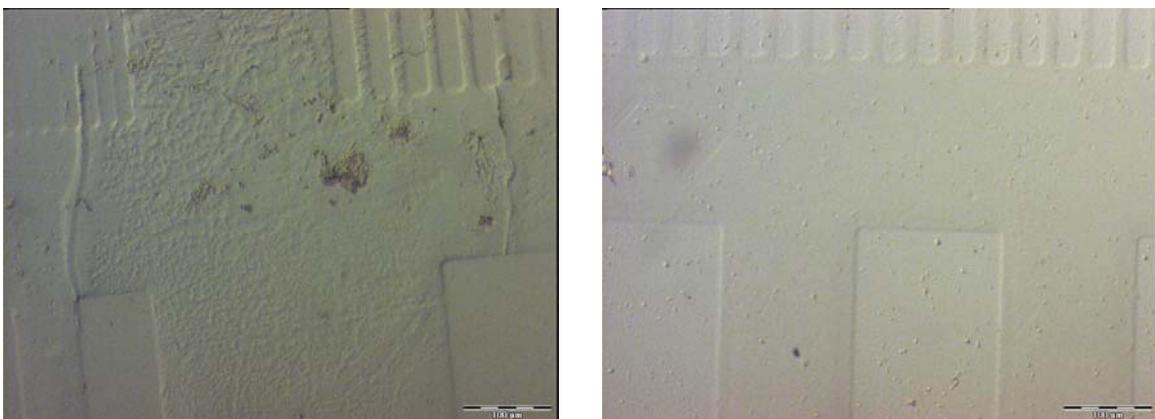
CuS-Ansatz	Cu <sup>2+</sup> -Konz. [mM]	Einlegezeit in Cu <sup>2+</sup> -Lsg. [h]	S <sup>2-</sup> -Konz. [mM]	Einlegezeit in S <sup>2-</sup> -Lsg. [h]	Ergebnis
1	10	16	10	5	–
2	10	15	10	5	gut
3	10	15	5	5	gut
4	10	12	5	2	gut
5	10	12	2	2	mäßig gut
6	10	15	10	2	nur leichte Verfärbung

Bei einer Verringerung der Einlegezeit auf 12 h in eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung und nur 2 min in einer  $\text{S}^{2-}$ -Lösung blieb die Polymerstruktur erhalten, und es konnte eine leichte Verfärbung der polymerisierten Flächen beobachtet werden (Abbildung 141). Im Vergleich zur lichtmikroskopischen Aufnahme vor der Mineralisation erscheint die Struktur jedoch nicht mehr allzu scharfkantig. Dies deutet auf ein erfolgreiches Abscheiden von Kupfersulfid hin, wobei sich die Polymerbürstenhöhe verringert hat.



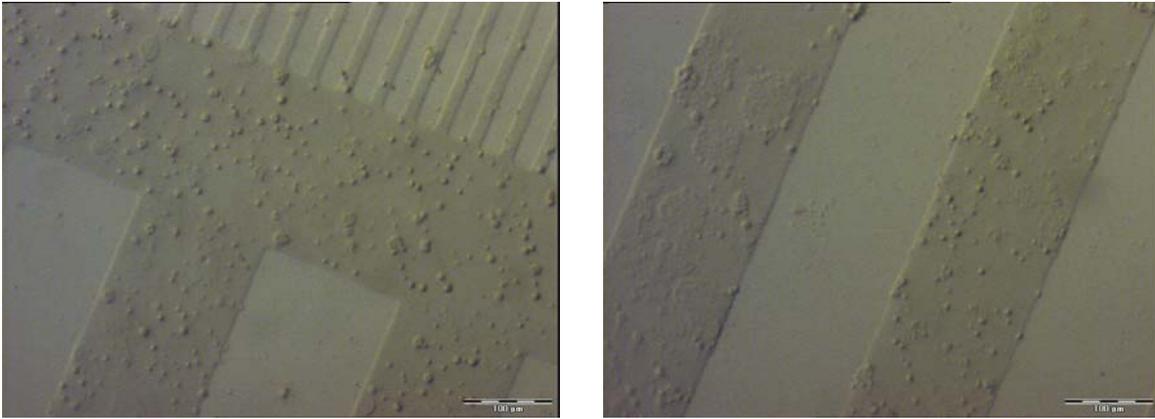
**Abbildung 141:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten Polymerbürste vor der Mineralisation (links), imprägniert mit CuS (12 h  $\text{CuAc}_2$ , 2 min  $\text{Na}_2\text{S}$ ) (rechts).

In weiteren Versuchen (Ansatz 3) wurde das polymerisierte Glassubstrat für 15 h in eine 10 mM  $\text{CuAc}_2$ -Lösung und nach dem Spülen für 5 min in eine 5 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gelegt. Auch hierbei ist die Struktur noch gut sichtbar (Abbildung 142). Ebenfalls zeigen die polymerisierten Flächen eine leichte Verfärbung, die auf gebildetes Kupfersulfid in den Polymerbürsten hindeutet.



**Abbildung 142:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten Polymerbürste, imprägniert mit CuS (15 h  $\text{CuAc}_2$ , 5 min  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Bei weiteren Experimenten unter identischen Parametern (15 h  $\text{CuAc}_2$ , 5 min  $\text{Na}_2\text{S}$ ) konnten oft bessere Ergebnisse erzielt werden. Abbildung 143 zeigt eine deutliche gelb-bräunliche Verfärbung der polymerisierten Oberfläche, während die nicht polymerisierten Stellen hell bleiben.



**Abbildung 143:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA/Kupfersulfid-Probe imprägniert mit  $\text{CuS}$  (15 h  $\text{CuAc}_2$ , 5 min  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

### 4.5.3.2 EDX-Untersuchungen von PMAA/Kupfersulfid-Dünnschichten

Die schon anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen vermutete selektive Abscheidung von Kupfer und Schwefel auf der Polymeroberfläche konnte durch EDX-Messungen bestätigt werden. Da das Atomverhältnis von Kupfer zu Schwefel bei verschiedenen Proben von etwa 6:1 bis 3:1 schwankt, kann die genaue Kupfersulfid-Modifikation nicht bestimmt werden. Hierfür wären zusätzliche Experimente wie XPS-Untersuchungen nötig. Fakt ist, dass sich dieses Ergebnis für alle Kupfersulfidabscheidungen unter diesen Parametern reproduzieren lässt.

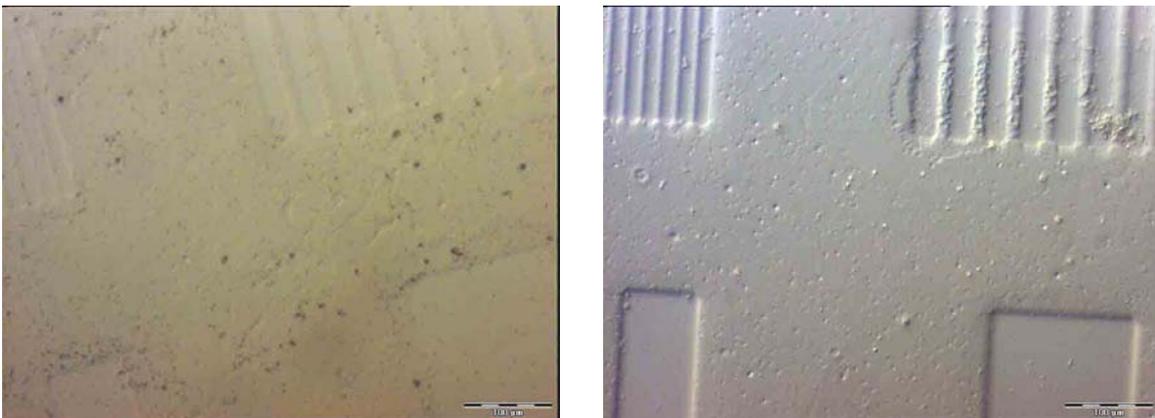
#### 4.5.4 Eisensulfid

Eisen bildet mit Schwefel verschiedene Verbindungen u. a. FeS (Pyrrhotin, Troilit, Mackinawit), FeS<sub>2</sub> (Pyrit), Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (das oberhalb von 20°C in FeS und S bzw. in FeS und FeS<sub>2</sub> zerfällt) und Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (Greigit). Bisher gibt es nur wenige Veröffentlichungen zur Darstellung von Eisensulfiden in Polymeren. Zhao et al. stellten FeS/Polyvinylpyrrolin-Verbindungen mithilfe von Thioharnstoff her.<sup>155</sup> Kyprianidou-Leodidou et al. beschreiben die Synthese von Eisensulfiden in Polyethylen zur Darstellung von Kompositmaterialien mit hohen Brechungsindices.<sup>156</sup>

##### 4.5.4.1 Darstellung von Eisensulfid in PMAA-Dünnschichten

Durch unterschiedlich langes Einlegen verschiedener Eisensalze mit unterschiedlicher Konzentration und anschließendem Behandeln mit Na<sub>2</sub>S-Lösung *in situ* sollte Eisensulfid in die PMAA-Schicht eingelagert werden.

Bei einer Einlegezeit von 16 h in einer 100 mM FeCl<sub>2</sub>-Lösung und anschließendem fünfminütigem Eintauchen in 10 mM Na<sub>2</sub>S-Lösung konnten die besten Beschichtungsergebnisse erzielt werden. Dabei kann eine leichte gelbliche Verfärbung der Polymerschicht festgestellt werden, die auf eine selektive Abscheidung von Eisensulfid deutet (Abbildung 144).



**Abbildung 144:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines mikrostrukturierten PMAA-Substrats mit Eisensulfidpartikeln (100 mM FeCl<sub>2</sub> für 16 h und anschließendem Eintauchen in 10 mM Na<sub>2</sub>S-Lösung für 5 min).

Bei einer Einwirkzeit von nur 12 h und einer Fällungszeit (Behandlung mit 10 mM Na<sub>2</sub>S-Lösung) von 2 min konnten ebenfalls sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Deutlich zu erkennen ist, dass die Abscheidung von Eisensulfid selektiv auf den

Bürsten erfolgt und die nicht polymerisierten Flächen weitgehend frei von anorganischen Ablagerungen sind. Eine deutliche Verfärbung ist nur auf dem Polymerfilm erkennbar (Abbildung 145).

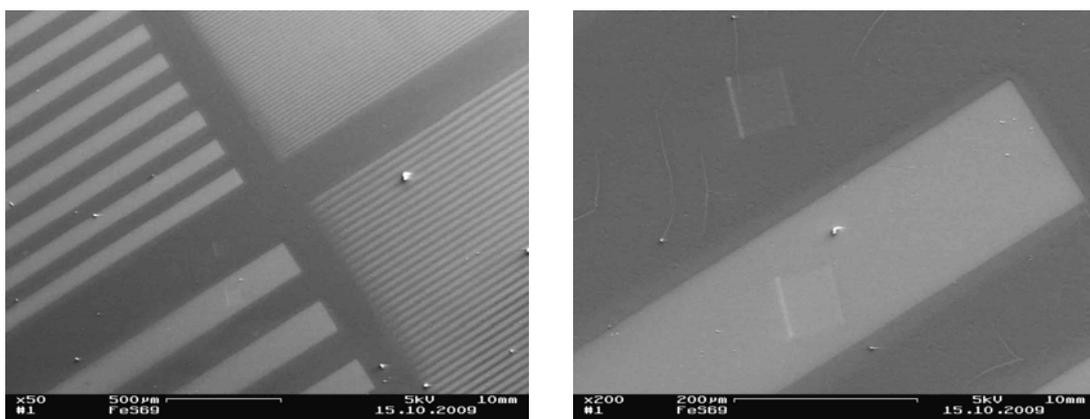


**Abbildung 145:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines mikrostrukturierten PMAA-Substrats mit Eisensulfidpartikeln (100 mM  $\text{FeCl}_2$  für 12 h und anschließendem Eintauchen in 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung für 2 min).

Bei Einwirkzeiten länger als 16 h konnte keine Abscheidung, jedoch das Ablösen der Bürsten beobachtet werden.

#### 4.5.4.2 REM-Untersuchung einer PMAA/Eisensulfid-Probe

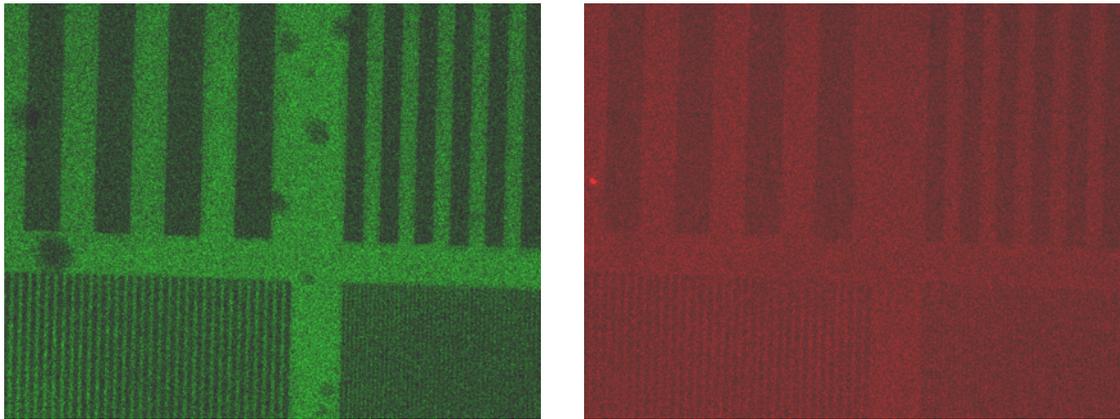
Der mit Eisensulfid imprägnierte dunkle Polymerfilm ist in den REM-Aufnahmen der Probe deutlich zu sehen (Abbildung 146). Auf dem rechten Bild ist ein vergrößerter Ausschnitt mit einem 160  $\mu\text{m}$  breiten Talstreifen dargestellt. Die zwei Quadrate, das eine auf dem Polymerfilm, das andere im Tal, stammen von den EDX-Messungen.



**Abbildung 146:** REM-Aufnahmen einer PMAA/Eisensulfid-Probe. Aufnahme eines Musterkreuzes (10, 20, 80 und 160  $\mu\text{m}$ ) (links), vergrößerte Aufnahme eines 160  $\mu\text{m}$  breiten Talstreifens (rechts).

#### 4.5.4.3 EDX-Untersuchung an einer PMAA/Eisensulfid-Probe

Die selektive Abscheidung von Eisen und Schwefel auf dem Polymerdünnfilm wurde mittels EDX-Mapping bestätigt (Abbildung 147). Sowohl die Eisenionen als auch die Schwefelionen sind größtenteils selektiv auf dem Polymerfilm gebunden. Dieses Ergebnis ist eindeutig, obwohl es nicht ganz so deutlich zu erkennen ist. Dies liegt wahrscheinlich am geringen Schwefelgehalt der Probe. Das Verhältnis von Eisen zu Schwefel ist etwa 6:1.



**Abbildung 147:** EDX-Mapping einer PMAA/Eisensulfid-Probe. Eisen-Verteilung (grün, links), Schwefel-Verteilung (rot, rechts).

### 4.5.5 Eisenoxid

Magnetische Nano- und Mikropartikel finden in einer Vielzahl von Bereichen Anwendung, vor allem in der Medizin und Pharmazie, <sup>157</sup> z. B. bei Wirkstoffabgabe, <sup>158</sup> Immunoassays, Hyperthermie-Diagnose, Kontraststeigerung in der Magnetresonanztomographie, <sup>157,159,160</sup> Enzym- und Proteinimmobilisierung und der Trennung, Reinigung oder Erkennung von biofunktionalen Einheiten (z. B. Proteine, DNA, Zellen, Viren und Bakterien). <sup>161,162</sup> Wegen seiner relativ einfachen Synthese, der geringen Toxizität und der hohen Sättigungsmagnetisierung findet  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auch als magnetisches Material für biomedizinische Applikationen Anwendung. <sup>163</sup> Einen ausführlichen Review veröffentlichten Lu et al. <sup>164</sup>

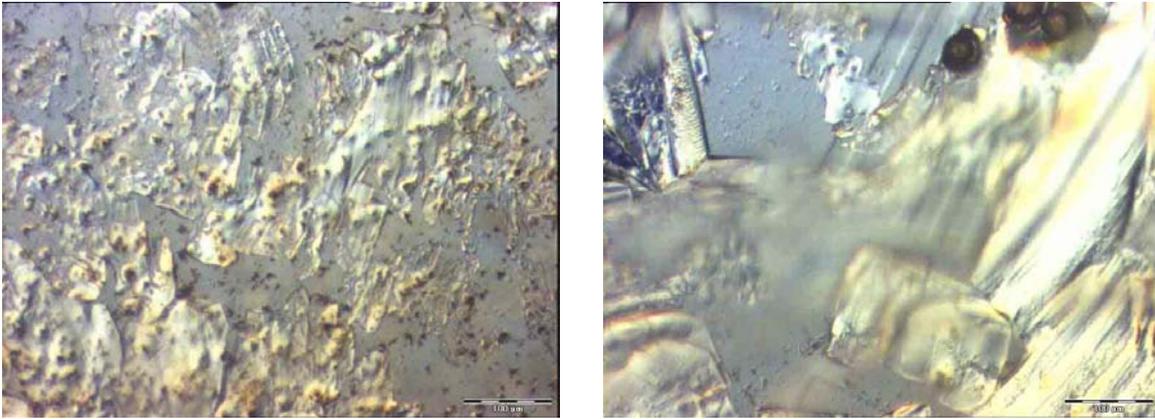
Magnetische Partikel wurden aber auch in Polymere eingelagert. So berichten Ziolo et al. von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Polymer-Nanokompositmaterial (ionenaustauschendes Harz) mit bedeutenden optischen Eigenschaften im sichtbaren Bereich, <sup>59</sup> Zhang et al. von einer Ein-Schritt-Synthese neuer Polypyrrol/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kompositnanoröhren <sup>165</sup> und Sohn et al. von der Darstellung magnetischer Filme mittels Nanocluster in Blockcopolymeren. <sup>60,166</sup> Yu et al. zeigten, dass durch Oberflächenmodifikation mittels PMAA-Polymerbeschichtung die Eigenschaften der Nanopartikel bedeutend geändert werden können. <sup>167</sup> Huang et al. beschrieben die Herstellung magnetischer Polymermikrosphären und die Immobilisierung von Proteinen. <sup>168</sup> Choi et al. berichteten von der Bildung magnetischer Nanopartikel in polyelektrolytischen Bürsten und ihren ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften durch dicht geladene Partikel in Polymerfilmen. <sup>169</sup>

#### 4.5.5.1 Darstellung von Eisenoxid in PMAA-Dünnschichten

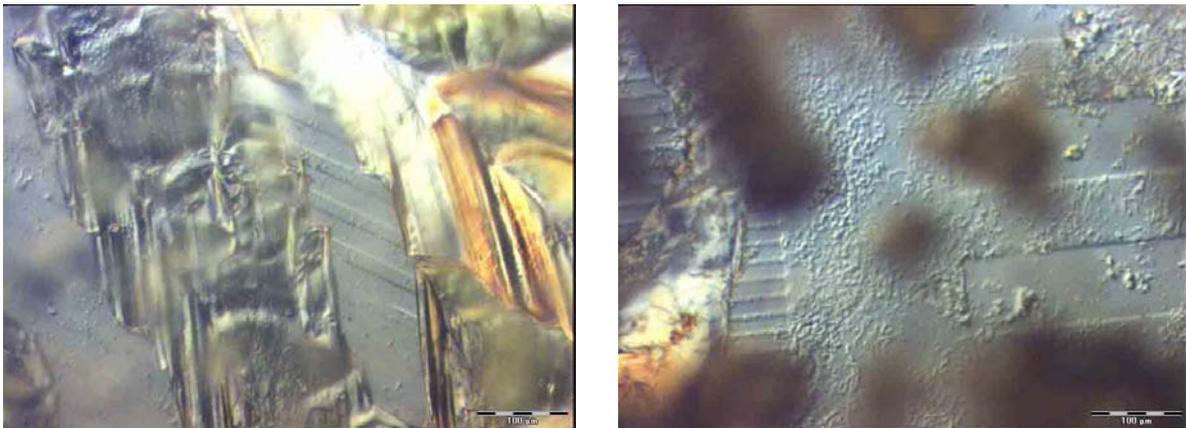
Die Abscheidung von Eisenoxid in einer bestimmten Modifikation ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ :  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in die Polymerbürsten ist kompliziert. Die bisher erzielten Ergebnisse sind deshalb auch noch nicht zufriedenstellend. Mit verschiedenen konzentrierten Mischlösungen aus Eisen(II)sulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) und Eisen(III)sulfat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) sollten Eisenoxidpartikel selektiv in die Bürsten eingelagert werden. <sup>169</sup> Bei den meisten Proben kam es entweder zu einer völligen Überladung der Oberfläche ohne irgendeine Selektivität, oder es kam zu keinerlei Ablagerung.

Beim Einlegen des polymerisierten Glassubstrates für 15 h in eine Mischlösung aus 2.46 mmol  $\text{FeCl}_3$ - und einer 166.6 mmol  $\text{FeCl}_2$ -Lösung <sup>170</sup> wurde eine dicke Abschei-

ungsschicht eines anorganischen Materials gebildet (Abbildung 148). In Folge dessen wurde für den folgenden Versuch die Konzentration halbiert (1.23 mmol  $\text{FeCl}_3$ , 83.3 mmol  $\text{FeCl}_2$ ). Die Abscheidungen waren jedoch auch hierbei dick und unselektiv (Abbildung 149).



**Abbildung 148:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe imprägniert mit 2.46 mmol  $\text{FeCl}_3$ - und 166.6 mmol  $\text{FeCl}_2$ -Lösung für 15 h.

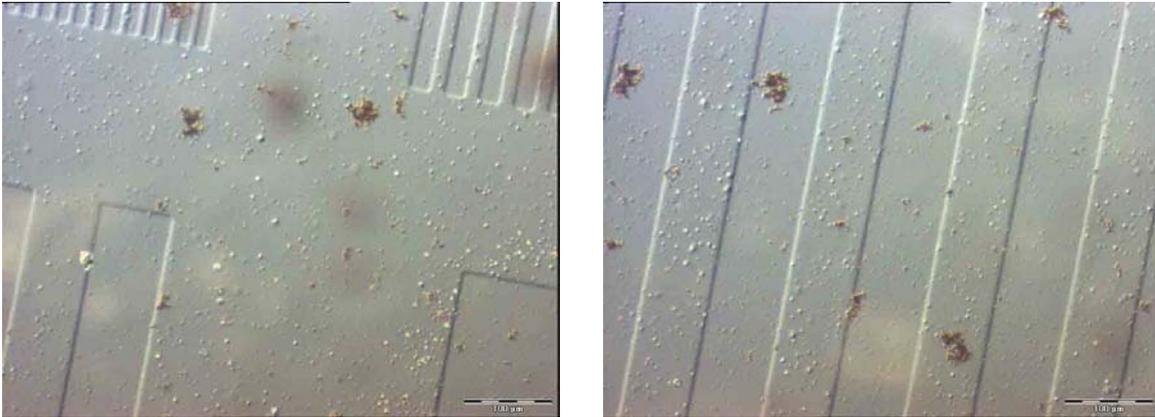


**Abbildung 149:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe imprägniert mit 1.23 mmol  $\text{FeCl}_3$ - und 83.3 mmol  $\text{FeCl}_2$ -Lösung für 15 h.

Für weitere Experimente wurden andere Metallsalze gewählt. In einem ersten Versuch wurde das polymerisierte Substrat für 12 h in eine Mischlösung aus 10 mM  $\text{FeSO}_4$  und 10 mM  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  gelegt. Nach dem Trocknen konnte eine Partikelbildung in den Tälern und auf dem Polymerfilm selbst beobachtet werden (Abbildung 150). Außerdem sind einige braune Cluster zu erkennen, die auf eine Anhäufung von Eisenoxidpartikeln hindeuten.

Akzeptable Ergebnisse wurden durch Einlegen des Substrates für 12 Stunden in einer 1:1-Mischung aus  $1.9 \times 10^{-5}$  mol  $\text{FeSO}_4$ - und  $2.1 \times 10^{-5}$  mol  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -

Lösung<sup>169</sup> erzielt (Abbildung 151). Der Polymerfilm hat sich im Vergleich zum unbehandelten Substrat (A) leicht gelblich verfärbt (B, C), was auf eine erfolgreiche Einlagerung hindeutet, allerdings wurden auch feine Partikel zwischen den Polymerstrukturen gebildet.



**Abbildung 150:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe imprägniert mit 10 mM  $\text{FeSO}_4^-$  und 10 mM  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung für 12 h.



**Abbildung 151:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines mikrostrukturierten PMAA-Substrats vor (A) und nach Einlagerung mit Eisenoxidpartikeln (B, C; Bedingungen:  $1.9 \times 10^{-5}$  M  $\text{FeSO}_4^-$  und  $2.1 \times 10^{-5}$  M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung für 12 h).

Die Ergebnisse unter den oben genannten Bedingungen konnten leider nicht reproduziert werden. Abbildung 152 zeigt einen Überblick über Proben, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden. Es zeigen sich mehrere Cluster unterschiedlicher Größe, sowohl auf der Polymerschicht als auch in den Tälern.



**Abbildung 152:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Substrate zur Herstellung von PMAA/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Substraten (Bedingungen:  $1.9 \times 10^{-5}$  M  $\text{FeSO}_4$ - und  $2.1 \times 10^{-5}$  M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (Verhältnis 1:1) für 12 h).

### 4.5.5.2 EDX-Untersuchung an einer PMAA/Eisenoxid-Probe

Die selektive Ablagerung eines eisenhaltigen Materials wurde mittels EDX-Untersuchungen bewiesen (siehe Anhang). Da das Glassubstrat zu einem großen Anteil aus Sauerstoff besteht, konnte der Sauerstoffanteil des Eisenoxids nicht auf der Substratoberfläche nachgewiesen werden.

### 4.5.6 Zinnsulfid

Lange Zeit beschränkten sich Dünnschichtuntersuchungen der IV-VI Zinnverbindungen auf Zinnoxid ( $\text{SnO}$ ),<sup>171,172</sup> da sie transparent und äußerst leitfähig sind. Sie sind daher sehr nützlich bei der Herstellung optoelektronischer Schaltungen<sup>173</sup> und Gassensoren.<sup>174</sup> In letzter Zeit wurde aber auch das Potential von Zinnsulfid entdeckt.

Zinn bildet eine Vielzahl an Sulfiden, z. B.  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Sn}_4\text{S}_5$  und zahlreiche Polysulfidanionen.<sup>175</sup> Eins der wichtigsten Zinnsulfide ist Zinnmonosulfid.  $\text{SnS}$  ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.3 eV,<sup>176,177</sup> die zwischen der von Silizium (1.12 eV) und Galliumarsenid (1.43 eV) liegt. Dünne Zinnmonosulfidfilme werden in holografischen Aufzeichnungsträgern, als Teil von Sonnenkollektoren<sup>177</sup> und als photovoltaisches Material mit hohem Umwandlungswirkungsgrad<sup>178,179</sup> verwendet.<sup>180</sup>

Des Weiteren haben sie Potential für Heizspiegel in Solarkontrollbeschichtungen.

Ristov et al. beschrieben die Darstellung von Zinnsulfidfilmen mittels einer Eintauchmethode. Dabei werden die Glassubstrate abwechselnd in Natriumsulfid und  $\text{SnCl}_2$  eingelegt.<sup>181</sup>

Bisher gibt es relativ wenige Veröffentlichungen in Bezug auf die Einlagerung von Zinnsulfid in eine Polymermatrix. Wang et al. berichteten von enormen Leistungsverbesserungen von Solarzellen durch Zusatz von  $\text{SnS}$ -Nanopartikel im Polymerfilm.<sup>182</sup>

#### 4.5.6.1 Darstellung von Zinnsulfid in PMAA-Dünnschichten

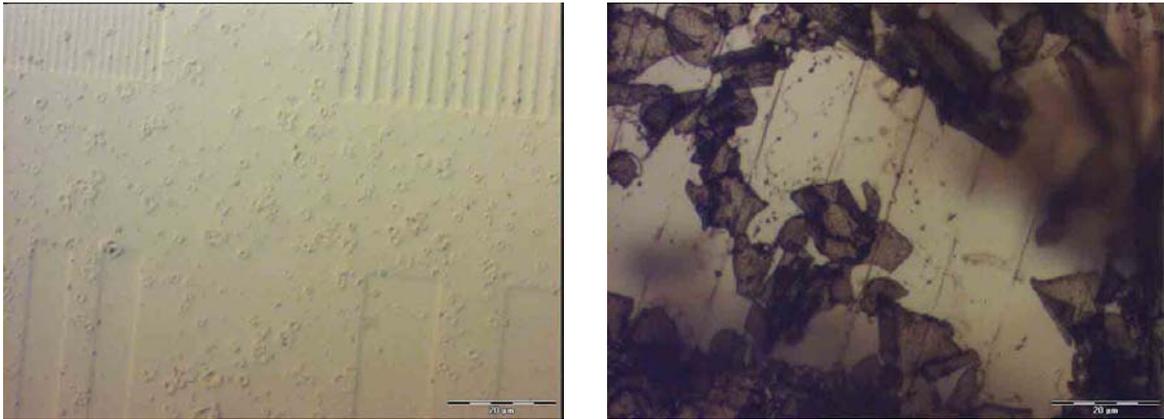
In ersten Versuchen zur Abscheidung von Zinnsulfid in PMAA-Dünnschichten wurden die polymerisierten Substrate 16 h in eine 10 mM  $\text{SnCl}_4$ - bzw. 100 mM  $\text{SnCl}_4$ -Lösung gelegt. Anschließend wurden sie mit Reinstwasser gespült, dann für 10 min in eine 10 mM Sulfidlösung gelegt und wieder mit Wasser gereinigt. Lichtmikroskopisch konnte keine Farbänderung oder sonstige Veränderungen beobachtet werden (Abbildung 153).

Die Verwendung von 10 mM  $\text{SnCl}_2$ - anstelle von 10 mM  $\text{SnCl}_4$ -Lösung unter ansonst identischen Reaktionsbedingungen zeigte keine Verbesserung.

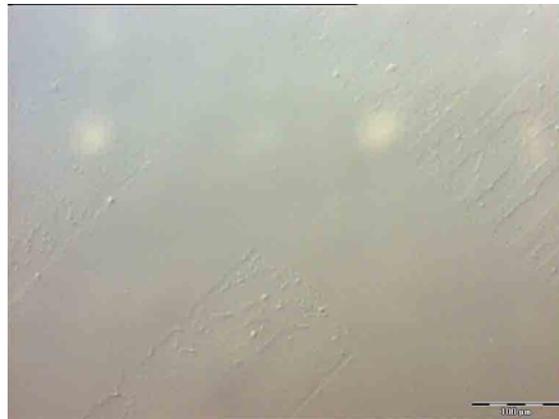
Dagegen zeigte sich nach dem Einlegen des Substrates für 16 h in eine 100 mM  $\text{SnCl}_2$ -Lösung mit anschließender fünfminütiger Behandlung in 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung eine deutliche Farbänderung (Abbildung 153, rechts).

Die Abscheidung des anorganischen Materials war jedoch unselektiv. Außerdem haben sich einzelne Teile der mit Zinnsulfid beschichteten Polymerschicht vom Glas-

substrat abgelöst und dann wieder willkürlich auf der Probe abgesetzt. Deshalb wurde die  $\text{SnCl}_2$ -Konzentration wieder auf 10 mM reduziert. Nach Einlegen eines polymerisierten Substrates für 15 h und Spülen in Reinstwasser wurde das Substrat für 10 min in eine 5 mM Sulfidlösung gelegt. Es konnte jedoch keine Abscheidung von Zinnsulfid beobachtet werden (Abbildung 154). Die Struktur war nach dem Einlegen nur noch leicht sichtbar.

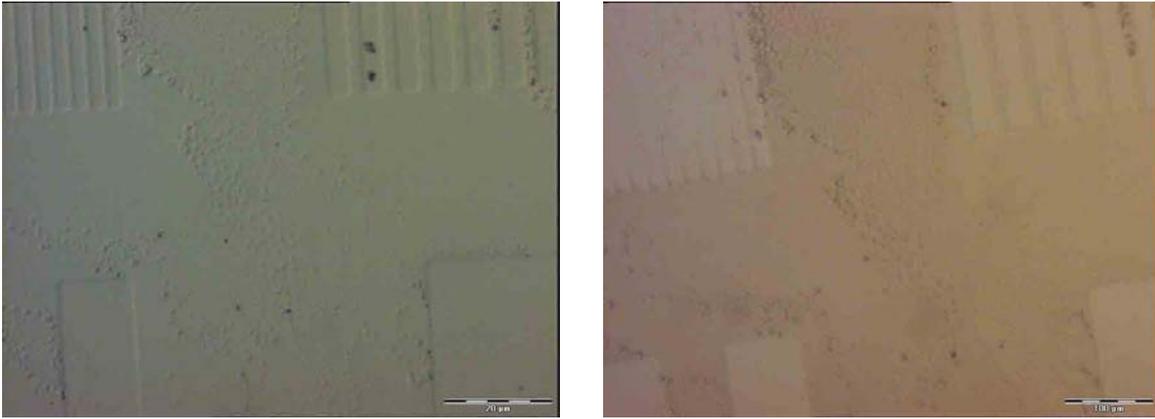


**Abbildung 153:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Bürste, eingelegt in 10 mM  $\text{SnCl}_4$ - (links) und 100 mM  $\text{SnCl}_2$ -Lösung (rechts) für 16 h und in eine 10 mM bzw. 5 mM Sulfidlösung für 10 min.



**Abbildung 154:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer mikrostrukturierten PMAA-Bürste nach Einlegen in eine 10 mM  $\text{SnCl}_2$ - und eine 5 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung.

In einem weiteren Experiment wurde ein polymerisiertes Substrat in eine 10 mM  $\text{SnCl}_2$ -Lösung und anschließend für 10 min in eine 2 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gelegt. Die Verfärbung der Polymeroberfläche deutet auf eine Abscheidung von anorganischem Material hin (Abbildung 155).



**Abbildung 155:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Bürste vor (links) und nach Einlegen in eine 10 mM  $\text{SnCl}_2$ - und eine 2 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung (rechts).

### 4.5.6.2 EDX-Untersuchung an PMAA/Zinnsulfid-Dünnschichten

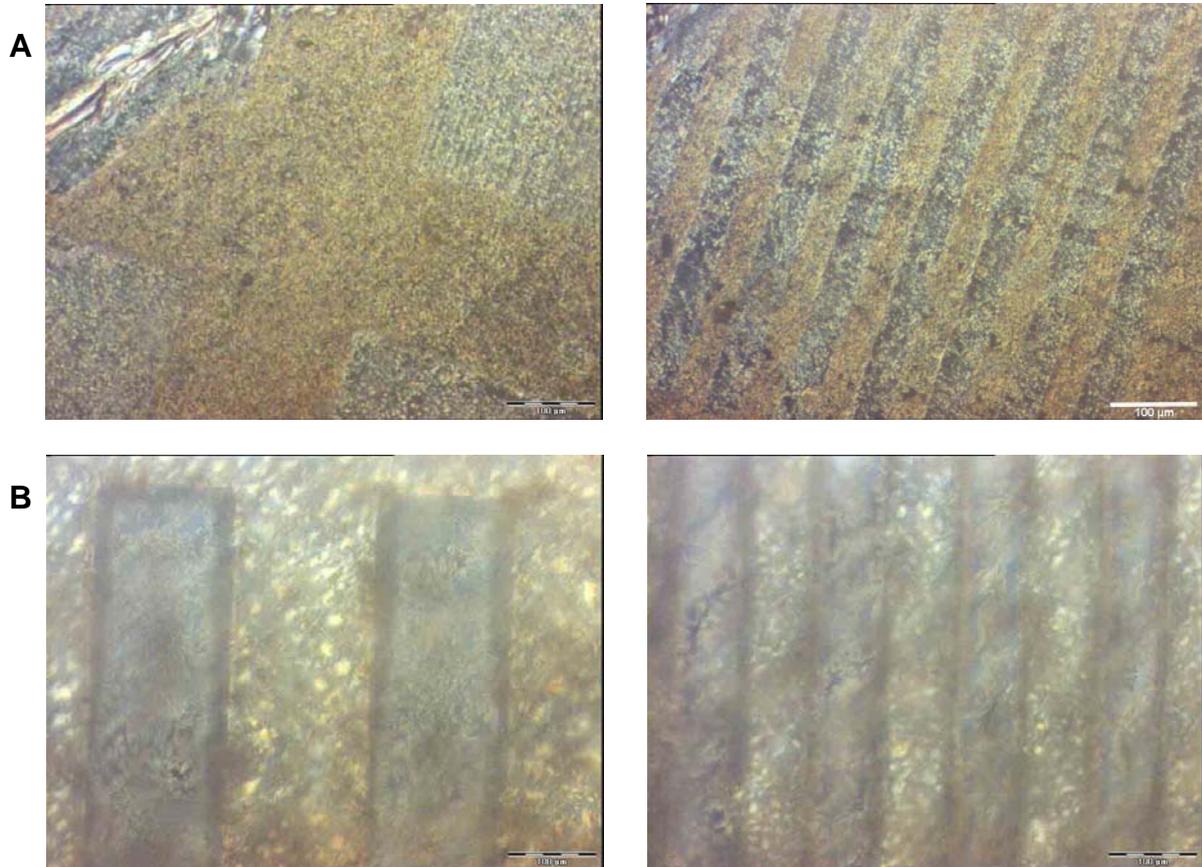
Die Abscheidung des anorganischen Materials erfolgte selektiv. Zwischen den Polymerstrukturen konnten mittels EDX weder Zinn noch Schwefel nachgewiesen werden, dagegen sind auf der Polymeroberfläche sowohl Zinn als auch Schwefel vorhanden. Das Verhältnis von Sn zu S beträgt ca. 6:1. Der hohe Zinngehalt gegenüber dem Schwefelgehalt kann daran liegen, dass die Einlegezeit in der Sulfidlösung viel geringer war und deshalb die Sulfidionen nicht den ganzen Polymerdünnschicht durchdrungen haben.

### 4.5.6.3 Darstellung von Zinnsulfid mit *in situ* hergestelltem Schwefelwasserstoff

Die Eintauchmethode war nicht immer reproduzierbar. Daher wurde ein anderes Verfahren entwickelt, bei dem die im Polymer eingelagerten Zinnionen mit *in situ* hergestelltem Schwefelwasserstoff (aus  $\text{Na}_2\text{S}$  und Schwefelsäure) reagierten. Das polymerisierte Substrat wurde weiterhin für 15 h in eine 10 mM  $\text{SnCl}_2$ -Lösung eingelegt. Nach kurzem Abspülen mit Wasser wurde das Glassubstrat in Reinstwasser in eine abgeschlossene Kammer gelegt, die anschließend mit  $\text{H}_2\text{S}$  geflutet wurde. Ein anderes mikrostrukturiertes PMAA-Substrat wurde direkt an Luft dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas ausgesetzt.

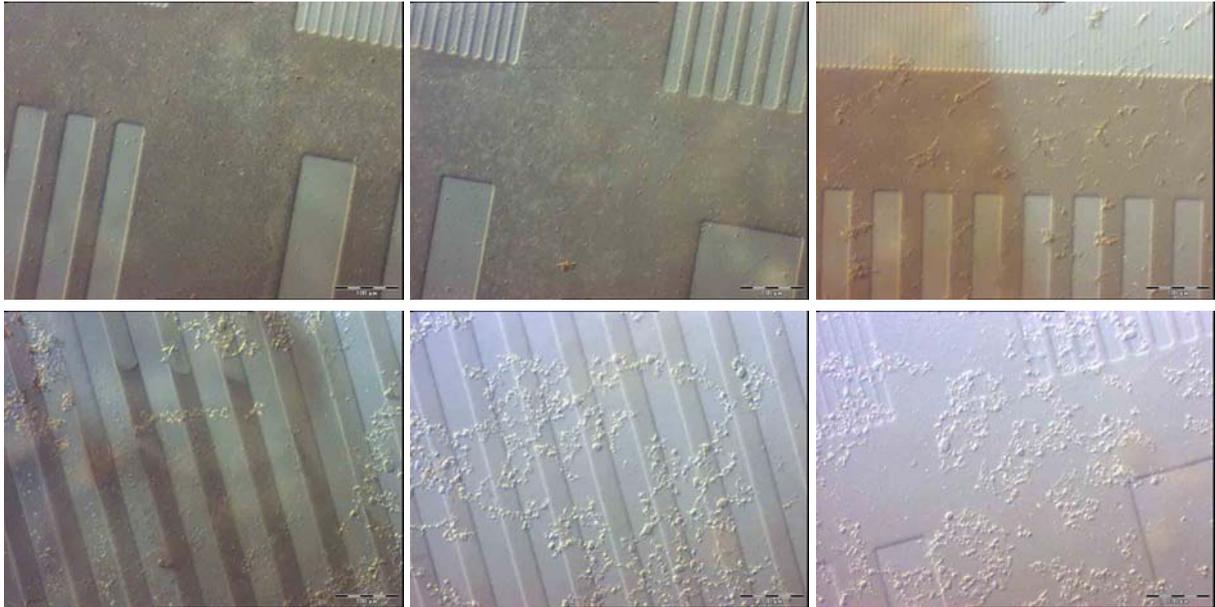
Es zeigte sich, dass eine  $\text{H}_2\text{S}$ -Einwirkzeit von 6 h auf das mit Reinstwasser umspülte Substrat zu lang war (Abbildung 156 A). Die Polymerschicht ist dick beschichtet, nahezu völlig mit anorganischem Zinnsulfid überladen. Des Weiteren wurde eine selektive Farbänderung des Polymers von farblos nach braun beobachtet.

Die Abscheidung von Zinnsulfid mit  $\text{H}_2\text{S}$  an Luft führt zu einer unselektiven Beschichtung. Es sind deutlich Partikel auch zwischen den Polymerstrukturen zu erkennen (Abbildung 156 B).



**Abbildung 156:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines mit Zinnsulfid beschichteten Polymerbürstensubstrats nach 6 h Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Reinstwasser (A) und mit  $\text{H}_2\text{S}$  an Luft (B).

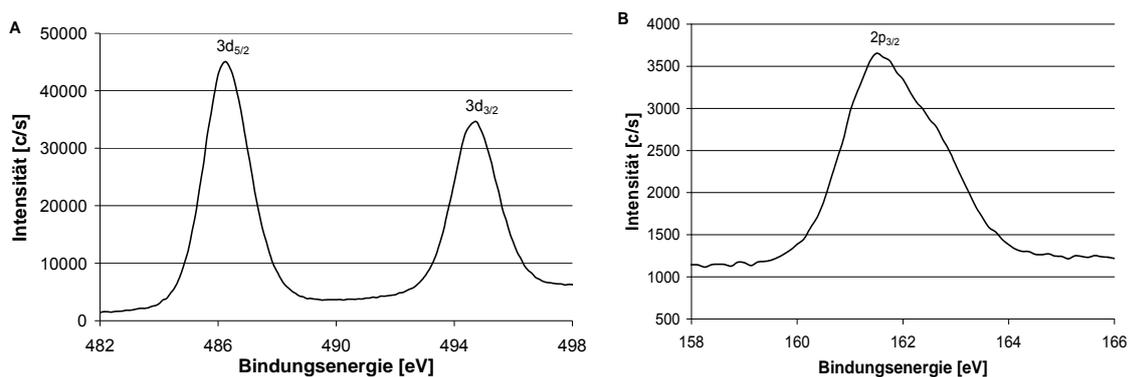
Weitere Experimente zeigten, dass Proben, die dem Schwefelwasserstoff direkt ausgesetzt waren, schlechter Zinnsulfid bildeten als solche, die sich in Reinstwasser befanden, da sich der Schwefelwasserstoff dabei zuerst in Wasser löste und dann langsam in die Polymermatrix wandern musste. Abbildung 157 zeigt den Vergleich zwischen einer Probe, die direkt dem Gas ausgesetzt ist, und einer, die indirekt durch das Reinstwasser 20 min dem  $\text{H}_2\text{S}$  ausgesetzt ist.



**Abbildung 157:** Vergleich lichtmikroskopischer Aufnahmen von mikrostrukturierten PMAA/Zinnsulfid-Proben. Aufnahme eines in  $\text{SnCl}_2$ -Lösung eingelegten Polymersubstrats nach 20 min  $\text{H}_2\text{S}$ -Einwirkzeit in Reinstwasser (oben) und dem Gas direkt ausgesetzt (unten).

#### 4.5.6.4 XPS-Untersuchung an einer PMAA/Zinnsulfid-Probe

XPS-Untersuchungen beweisen, dass es sich bei der Ablagerung (der  $\text{H}_2\text{S}$  in Wasser eingelegten Probe) um Zinnsulfid handelt. Die Bindungsenergien der Zinn-Peaks befinden sich bei 487.1 eV ( $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ) und 495.5 eV ( $\text{Sn } 3d_{3/2}$ ). Die Bindungsenergie bei 161.9 eV ist charakteristisch für  $\text{S } 2p_{3/2}$  (Abbildung 158). Die Werte stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.<sup>183</sup>



**Abbildung 158:** XP-Detailspektrum von Sn (A) und S (B).

## 4.5.7 Titandioxid

Nanokristallines Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ist infolge seiner weit verbreiteten Anwendungen in der Fotokatalyse,<sup>184</sup> Solarenergieumwandlung,<sup>185</sup> Sensoren<sup>186</sup> und mesoporösen Membranen eins der meist untersuchten Oxide.<sup>187</sup> Diese Kristalle stellen auch ein vielversprechendes Material bei Anwendungen in hybridischen organisch-anorganischen photovoltaischen Bauelementen dar. Beispielsweise berichteten van Hal et al. von einem Herstellungsweg für organisch-anorganische Solarzellen, in denen ein Netzwerk aus  $\text{TiO}_2$  innerhalb eines dünnen konjugierten Polymerfilms geschaffen wurde.<sup>188</sup> Weitere Experimente mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln oder Nanodrähten wurden in Anwesenheit von: Poly(3-hexylthiophen),<sup>189,190</sup> Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl],<sup>191</sup> Poly(methylmethacrylat)-<sup>192</sup> bzw. einem PMMA-Copolymer<sup>193</sup> und Poly(2,2-bis(4-glycidyoxyphenyl)-propan) durchgeführt.<sup>194</sup> In diesen Versuchen wurden die Nanopartikel bzw. Nanodrähte vor der Einlagerung ins Polymer synthetisiert.

### 4.5.7.1 Wahl des Lösemittels für Tetraisopropylorthotitanat

Für die Versuche mussten AZO-Substrate verwendet werden, da diese im Gegensatz zu den bisher verwendeten Glassubstraten (Deckgläser) kein Titan enthalten (Abbildung 159). Das EDX-Spektrum bestätigt dies: An den farbig markierten Positionen im Energiespektrum müssten andernfalls Titan-Peaks vorhanden sein.

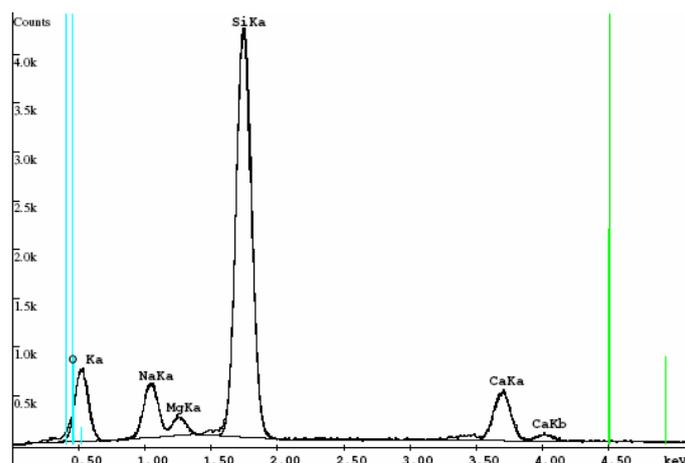
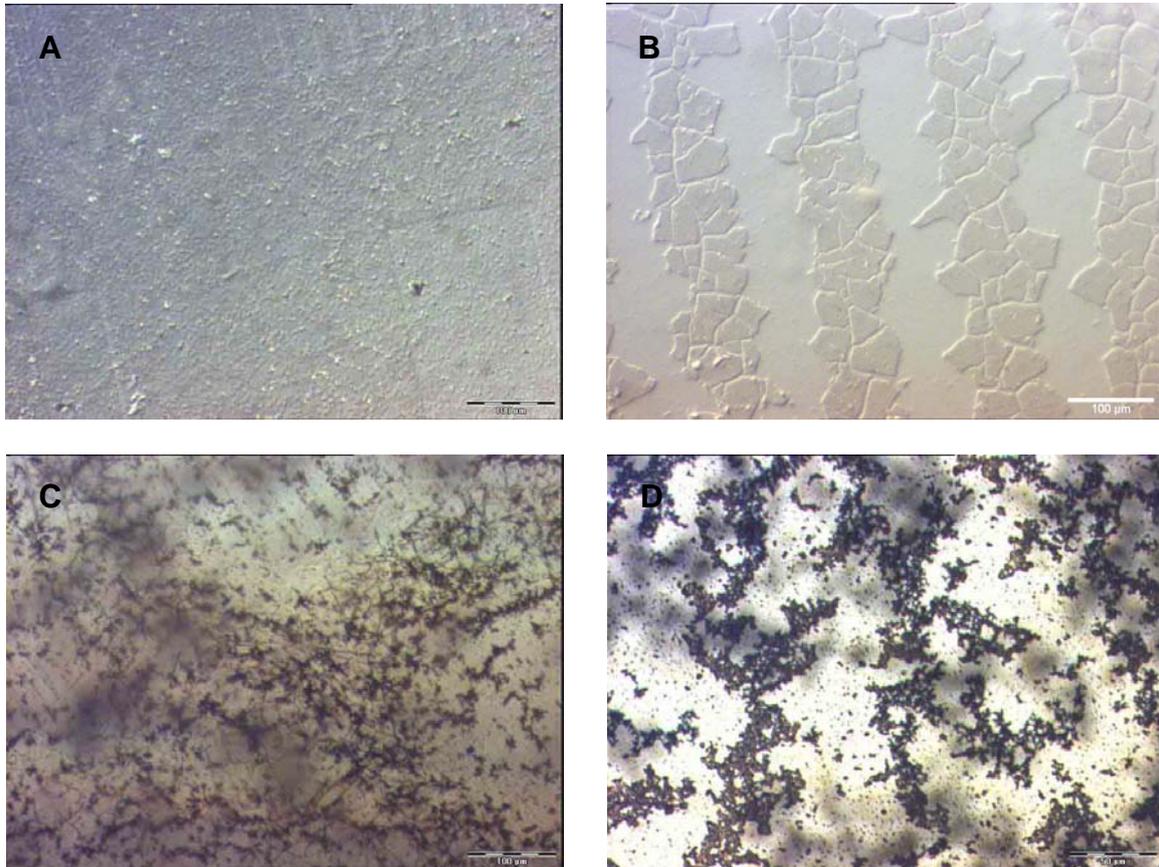


Abbildung 159: EDX-Spektrum eines AZO-Substrats.

Für die Imprägnierung der Polymerbürsten mit Titan wurde TiP gewählt. Wasser ist als Lösemittel für die Imprägnierung mit Tetraisopropylorthotitanat (TiP) ungeeignet,

da TiP sofort zu  $\text{TiO}_2$  hydrolysiert. In ersten Versuchen wurden die mikrostrukturierten AZO-Substrate für 30 min in einer 34 mM TiP-Lösung (120 mg, 422  $\mu\text{mol}$  in 12.5 ml) jeweils in Methanol, Ethanol, Isopropanol bzw. n-Butanol eingelegt. Nach dem Herausnehmen der Substrate aus den verschiedenen Lösemitteln wurden sie in Reinstwasser geschwenkt und anschließend an Luft getrocknet.



**Abbildung 160:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben, eingelegt in TiP/MeOH (A), TiP/EtOH (B), TiP/Isopropanol (C), TiP/BuOH (D) jeweils 34 mM.

Die lichtmikroskopische Aufnahme einer mikrostrukturierten PMAA-Probe, behandelt mit 34 mM TiP/MeOH (Abbildung 160 A) zeigt, dass sich Partikel sowohl auf der Polymerschicht als auch in den Tälern angelagert haben. Bei einer Behandlung mit 34 mM ethanolischer TiP-Lösung sind die Strukturen durch die Ablagerung gut sichtbar, jedoch sind die einst scharfen Kanten zu ungleichmäßigen Begrenzungen geworden (Abbildung 160 B). Trotz großer Clusterbildung über der gesamten Probenoberfläche bei dem Lösungsmittel Isopropanol sind bei genauerem Hinsehen unter diesen Clustern noch die Streifenstrukturen zu erkennen (Abbildung 160 C). In Abbildung 160 D hingegen (Lösungsmittel: Butanol) ist außer den dunklen Partikel-

clustern keine Struktur mehr sichtbar. Daher wurde, für die weiteren Experimente, TiO<sub>2</sub>-imprägnierte Polymerfilme herzustellen, Ethanol als Lösemittel verwendet.

#### 4.5.7.2 Herstellung von PMAA/TiO<sub>2</sub>-Substraten durch Variation des pH-Wertes

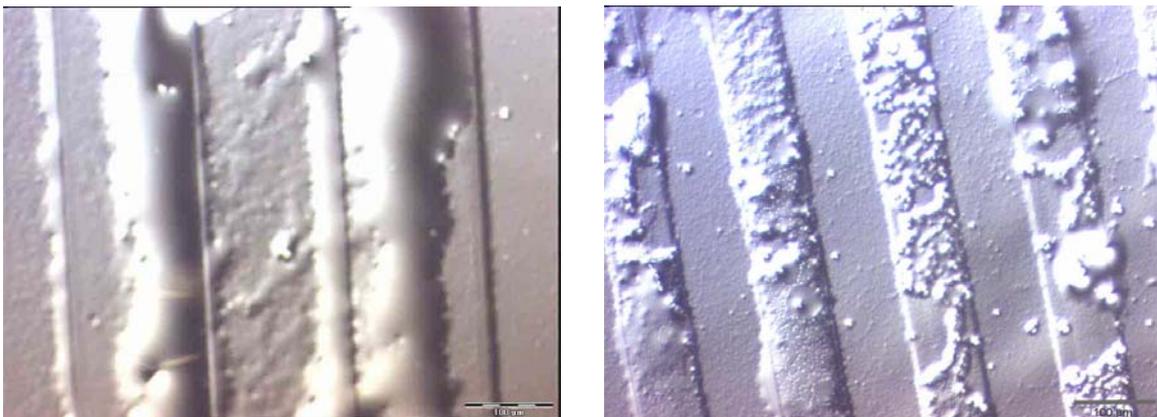
Durch Variation des pH-Wertes können unterschiedliche Modifikationen von TiO<sub>2</sub> erhalten werden. Bei pH = 0 wird Rutil, bei pH ≥ 2 Anatas und bei pH ≥ 12 amorphes TiO<sub>2</sub> erhalten.<sup>195</sup> Daher wurde die Bildung von Titandioxid in PMAA bei verschiedenen pH-Werten untersucht (Tabelle 13).

**Tabelle 13:** Herstellung von PMAA/TiO<sub>2</sub>-Substraten durch verschiedene pH-Werte.

pH	Lösemittel
pH 1	60 mL Ethanol, 12 mL 37 %-ige HCl
pH 3	60 mL Ethanol, 3 mL 37 %-ige HCl
pH 5	reines Ethanol
pH 9	60 mL Ethanol, 3 mL einer ca. 10 mM NaOH/Ethanollösung

Die polymerisierten Glassubstrate wurden 30 min in den TiP-Lösungen (290 mM oder 120 mM) belassen.

Die Titandioxidabscheidung auf der mikrostrukturierten PMAA-Probe ist nach 30 min in 290 mM TiP-Lösung bei pH 1 ungleichmäßig (Abbildung 161, links). Bei erniedrigter TiP-Konzentration (120 mM) ist unter denselben Bedingungen ein großer Teil des Polymerfilms mit anorganischem Material beschichtet (Abbildung 161, rechts).



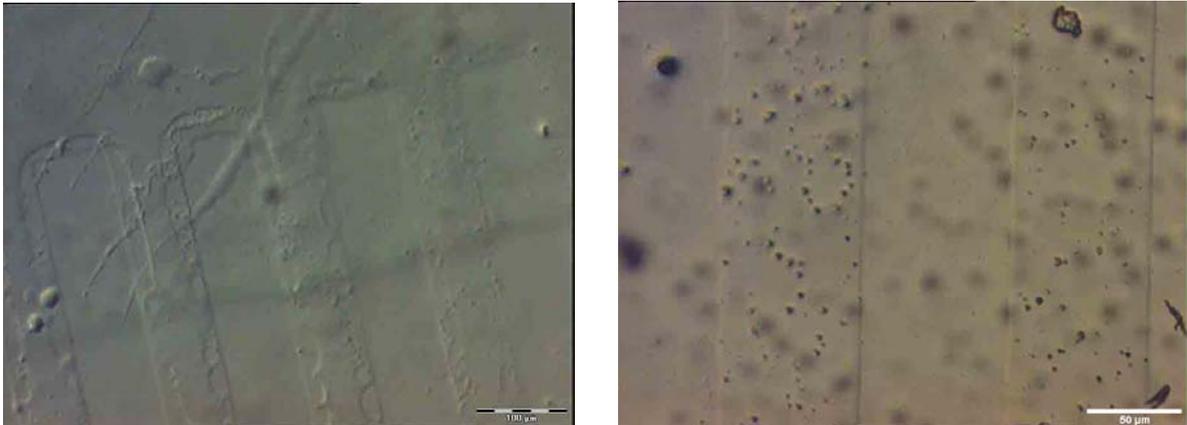
**Abbildung 161:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe, eingelegt in 290 mM (links) und 120 mM (rechts) ethanolischer TiP-Lösung bei pH = 1.

Abbildung 162 zeigt weitere lichtmikroskopische Aufnahmen für eingelegte Substrate bei pH = 3. Die Abscheidung fand selektiv auf der Polymerschicht statt, wenn sie auch an den Kanten der Strukturen noch nicht vollständig erfolgte.

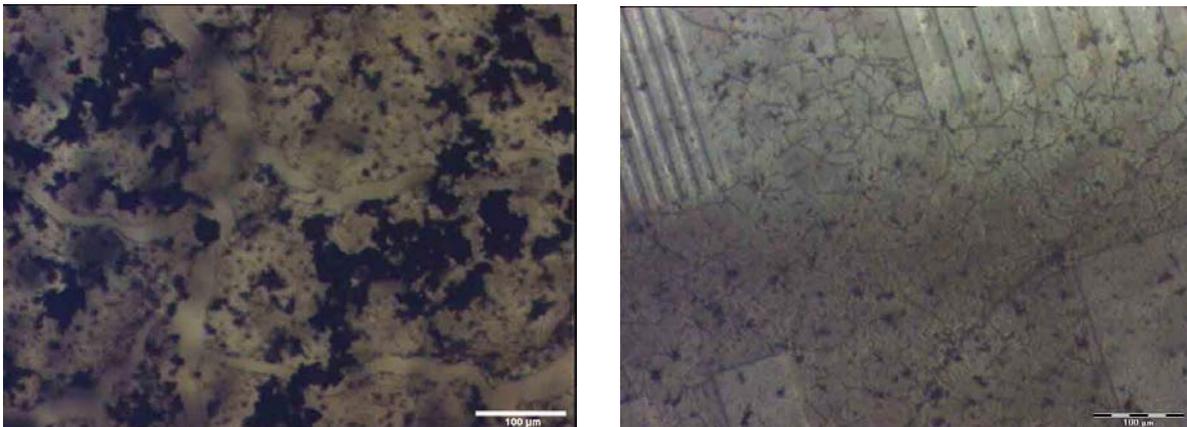
Während bei einer 290 mM ethanolischen TiP-Lösung bei pH = 5 keine Struktur mehr erkennbar war (Abbildung 163, links), so war das Ergebnis bei Verwendung einer 120 mM ethanolischen TiP-Lösung geeigneter (Abbildung 163, rechts): Die Struktur ist deutlich erkennbar, und das anorganische Material hat sich selektiv auf dem Polymerfilm angelagert. Die Polymerfläche besitzt Risse, die höchstwahrscheinlich beim Trocknen an der Luft entstanden sind.

Bei einer Erhöhung des pH-Wertes auf 9 konnte weder bei 290 mM noch bei 120 mM TiP-Lösung eine Struktur beobachtet werden, daher wurde die Einlegezeit auf 6.5 h erhöht. Dennoch konnte keine Struktur auf der Probe gesehen werden.

Es sind weitere Experimente notwendig, um die TiO<sub>2</sub>-Beschichtung im sauren pH-Bereich zu optimieren. Für die weiteren Untersuchungen wurde jedoch bei pH = 5 (reinem Ethanol) gearbeitet.



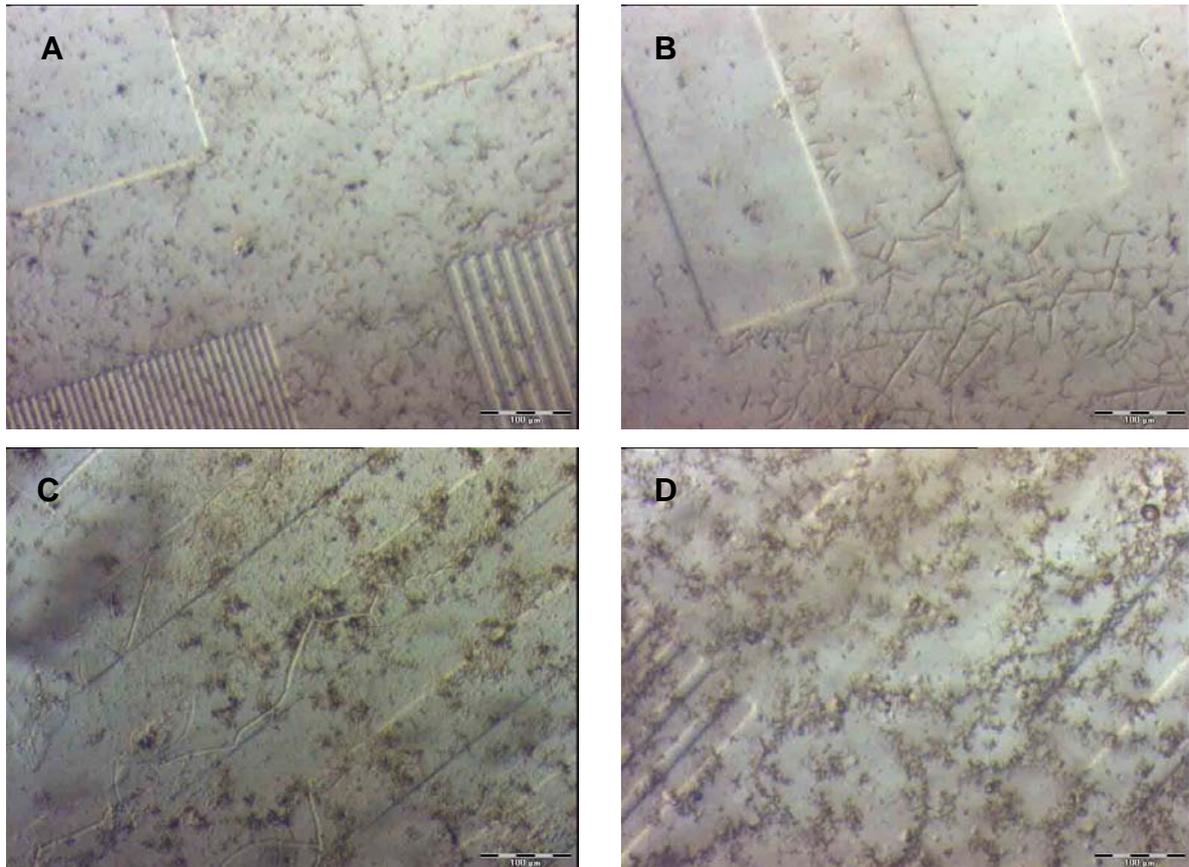
**Abbildung 162:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben, eingelegt in 290 mM (links) und 120 mM (rechts) ethanolischer TiP-Lösung bei pH = 3.



**Abbildung 163:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben, eingelegt in 290 mM (links) und 120 mM (rechts) ethanolischer TiP-Lösung bei pH = 5.

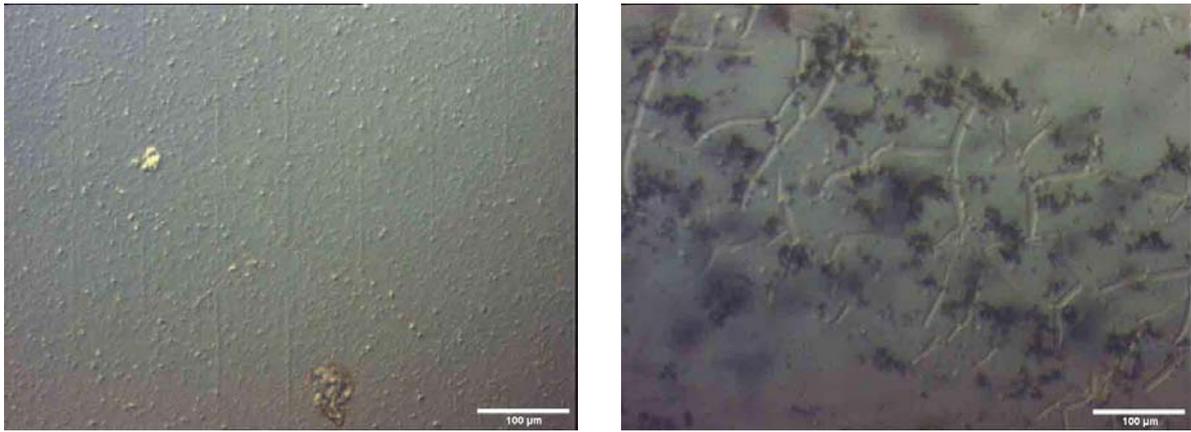
#### 4.5.7.3 Waschen der Titandioxidpolymerbürsten

Um die vielen Partikel, die sich beim Abscheidungsprozess auf der Oberfläche gebildet haben, zu minimieren, wurden die Substrate nach dem Einlegen in der ethanolischen TiP-Lösung mit verschiedenen Lösemitteln gewaschen. In Abbildung 164 ist deutlich zu sehen, dass die Partikeldichte auf der Oberfläche mit Erhöhung der Polarität des Lösemittels abnimmt. Das beste Ergebnis wurde mit Methanol erzielt.

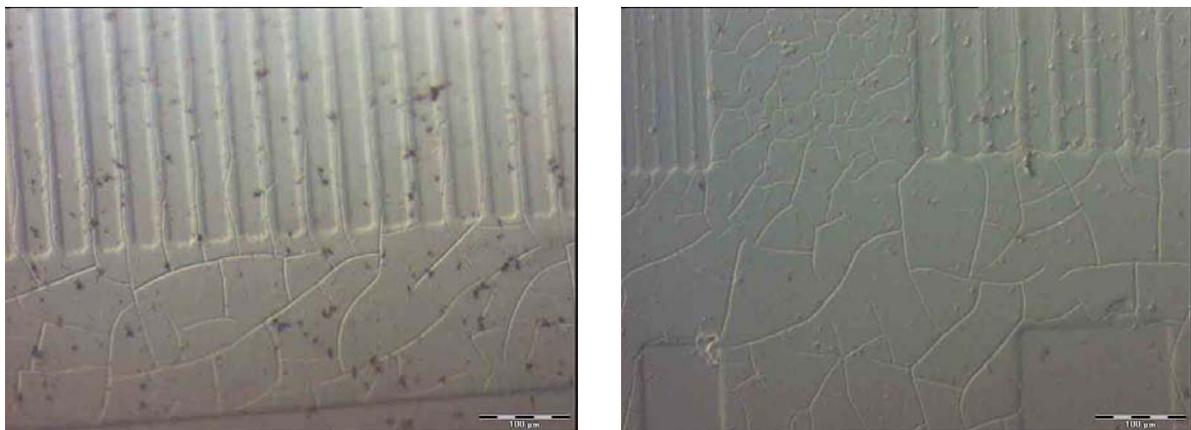


**Abbildung 164:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben, eingelegt in 290 mM ethanolischer TiP-Lösung und anschließendem Waschen mit Ethanol (A), Methanol (B), Propanol (C) und Hexan (D).

In einem weiteren Versuch wurde die Polarität weiter erhöht. Durch das Waschen des Substrates mit Wasser:Methanol (1:8) wurden die Polymerbürsten zu einem großen Teil abgewaschen (Abbildung 165, links). Die Reinigung in reinem Methanol im Ultraschallbad für 5 s zeigt ebenfalls keine Verbesserung (Abbildung 165, rechts). Die besten Ergebnisse konnten durch intensives Waschen mit Methanol erreicht werden (Abbildung 166). Daher wurde dieses Verfahren weiter angewendet.



**Abbildung 165:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben, eingelegt in 290 mM ethanolischer TiP-Lösung und anschließendem Waschen mit Wasser:Ethanol (1:8, links) bzw. Behandlung mit Methanol in Ultraschall (rechts).



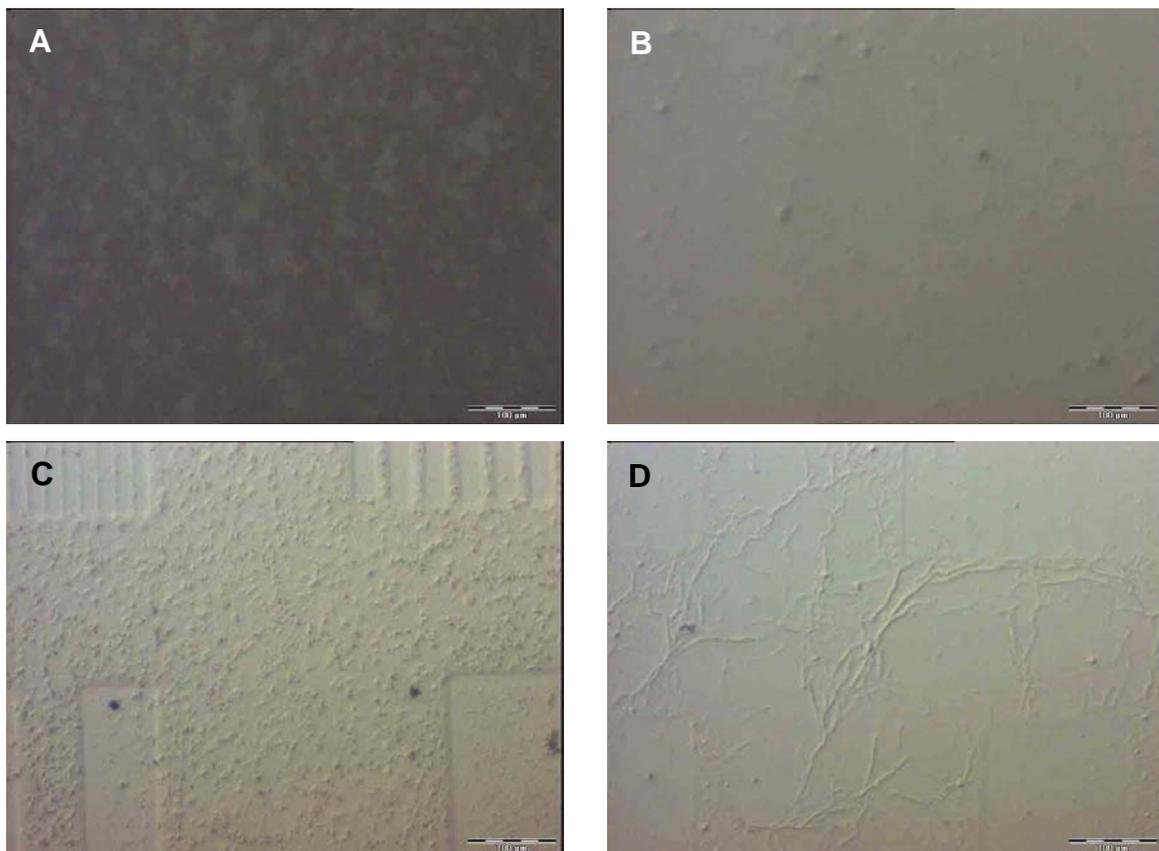
**Abbildung 166:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe, eingelegt in 290 mM ethanolischer TiP-Lösung und anschließendem intensiven Waschen mit Methanol.

### 4.5.7.4 EDX-Untersuchung an einer PMAA/TiO<sub>2</sub>-Probe

EDX-Messungen wurden an mikrostrukturierten PMAA-AZO-Proben, die 30 min in einer 290 mM ethanolischen TiP-Lösung eingelegt waren und anschließend intensiv mit MeOH gewaschen wurden, durchgeführt. Sowohl auf den Polymerbürsten als auch in den Tälern zwischen der Polymermatrix konnte Titan nachgewiesen werden. Da Titan nur minimal stärker auf den Polymerbürsten als im Tal nachgewiesen werden konnte (Verhältnis: 0.32:0.25), kann eine selektive Abscheidung von TiO<sub>2</sub> bei dieser Probe ausgeschlossen werden.

#### 4.5.7.5 Verhinderung der Partikelbildung durch Reaktion im Ultraschallbad

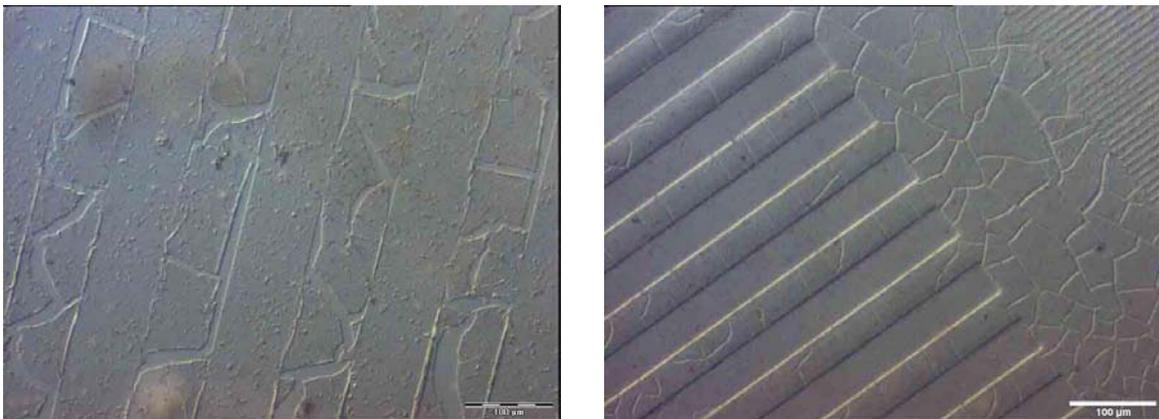
Durch Verwendung von Ultraschall, während sich das strukturierte Glas in der TiP-Lösung befindet, sollte das Abscheiden von Partikeln, vor allem in den Tälern, minimiert werden. Nach der Behandlung einer PMAA-Probe in 120 mM ethanolischer TiP-Lösung für 20 min im Ultraschallbad zeigt die Oberfläche jedoch keine Strukturierung (Abbildung 167 A). Sie scheint sogar unebener geworden zu sein. Das gleiche Ergebnis wurde bei kürzerer Ultraschallbehandlung erhalten (Abbildung 167 B). Bei der Behandlung mit 29 mM TiP/Ethanollösung unter verringerter Ultraschallintensität für 5 bzw. 10 min blieben sowohl die Struktur als auch die Verunreinigungen erhalten (Abbildung 167 C, D). Auf dieser Probe (Abbildung 167 D) konnte außerdem mittels EDX kein Titan nachgewiesen werden. Bei längerer Ultraschallbehandlung wird die Struktur wieder zerstört. Folglich ist die Behandlung im Ultraschall zur Verringerung der Partikelanzahl auf der Probenoberfläche und/oder zur gleichmäßigen Imprägnierung ungeeignet.



**Abbildung 167:** Lichtmikroskopische Aufnahmen strukturierter PMAA-Proben in einer 120 mM ethanolischen TiP-Lösung nach 20 min (A) und 5 min (B) und Behandlung im Ultraschallbad. Lichtmikroskopische Aufnahmen strukturierter PMAA-Proben in einer 29 mM ethanolischen TiP-Lösung nach 5 min (C) und 10 min (D) Behandlung im Ultraschallbad.

#### 4.5.7.6 Darstellung von dickeren Titandioxidpolymerbürsten durch Verlängerung der Einlegezeit in der TiP-Lösung

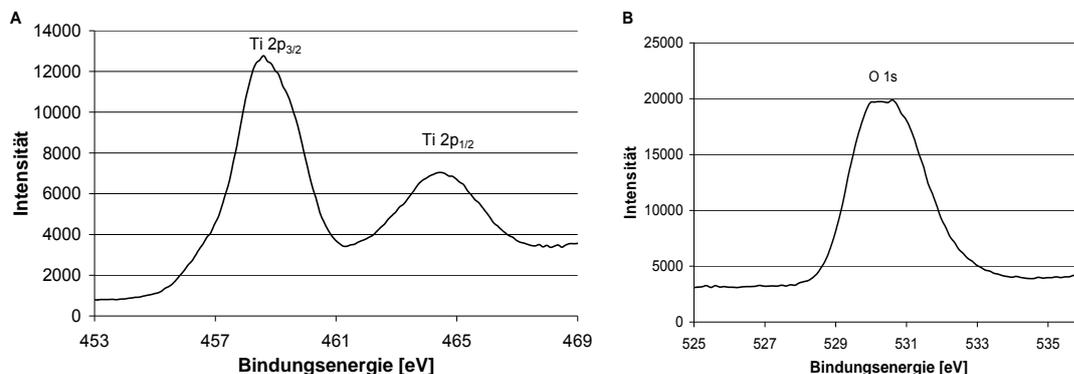
Vermutlich war die Titandioxidschicht der mit EDX untersuchten Probe zu dünn, um Titan zu detektieren. Eine erhöhte Schichtdicke, die durch eine verlängerte Einlegezeit erreicht werden könnte, könnte dies bestätigen. Die Erhöhung der Einlegezeit in der 290 mM TiP-Lösung auf 45 min führte zu einer unspezifischeren Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  (Abbildung 168, links). Auf den Polymerbürsten konnte sogar eine Ablösung der Schicht beobachtet werden. Eine Einlegezeit von 30 min führte hingegen zu einer selektiven Abscheidung auf dem Polymerfilm (Abbildung 168, rechts).



**Abbildung 168:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA/ $\text{TiO}_2$ -Substrate nach 45 min Einlegezeit (links), nach 30 min Einlegezeit (rechts).

#### 4.5.7.7 XPS-Untersuchung von $\text{TiO}_2$

Mittels XPS-Untersuchungen konnten auf unstrukturierten PMAA/ $\text{TiO}_2$ -AZO-Substraten sowohl  $\text{Ti}^{4+}$ - als auch  $\text{O}^{2-}$ -Ionen nachgewiesen werden. Die Titan-Peaks sind bei 458.6 eV (Ti  $2p_{3/2}$ ) und 464.5 eV (Ti  $2p_{1/2}$ ) und entsprechen den Literaturwerten von  $\text{TiO}_2$ .<sup>196,197,198</sup> Der O(1s)-Peak des Sauerstoffs bei einer Bindungsenergie von 530.2 eV ist charakteristisch für die Ti-O-Bindung (Abbildung 169).



**Abbildung 169:** XP-Detailspektren von  $\text{Ti}^{2+}$  (A) und  $\text{O}^{2-}$  (B).

## 4.5.8 Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein vielseitiges Material mit vielen Anwendungen, z. B. in Elektronik, Sonnenschutzkosmetika, Pigmenten, Lebensmittelzusatzstoffen und bei der Gummivulkanisierung.<sup>199</sup> Darüber hinaus hat ZnO einzigartige optische, halbleitende, lumineszierende, katalytische, magnetische und piezoelektrische Eigenschaften. Diese sind vor allem für Anwendungen in Solarzellen, Gassensoren und LEDs relevant.<sup>200</sup> Zur Verbesserung der Eigenschaften und einer kleinen Partikelgrößenverteilung werden die ZnO-Nanopartikel mit Polymeren kombiniert. Somwangthanaroj et al.<sup>200</sup> sowie Hsu et al.<sup>201</sup> untersuchten die optischen Eigenschaften von ZnO in Polyimidfilmen, Guo et al. die in Poly(vinylpyrrolidon).<sup>202</sup>

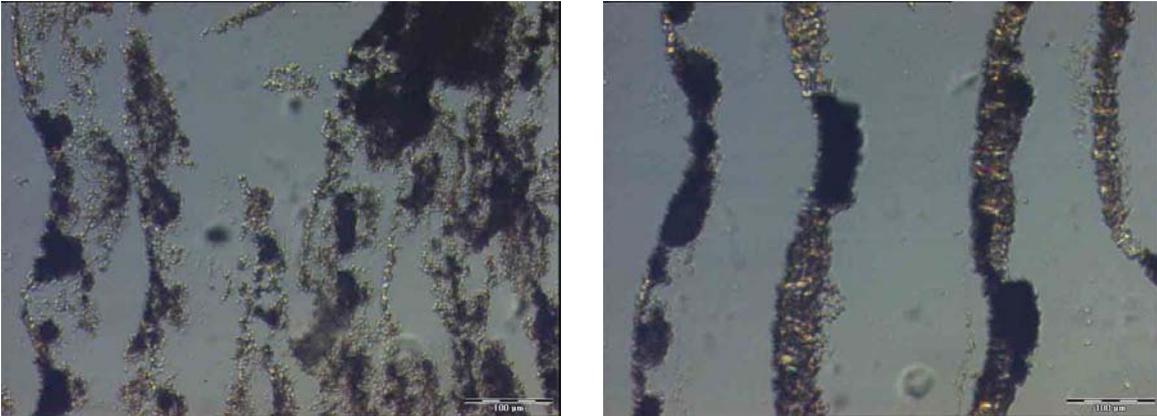
### 4.5.8.1 Anmerkungen zur Charakterisierung

Die Untersuchung der hergestellten Zinkoxid-Nanopartikel in mikrostrukturierten Polymerdünnfilmen wird aus verschiedenen Gründen nur anhand der Veränderungen mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen vor und nach der Mineralisation diskutiert. Da sich sowohl Zink als auch Sauerstoff in den Deckgläsern und in den AZO-Substraten befinden, ist die Verwendung dieser für einen Elementnachweis nicht möglich. Die EDX-Messung würde keine sichere quantitative Aussage über den Gehalt der Elemente liefern. Die Verwendung von ITO-Substraten ist ebenfalls nicht empfehlenswert, nicht nur, weil sich Sauerstoff darin befindet, sondern da sich der Polymerdünnfilm auf diesen Substraten nur niedrig ausbildet. Eine Einlagerung des anorganischen Materials wäre aufgrund der geringen Menge nicht mit XRD- oder ramanmikroskopischen Messungen nachweisbar. Folglich ist die Synthese der PMAA/Zinkoxid-Substrate auf die standardmäßig verwendeten Deckgläser beschränkt.

### 4.5.8.2 Darstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln in PMAA-Dünnfilmen mittels LiOH

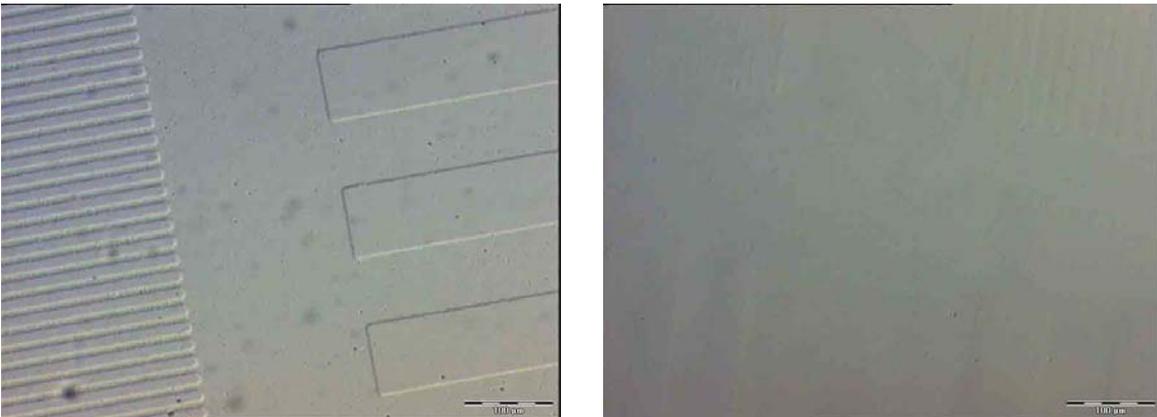
In den ersten Experimenten wurden die mikrostrukturierten Polymerdünnfilme nach einem modifizierten Verfahren,<sup>203</sup> über Nacht (17 h) in eine 10 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung und nach dem Spülen mit Reinstwasser für 2 h in eine 10 mM bzw. 20 mM LiOH-Lösung gelegt. Nach der Behandlung mit einer 20 mM LiOH-Lösung hat sich das anorganische Material entweder unselektiv an der Oberfläche abgelagert oder es kam zu streifenähnlichen Ablagerungen, bei denen nicht zu klären ist, ob sich das

anorganische Material auf den Polymerstreifen oder zwischen ihnen abgelagert hat (Abbildung 170).



**Abbildung 170:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben, behandelt mit 10 mM  $\text{ZnAc}_2$ - und 20 mM LiOH-Lösung.

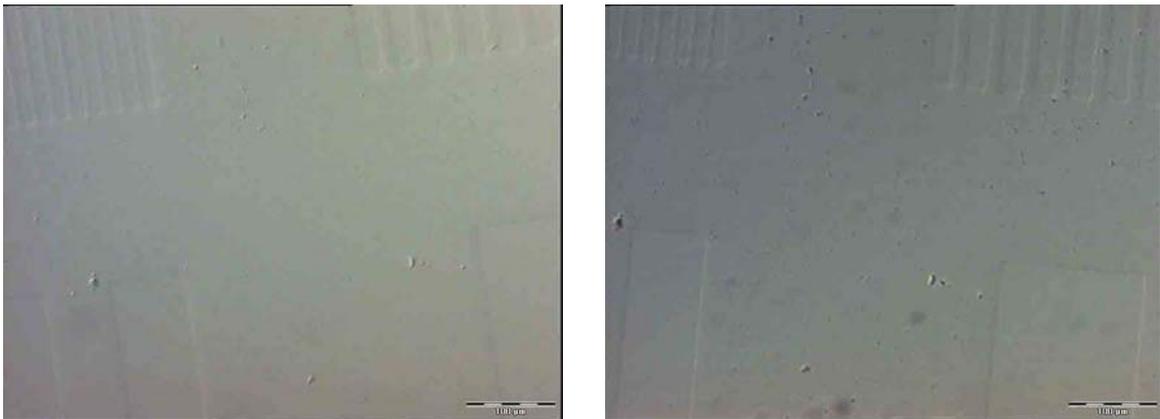
Nach der Behandlung mit einer 10 mM LiOH-Lösung ist die Polymerstruktur kaum noch zu sehen (Abbildung 171). Höchstwahrscheinlich ist der Polymerfilm von der Lösung angegriffen worden und hat ihn nahezu vollständig vom Substrat abgelöst oder die Oberfläche, sowohl Polymer als auch nicht polymerisierte Stellen wurden vollständig imprägniert. Daher ist LiOH in Verbindung mit Zinkacetat keine geeignete Lösung zur Abscheidung von Zinkoxid.



**Abbildung 171:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe vor (links) und nach (rechts) der Behandlung mit 10 mM  $\text{ZnAc}_2$ - und 10 mM LiOH-Lösung.

#### 4.5.8.3 Darstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln in PMAA-Dünnschichten mittels Ammoniumcarbonat

Da das Einlegen in LiOH-Lösung nicht zur Herstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln in einem mikrostrukturierten Polymerdünnschicht geeignet war, wurde ein geändertes Einlegeverfahren getestet.<sup>204</sup> Dazu wurde das polymerisierte Substrat nach dem Einlegen über Nacht (17 h) in eine 10 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung und anschließendem Spülen mit Wasser 24 h lang in Reinstwasser in einem Exsikkator über festes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> belassen. Nach erneutem Abspülen wurde es an der Luft getrocknet und anschließend für 3 h auf 400°C erhitzt. Lichtmikroskopisch ist nach dieser Behandlung jedoch keine Veränderung auf dem Substrat zu erkennen (Abbildung 172). Beim Einlegen in eine 100 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung und anschließender Behandlung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hingegen ist die Struktur kaum noch zu erkennen (Abbildung 173). Entweder ist die Struktur vollständig abgelöst worden oder sie ist vollkommen bedeckt.



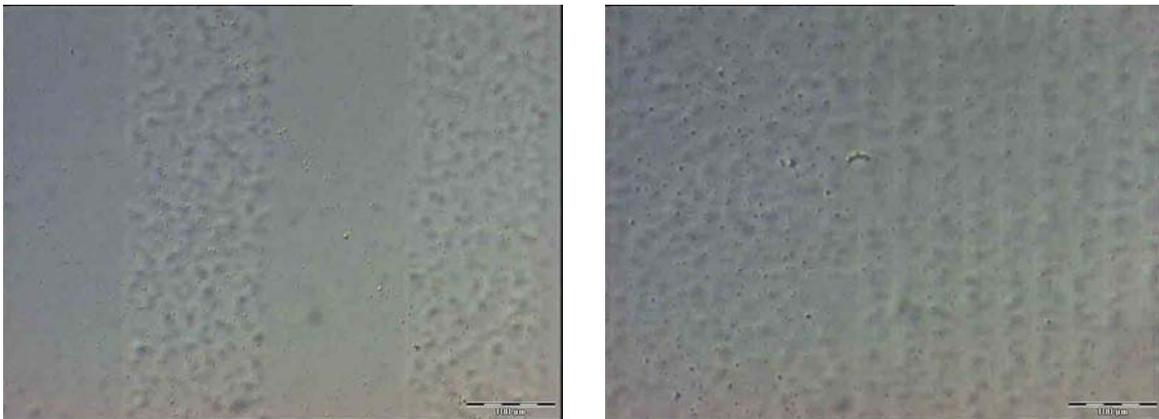
**Abbildung 172:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben vor (links) und nach (rechts) Behandlung mit 10 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Abbildung 173:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Proben vor (links) und nach (rechts) Behandlung mit 100 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### 4.5.8.4 Darstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln in PMAA-Dünnschichten mittels Urotropin

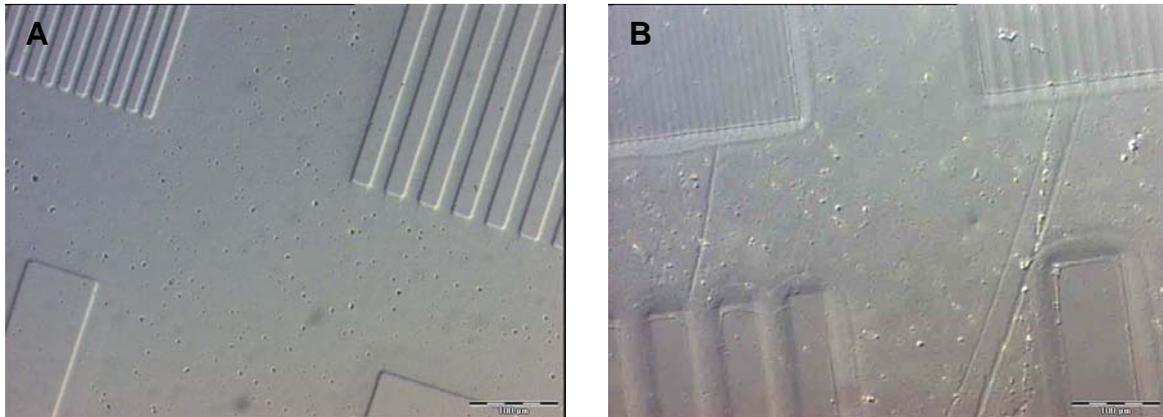
In einem weiteren Verfahren<sup>205</sup> zur Abscheidung von Zinkoxid-Partikeln wurde ein Gemisch aus einer 30 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und einer 30 mM Urotropinlösung verwendet, das mit Salpetersäure auf  $\text{pH} = 3$  eingestellt wurde. Anschließend wurde die mikrostrukturierte PMAA-Probe in die Lösung getaucht und diese unter Rühren auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Durch die thermische Zersetzung von Urotropin zu Ammoniak und Formaldehyd wird die Lösung auf  $\text{pH} = 6$  gebracht, bei dem  $\text{ZnO}$  beginnt, auszufallen.<sup>206</sup> Nach 45 min wurde das Glassubstrat durch kurzes Schwenken in Reinstwasser schnell abgekühlt und an Luft getrocknet. Es kann eine Abscheidung auf dem Polymerdünnfilm beobachtet werden (Abbildung 174). Die Probe verändert sich allerdings auch nach 4 h Erhitzen bei  $450^\circ\text{C}$  nicht.



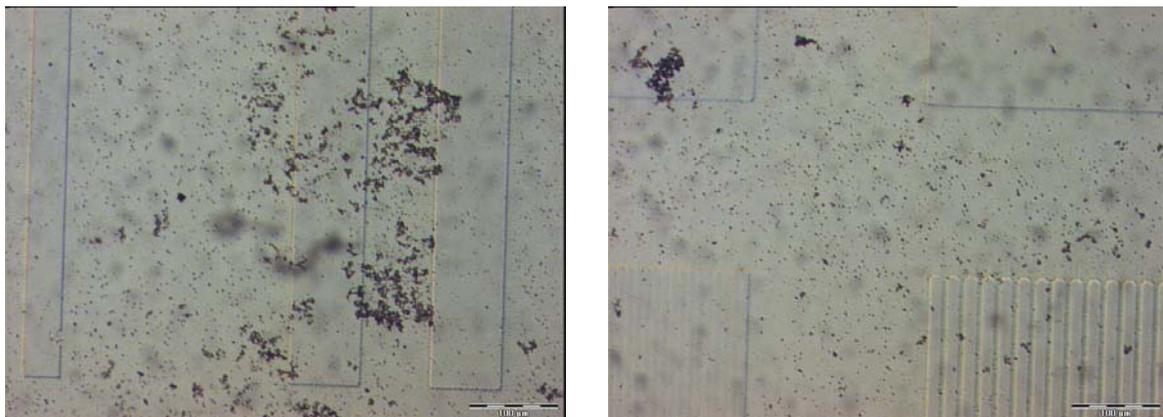
**Abbildung 174:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines mikrostrukturierten PMAA-Substrats nach 45 min Einlegen in eine 30 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und 30 mM Urotropinlösung bei  $\text{pH} = 3$ .

Es wurden weitere Experimente nach modifizierter Vorschrift durchgeführt.<sup>207,208,209</sup> Dabei wurde das mikrostrukturierte PMAA-Substrat in ein Gemisch aus 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und 10 mM Urotropinlösung für 45 min bei  $90^\circ\text{C}$  gelegt. Die in jeweils 10 mM  $\text{Zn}^{2+}$ - und Urotropinlösung eingelegte Probe zeigt eine Abscheidung auf dem Polymerfilm (Abbildung 175). Die Kanten sind allerdings weniger scharf zu sehen. Eine mikrostrukturierte PMAA-Probe zeigt nach der Behandlung mit 20 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und 20 mM Urotropinlösung ungleichmäßig verteilte kleine Partikel (Abbildung 176, invertierte Bilder). Teilweise schließen sich diese zu Agglomeraten zusammen. Um eine bessere Abscheidung des anorganischen Materials zu erhalten, wurde die Einlegezeit auf 90 min erhöht. Wird auf die Polymerbürstenstruktur fokussiert, ist eine raue Abscheidung auf dem Polymerdünnfilm zu sehen (Abbildung

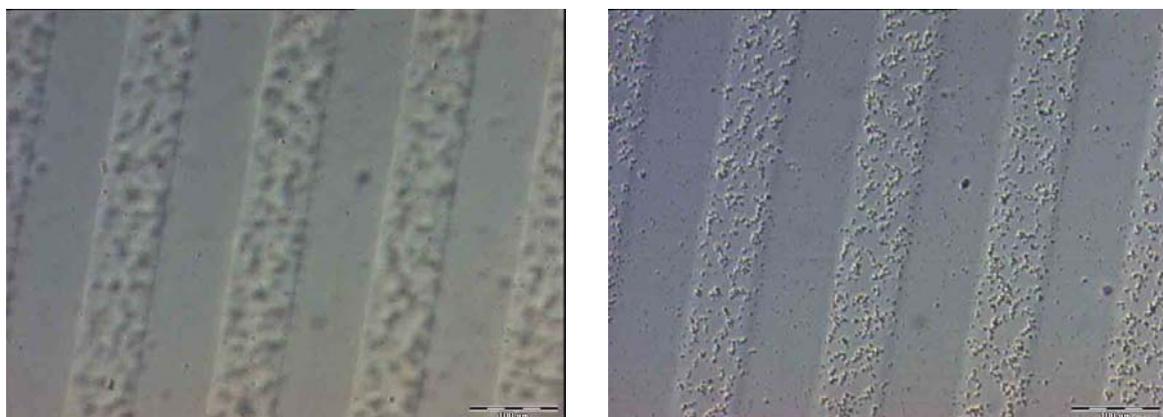
177, links). Die Bereiche zwischen den Polymerstrukturen sind frei von alledem. Fokussiert man jedoch auf die Unterseite des Substrats, auf der keine Strukturierung vorgenommen worden ist, so sind dort Cluster neben den Strukturen zu erkennen (Abbildung 177, rechts).



**Abbildung 175:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe (A) und nach dem Einlegen in eine 10 mM  $Zn^{2+}$ - und Urotropinlösung (B).

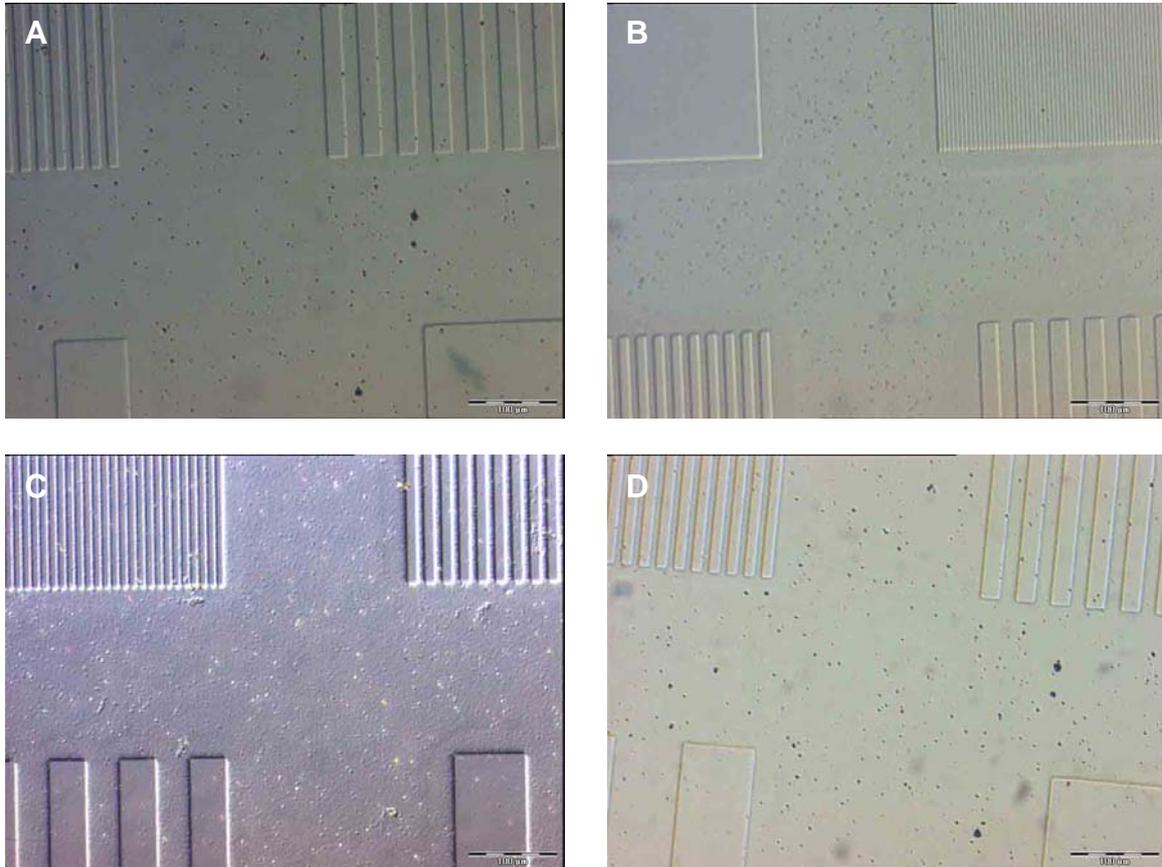


**Abbildung 176:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe nach dem Einlegen in eine 20 mM  $Zn^{2+}$ - und 20 mM Urotropinlösung.



**Abbildung 177:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten PMAA-Probe und nach dem Einlegen in eine 10 mM  $Zn^{2+}$ - und 10 mM Urotropinlösung nach 90 min.

Sowohl bei 30-minütiger als auch bei 60-minütiger Einlegezeit unter Verwendung einer 30 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und 30 mM Urotropinlösung sind nur ungleichmäßig verteilte Partikel auf der PMAA-Probe zu erkennen (Abbildung 178 A, B). Die gleichen Ergebnisse lieferten auch die Versuche mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentrationen von 50 mM und 80 mM (Abbildung 178 C, D) bei 30-minütiger Einlegezeit.



**Abbildung 178:** Lichtmikroskopische Aufnahmen mikrostrukturierter PMAA-Substrate nach Behandlung mit 30 mM (A), 30 mM für 1 h (B), 50 mM (C) und 80 mM (D)  $\text{Zn}^{2+}$ - und den gleich konzentrierten Urotropinlösungen.

## 5 Anmerkungen zur Charakterisierung

Für die Analyse der polymerisierten und den mit anorganischen Nanopartikeln imprägnierten Dünnschichten mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden wurden strukturierte und unstrukturierte Proben benötigt. Einige dieser Methoden ermöglichen zwar eine schnelle Charakterisierung, die Substrate werden dabei jedoch zerstört oder so beschädigt, dass sie für weitere Untersuchungen nicht mehr einsetzbar sind. Aus diesem Grund ist es unmöglich, eine vollständige Analytik an einer einzelnen Probe durchzuführen. Die folgenden Abschnitte sollen die Anwendung und gleichzeitig die Grenzen der Charakterisierungsmethoden der polymerisierten bzw. imprägnierten Dünnschichten aufzeigen.

Die polymerisierten bzw. imprägnierten Dünnschichten wurden nach der Herstellung zuerst im Lichtmikroskop auf ihr Erscheinungsbild (u. a. Ausprägung, Vollkommenheit der Struktur, Oberflächenrauigkeit) untersucht. Anschließend wurde die Identifizierung der Elemente und deren Selektivität (Vorhandensein der gesuchten Elemente nur auf dem Polymerfilm und nicht zwischen den Polymerstrukturen) an strukturierten Proben mit einer schnellen quantitativen Methode (EDX) durchgeführt. Durch ein Mapping-Verfahren wurde die Verteilung der Elemente zweidimensional dargestellt (Element-Verteilungsbilder). Da die Probe für die Analyse mit REM und EDX mit Kohlenstoff bedampft werden musste, ist sie für weitere Untersuchungen unbrauchbar.

Die Höhe des (imprägnierten) Dünnschicht lässt sich mittels AFM sowohl an strukturierten als auch an angekratzten nicht strukturierten Proben bestimmen. Für die Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie oder Mach-Zehnder-Interferometrie wird der Brechungsindex des Dünnschichtmaterials benötigt. Dieser kann in einem aufwendigen Verfahren für reine PMAA-Proben mit Ellipsometrie bzw. Mach-Zehnder-Interferometrie unter Verwendung vorher bestimmter Schichthöhen (z. B. mittels AFM) ermittelt werden. Bei der Ellipsometrie wird eine gewisse Scan-Fläche ( $\geq 40 \mu\text{m}$ ) benötigt, was eine Untersuchung kleinerer Strukturen unmöglich macht. Durch Imprägnierung

des Polymerfilms mit unterschiedlichen Nanopartikeln wird der Brechungsindex geändert, und dieser müsste erneut in einem langwierigen Prozess bestimmt werden. Eine Schichtdickenbestimmung mittels XRR ist nur für sehr ebene Filme (Oberflächenrauigkeit  $\pm 5$  nm) mit geringen Schichtdicken ( $\ll 200$  nm), also nicht für Polymerbürsten, geeignet.

Die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials wurde mittels XPS an einem  $800 \times 800$   $\mu\text{m}$  großen Bereich einer unstrukturierten Probe bestimmt. Da die Methode jedoch nicht im Institut etabliert war, musste vor den Untersuchungen eine überlegte Auswahl getroffen werden, da die Charakterisierung nicht an beliebig vielen Proben durchgeführt werden konnte. Besonders gilt dies für die Bestimmung der Eindringtiefe der Nanopartikel bzw. der Schichtdicke. Diese wurden mittels eines XPS-Tiefenprofils, bei dem das Material innerhalb von ca. 2 Tagen sukzessive abgetragen wurde, durchgeführt.

Aufgrund der geringen Probenmenge auf dem Substrat ist eine Identifizierung und Bestimmung der Morphologie des Materials mittels XRD oder Ramanspektroskopie nicht möglich. Auch durch das Abkratzen des Materials von ca. 20 Proben konnte nicht genügend Material für eine erfolgreiche Messung gesammelt werden.

Die Partikelgröße des anorganischen Materials wurde mittels TEM bestimmt. Dazu wurde das Probenmaterial vom Substrat abgekratzt und mittels eines Wassertropfens auf ein TEM-Kupfernetz aufgebracht. Die Probe war damit für weitere Analysemethoden nicht mehr zugänglich.

Die lumineszenten Eigenschaften des Materials wurden mit Photolumineszenz- und Fluoreszenzspektren an unstrukturierten Proben analysiert. Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurden die Substrate aufgeklebt, wodurch eine weitere Verwendung der Probe nicht mehr möglich war.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich erkennen, dass die Charakterisierung für Dünnschichten (imprägniert mit anorganischen Nanopartikeln) nicht trivial ist. Besonders die geringen Mengen an Probenmaterial und die Strukturierung im Nanometerbereich bzw. unteren Mikrobereich zeigten die Grenzen vieler Methoden auf. Die Charakterisierung an einer einzigen Probe ist nicht möglich, da bei einigen Verfahren strukturierte und bei anderen unstrukturierte Substrate benötigt werden. Des Weiteren war die Charakterisierung teilweise sehr zeitaufwendig, da Analysemethoden wie XPS, TEM oder Fluoreszenzspektroskopie nicht am Institut zur Verfügung standen.

Tabelle 14: Überblick über die verschiedenen Analysemethoden:

Methode	Untersuchung von	Probe	Probenwieder- verwendbarkeit	Zeit- aufwand	Ergebnis
Licht- mikroskopie	OF-Beschaffenheit, (Struktur-)Qualität	strukt. / unstr.	+	-	✓
EDX (Mapping)	Elementzusammensetzung, selektive Imprägnierung	strukturiert	-	+	✓
Raman- spektroskopie	Modifikation	strukturiert	+	-	zu geringe Substanz
XRD	Modifikation	unstrukturiert	+	-	zu geringe Substanz
XPS	Oxidationszustand	unstrukturiert	+	+	✓
REM	Eindringtiefe des anorg. Materials	strukt. / unstr.	-	0	Polymer wird durch Elektronen- strahlen zerstört bzw. Grenzfläche nicht fokussierbar
XRR	Schichtdicke der PMAA- Probe	unstrukturiert	+	+	Nur für sehr dünne Schichten geeignet, OF zu rau
XPS	Eindringtiefe des anorg. Materials	unstrukturiert	-	+	✓
AFM	Polymerdicke (Luft/Wasser)	strukt. / unstr.	+		✓
PL	Lumineszenz	unstrukturiert	+	0	✓
Fluoreszenzsp.	Lumineszenz	strukt. / unstr.	-	0	✓
TEM	Partikelgröße	strukt. / unstr.	-	+	✓
MZI	Polymerdicke, Brechungsindex	strukt. / unstr.	+	-	✓
Ellipsometrie	Polymerdicke, Brechungsindex	unstr. bzw. Struktur > 40 µm	+	-	✓

OF = Oberfläche, strukt. = strukturiert, unstr. = unstrukturiert; - = gering; 0 = mäßig; + = hoch; ✓ = Methode funktioniert

Mit der mittels EDX und XPS bestimmten Elementverteilung kann eine Aussage über das Verhältnis von Kation zu Anion des anorganischen Materials im Polymerdünnfilm getroffen werden. Bei CdS liegen die Verhältnisse zwischen Cadmium und Sulfid sowohl bei EDX, als auch bei XPS bei 1:1. Bei ZnS wurde ein 1:1-Verhältnis mittels EDX ermittelt; bei XPS hingegen 1.6:1. Dieses Ergebnis liegt noch im Bereich der Messgenauigkeit.

Die Verhältnisse bei Bleichlorid und Cobaltsulfid sind annähernd gleich, sowohl mittels EDX als auch XPS. Betrachtet man hingegen Blei-, Kupfer-, Eisen- und Zinnsulfid, so stellt man einen erhöhten Gehalt des jeweiligen Kations fest. Bei PbS mittels EDX könnte es daran liegen, dass die Banden für Blei und Schwefel überlappen und keine genaue Auswertung machbar ist. Für das Verhältnis bei XPS erhält man 1.4:1. Dieses Ergebnis liegt im erwarteten Bereich. Bei Kupfer-, Eisen und Zinnsulfid könnte die längere Einlegezeit des Kations eine Rolle spielen. Es könnte zu einer unvollständigen Umsetzung des Kations mit dem Sulfid gekommen sein. Die Bindung der Kationen an die Sauerstoffe der Carboxylatgruppen des Polymers ist auszuschließen, da diese Bindung im XP-Spektrum ersichtlich wäre.

**Tabelle 15:** Vergleich der Elementverhältnisse zwischen der EDX- und XPS-Methode

<b>Elemente</b>	<b>EDX</b>		<b>XPS</b>	
Pb : S	7.4	1	1.4	1
Pb : Cl	1	1.4	1	1
Co : S	1	1.6	1	1.4
Cu : S	3	1	–	–
Fe : S	6	1	9	1
Sn : S	6	1	2.3	1

Um eine genauere Charakterisierung des Verhältnisses der Ionen machen zu können, muss der Kristallisationsprozess bzw. die Bildung der Nanopartikel in der PMAA-Schicht genauer untersucht werden. Gleiche Einlegezeiten des Substrats sowohl in die Metallsalz- als auch für die Sulfidlösung könnten für weitere entscheidende Erkenntnisse führen.

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von PMAA-Polymerbürsten mit definierten Schichtdicken so zu optimieren, dass eine Vielzahl unterschiedlich mikrostrukturierter Dünnschichten auf transparenten Substraten kostengünstig und in kurzer Zeit in größeren Mengen hergestellt werden konnten. Des Weiteren sollte untersucht werden, inwiefern sich diese Filme als Template zur Abscheidung anorganischer Materialien eignen. Zum einen wurde die Herstellung von kristallinen Calcitfilmen mit verschiedenen Methoden untersucht, zum anderen die Bildung diverser Metallsulfid- bzw. Metalloxid-Nanopartikel in den Dünnschichten mittels Nassimprägnieretechnik.

Die Homogenität und Strukturqualität der transparenten mikrostrukturierten Polymerdünnschichten wurden lichtmikroskopisch und deren Schichtdicke mittels Rasterkraft- und Mach-Zehnder-Interferenzmikroskopie bestimmt.

Eine schnelle Identifizierung der vorhandenen Elemente nach Imprägnierung des Dünnschichtfilms mit anorganischen Materialien wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt. Die Prüfung der Selektivität der Abscheidung erfolgte durch EDX-Mapping.

Die genaue Zusammensetzung des Probenmaterials wurde durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt. Darüber hinaus konnte mit dieser Methode ein Tiefenprofil des Polymerdünnschichtfilms erstellt werden. Dieses zeigte die Eindringtiefe der Nanopartikel bzw. Schichtdicke des Films durch abwechselndes Abtragen des Films und Messen der neuen Stelle an.

Die Größe der Nanopartikel im Dünnschichtfilm sowie die Größenverteilung dieser Partikel wurden mittels höchauflösender Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt. Photolumineszenz- und Fluoreszenzuntersuchungen sollten ebenfalls Aufschluss über die Partikelgröße und die optischen Eigenschaften der Materialien geben.

Mittels oberflächeninitiiertes Atomtransferradikalpolymerisation wurden Polymerbürsten auf verschiedenen Substraten (Glas, ITO, AZO) kontrolliert in definierten Dicken dargestellt. Ein effizientes, schnelles, variables und in großen Stückzahlen reproduzierbares Verfahren wurde durch Modifizierung verschiedener Parameter (Belichtungsquelle und -wellenlänge, Belichtungszeit, Abstand zwischen Probe und Belichtungsquelle, Fotomasken und dazugehörige Entwicklung von geeigneten Strukturen und Strukturgrößen, Reaktionsaufbauten, Polymerisationsbedingungen und -komponenten, Flussrate, Ionenkonzentration, Einlegezeit) entwickelt.

Zur Mikrostrukturierung wurde die Photolithografie eingesetzt, die sich gegenüber der Elektronen- und Ionenstrahlolithografie als effizienter erwiesen hat.

Die mittlere Filmdicke der hergestellten PMAA-Proben bewegte sich zwischen 250 nm und 300 nm bei 30-minütiger Polymerisation. Bei geringerer Polymerisationszeit wurden niedrigere Dünnschichthöhen erhalten. Untersuchungen zum Schwellverhalten zeigten, dass in Wasser eingelegte Polymerbürsten bis zum Fünffachen ihrer ursprünglichen Höhe anschwellen.

Diese Dünnschichten wurden als Template zur Herstellung von kristallinen Calcitfilmen und zur Abscheidung anorganischer Nanopartikel genutzt.

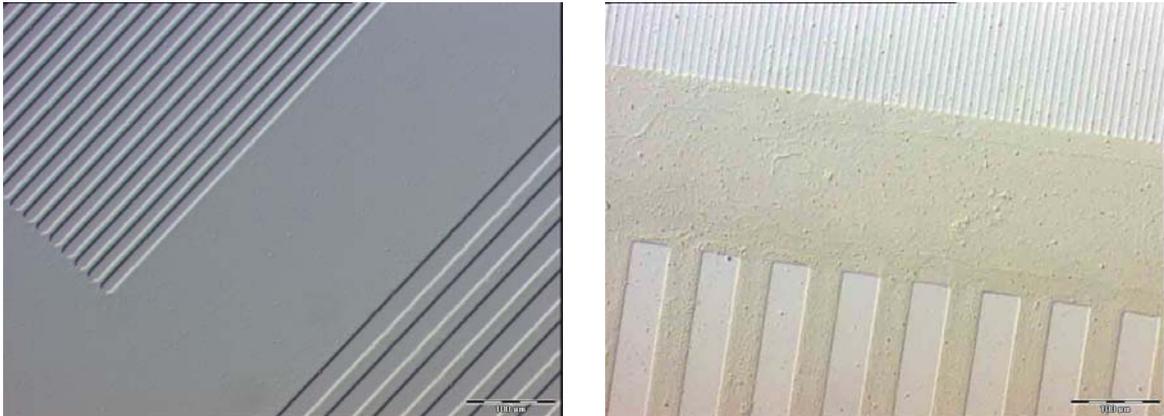
Bei der Herstellung der Calcitdünnschichten konnten die besten Ergebnisse bei  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentrationen von 8 mM bis 10 mM bei Mineralisationszeiten zwischen 30 min und 45 min erreicht werden. Die Flussrate in der Perfusionskammer betrug dabei zwischen 0.75 ml/min und 1 ml/min.

Die Bildung von diversen Metallsulfid- bzw. Metalloxid-Nanopartikel erfolgte *in situ* mithilfe der Nassimprägnieretechnik. So konnten erfolgreich mehrere Metallsulfid-Nanopartikel durch Einlegen der PMAA-Dünnschichten in eine Metallsalzlösung und anschließender Behandlung mit Sulfidionen dargestellt werden (Abbildung 179). Entscheidend hierfür ist, dass die Kationen selektiv in die Polymerbürsten eindringen und an den Carboxylationen der PMAA-Bürsten komplexieren.

Besonders gute Bedingungen für die Darstellung von anorganischen Nanopartikeln in Polymerdünnschichten zeigen Kationenlösungen mit einer Konzentration von 10 mM, in die das polymerisierte Substrat für ca. 16 h eingelegt wurde. Bei der Sulfidlösung zeigten 5 -10 mM Konzentrationen bei unterschiedlichen Einlegezeiten (5 min – 2 h) gute Ergebnisse.

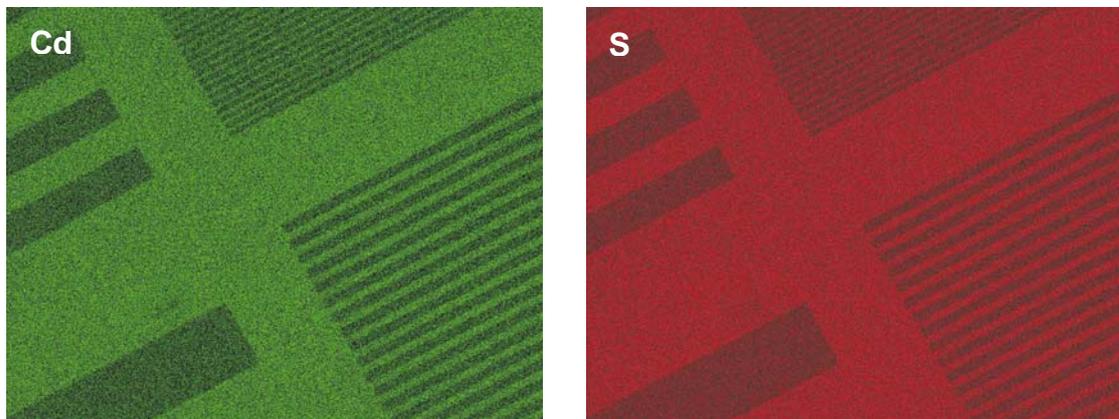
Bei langen Einlegezeiten (> 2h) in der Sulfidlösung konnte eine Ablösung der imprägnierten Bürsten beobachtet werden. Dies ist wahrscheinlich auf einen Bindungsbruch direkt an der Oberfläche zurückzuführen, da die Bindungsenergien der Si-O-Si-Gruppen wesentlich kleiner sind als die C-C-Einfachbindungen.

Bei Metallen wie Zinn zeigten sich hervorragende Erfolge bei der Kombination aus Einlege- und Gasverfahren (abgewandelte Einlegemethode). Dabei wird das polymerisierte Substrat in die Kationenlösung gelegt und anschließend in situ hergestelltem Schwefelwasserstoff ausgesetzt.



**Abbildung 179:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines strukturierten (links) und eines mit CdS-imprägnierten strukturierten PMAA-Dünnsfilms.

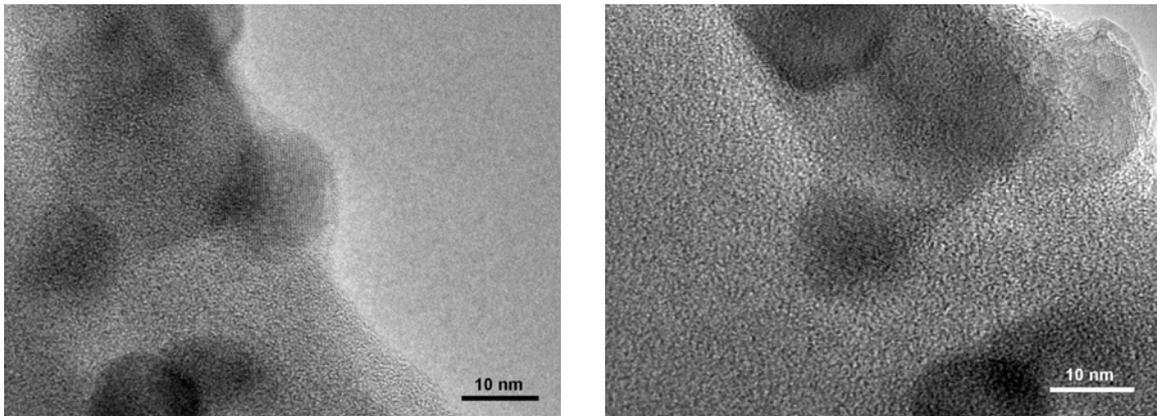
Die selektive Abscheidung der Metallsulfide auf bzw. in dem Polymerdünnsfilm wurde durch EDX-Mapping gezeigt (Abbildung 180). Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit EDX und XPS lieferte größtenteils übereinstimmende und sinnvolle Elementverhältnisse.



**Abbildung 180:** EDX-Verteilungsaufnahmen der Elemente Cadmium (links) und Schwefel (rechts) von CdS-imprägnierten strukturierten PMAA-Dünnsfilmen.

Die mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelten Tiefenprofile zeigten, dass das PMAA/ZnS-Material vollständig mit Zinksulfidpartikel durchdrungen ist, wogegen dies beim CdS-Material nicht der Fall ist.

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopieuntersuchungen ergaben, dass sowohl CdS- als auch ZnS-Partikel umso kleiner wurden, je höher die Temperatur war, mit der sie nach der Synthese behandelt wurden. CdS-Partikel in PMAA hatten bei Raumtemperatur einen Durchmesser von 3 bis 15 nm, ZnS-Partikel bei Raumtemperatur 2-16 nm und bei 400°C 2-5 nm, Abbildung 181).



**Abbildung 181:** HRTEM-Aufnahmen von ZnS-imprägnierten PMAA-Dünnschichten.

Diese Ergebnisse wurden durch die Photolumineszenzuntersuchungen gestützt. Bei der PMAA/CdS-Probe ist eine Bandenverschiebung zu niedrigeren Wellenlängen ersichtlich. Dies deutet auf die Verkleinerung der Partikel hin. Das PMAA/anorganische Nanopartikel-Material zeigt keine große Fluoreszenz, was auf eine breite Größenverteilung der Nanopartikel zurückzuführen ist. Die Fluoreszenzuntersuchungen der Kompositmaterialien, sowohl der CdS- als auch der ZnS-Kompositmaterialien, ergaben keine erwarteten Ergebnisse. Sie mussten nochmals wiederholt werden, auch um ein besseres Verständnis der optischen Eigenschaften der Materialien zu bekommen.

Die Fluoreszenzuntersuchungen an Cu-dotierten ZnS-Nanopartikeln in PMAA-Dünnschichten zeigten Lumineszenz des Materials an. Bei steigender Cu-Dotierung sank die Intensität der Banden.

Vorversuche zur Herstellung von Metallsulfiden und Metalloxiden in Polymerdünnfilmen mittels der Nassimprägniertechnik konnten bei Blei-, Cobalt-, Kupfer- und Eisensulfid reproduzierbar dargestellt werden. Zur Darstellung von Zinnsulfid muss eine abgeänderte Variante der Methode verwendet werden, um zu einer einheitlichen Abscheidung zu gelangen. In weiteren Experimenten durch Erhitzen auf ca. 400°C des Polymer/SnS-Dünnfilms an Luft könnte SnS zu SnO<sub>2</sub> (über SnS<sub>2</sub>) umgewandelt werden.<sup>210,211</sup>

Mit rasterkraftmikroskopischen *in situ* Untersuchungen während des Mineralisationsprozesses könnten genauere Aussagen zur Bildung der Metallsulfide im Polymerdünnfilm gemacht werden.

Um eine Verbesserung der optischen Eigenschaften wie Lumineszenz der Nanopartikel zu erreichen, ist ein kleinerer Verteilungsbereich der Partikel notwendig. Dies kann vermutlich durch Änderung der Synthese z. B. bei erhöhter Temperatur erreicht werden. Eine andere Möglichkeit könnte in Verwendung bereits synthetisierter Nanopartikel mit definierter Größe bestehen, die zur Polymerlösung gegeben werden.

Die Herstellung von nano- und mikrostrukturierten Dünnfilmen, imprägniert mit Metallsulfiden bzw. -oxiden, ist sowohl für die Forschung als auch für die Industrie ein spannendes Thema, in der noch sehr viel Potential für die unterschiedlichsten Anwendungen steckt.



## 7 Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Materialien beschrieben. Diese sind die Rasterkraftmikroskopie (AFM), die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX), die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Für detailliertere Beschreibungen der Methoden wird auf Lehrbücher und einschlägige Literatur verwiesen.<sup>212,213,214</sup>

### 7.1 Rasterkraftmikroskopie

In dieser Arbeit wurden die Filmdicken der Polymerdünnfilme bzw. der mit anorganischen Partikeln imprägnierten Polymerdünnfilme mittels AFM gemessen.

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM) ist eine wichtige Routineuntersuchungsmethode, bei der nicht nur die Oberflächentopografie der Polymerbürsten abgerastert wird, sondern bei der auch ein besseres Verständnis der mechanischen und chemischen Eigenschaften der Polymerbürsten sowohl im trockenen Zustand (an Luft) als auch in Flüssigkeiten gewonnen werden kann.

Im Wesentlichen besteht das Rasterkraftmikroskop aus einer Blattfeder (Cantilever), an dessen Ende sich eine kegel- oder pyramidenförmige Spitze (Spitzenradius im Bereich von 10-20 nm) aus Silizium oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) befindet, die mit der Probenoberfläche wechselwirkt. Der Cantilever rastert die Probenoberfläche Zeile für Zeile ab, wobei die Probe durch ein Piezostellelement bewegt wird. Die Auslenkung des Cantilevers wird durch das Feedback zwischen Spitze und Oberfläche hervorgerufen und durch einen von dem Cantilever reflektierten Laserstrahl detektiert.

Bei der Rasterkraftmikroskopie werden verschiedene Betriebsarten angewendet, hauptsächlich Kontakt-, Nicht-Kontakt- und Tapping-Modus™. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich der Tapping-Modus zur Schichtdickenbestimmung der (imprägnierten) Polymerdünnfilme angewendet, da dieser weniger Deformationen und Beschädigun-

gen an der Oberfläche verursacht als der Kontakt-Modus und daher für Polymerdünnschichten hervorragend geeignet ist.<sup>215</sup>

## 7.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl.: scanning electron microscopy, SEM) ist ein vielseitiges Verfahren für Untersuchungen von Oberflächen. Dabei wird die Oberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls zeilenweise abgerastert. Die Elektronen werden in einer Elektronenquelle (Glühkathode) erzeugt, von der Anode beschleunigt, in der Kondensorlinse (Magnetspulen) gebündelt und durch die Objektivlinse auf der Probenoberfläche fokussiert. Trifft der Strahl auf die Oberfläche, wechselwirken die Elektronen mit der Probe. Die Sekundärelektronen, die beim Auftreffen aus der Probe herausgeschleudert werden, werden vom Sekundärelektronendetektor registriert, in Spannung umgewandelt und in verstärkter Form an die elektronische Signalverarbeitung weitergeleitet. Dadurch entsteht ein Abbild der Probenoberfläche auf dem Monitorschirm.

Das Verhältnis der abgerasterten Zeilenlänge und Zeilenhöhe auf der Probe bestimmt die Vergrößerung des REM. Die Rückstreuielektronen werden mit dem BSE-Detektor registriert, wodurch Rückschlüsse auf die Homogenität der Probe gezogen werden können.

Das an das Rasterelektronenmikroskop gekoppelte energiedispersive Röntgenspektrometer (EDX) ermöglicht eine schnelle und quantitative Analyse der verschiedenen Elemente in den untersuchten Proben. Diese Methode macht sich zunutze, dass durch den Elektronenstrahl auch Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen werden. Die dabei entstandenen „Lücken“ werden sofort durch energiereichere Elektronen aus der äußeren Schale der Atomhülle durch Emission von Röntgenquanten aufgefüllt, die charakteristisch für die jeweiligen Elemente sind. Da die energiereicheren Elektronen aus verschiedenen Schalen kommen können und die Lücke der jeweiligen Schale auffüllen (für ein Element sind verschiedene Übergänge erlaubt), entstehen spezifische Röntgenquanten. Diese werden mit  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,... gekennzeichnet. Mithilfe der Energie einer Röntgenlinie, d. h. der Position der Röntgenlinien im Spektrum lassen sich die Elemente der Probe eindeutig identifizieren (qualitative Analyse) und über die Anzahl der detektierten

Röntgenquanten Rückschlüsse auf die Konzentrationen der betreffenden Elemente ziehen (quantitative Analyse). Eine Flächenanalyse (mapping; bildliche Darstellung der Elementverteilung in x-y-Richtung) von mineralisierten Proben ermöglicht eine genaue zweidimensionale Elementbestimmung. Damit konnten die anorganischen Nanopartikel, die in den Polymerdünnfilmen eingebettet wurden, qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

### **7.3 Transmissionselektronenmikroskopie**

Mit (HR)TEM wurde die Partikelgröße der anorganischen Nanopartikel bestimmt.

Die (hochauflösende) Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: transmission electron microscopy, TEM) ist eine wichtige Charakterisierungsmethode zur Größenbestimmung von Nanopartikeln. Das TEM weist einen ähnlichen Aufbau wie das REM (Kapitel 7.2) auf. Die Elektronen werden in einer Glühkathode erzeugt, durch die Anode beschleunigt, mittels eines Kondensorsystems fokussiert und treffen auf das abzubildende Objekt. Sowohl die Intensitätsverteilung der Sekundärelektronen als auch die reflektierten Elektronen können ähnlich wie bei der Auflichtmikroskopie zur Darstellung eines Bilds des Objektes (bzw. seiner Oberfläche) genutzt werden. Wie beim REM kann die entstehende Röntgenstrahlung mittels EDX detektiert und zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Probenmaterials herangezogen werden.

Das eigentliche TEM-Bild entsteht durch zahlreiche Wechselwirkungen zwischen den Primärstrahlelektronen und den Probenatomen. Nicht gestreute Elektronen gehen unverändert durch die Probe. Elastisch gestreute Elektronen sind diejenigen, die mit den Atomkernen der Probe wechselwirken. Diese Elektronen werden unter einem großen Winkel gestreut (stark aus ihrer Bahn abgelenkt) und weisen keinerlei Energieverlust auf. Unelastisch gestreute Elektronen wechselwirken mit den Elektronen der Probenatome und weisen einen Energieverlust auf, werden aber unter kleinen Winkeln gestreut (geringe Abweichung aus ihrer Bahn). Diese unterschiedliche Streuung zwischen ungehindert passierenden und von einzelnen Bereichen einer Probe gestreuten Elektronen führt zum Kontrast, der zur Bilderzeugung notwendig ist.

Haben die Elektronen das Objekt passiert, werden sie vom Objektiv wieder eingefangen, wodurch ein Bild entsteht, das daraufhin durch weitere Linsen vergrößert

wird. An Stellen hoher Massendicke der Probe gelangen weniger Elektronen durch das Objektiv auf den Fluoreszenzschirm, dementsprechend erscheinen materiereiche Stellen dunkel; Stellen mit wenig Materie erscheinen hell. Aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie können nur Proben mit geringer Dicke durchstrahlt werden.

## **7.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Zur oberflächenanalytischen Untersuchung und zur Bestimmung der Eindringtiefe der anorganischen Partikel in die Polymermatrix wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) verwendet. Mit ihrer Hilfe können Bindungsinformationen identifiziert und die chemische Zusammensetzung der Proben bestimmt werden. Des Weiteren wurden XPS-Tiefenprofilmessungen aufgenommen.

Als Photonenquellen dienen meist Röntgenröhren, die vorwiegend charakteristische Röntgenstrahlung emittieren. Das monochromatische Röntgenlicht trifft auf die Probe und führt zur Emission von Elektronen, deren kinetische Energien gemessen werden. Die daraus berechneten Bindungsenergien, die die entscheidenden Informationen tragen, werden in einem Photoelektronenspektrum dargestellt. Daher wurde diese Methode zur Bestimmung des Oxidationszustandes der anorganischen Nanopartikel im Polymerdünnfilm verwendet.

## 8 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zuerst die Spezifikationen der verwendeten Geräte und anschließend die Synthesen der in dieser Arbeit verwendeten Polymerbürsten detailliert in allen Einzelschritten beschrieben. Für die verschiedenen Mineralisationen unterschiedlicher anorganischer Materialien werden ausschließlich die optimierten Syntheseverfahren vorgestellt.

### 8.1 Charakterisierung

#### Photolithografie

Die Photolithografie erfolgte an einer Hamamatsu LC8 Quelle, Modell L9588-02 (Hamamatsu Photonics, Iwata-city, Japan) mit tiefem UV-Bereich ( $\lambda = 250$  nm). Das emittierte Licht der Quecksilber-Xenon-Lampe (L10852, 200W) führte über ein 1 m langes Glasfaserkabel (A10014-50-0110,  $\varnothing = 5$  mm) und wurde durch eine Aufweitungslinse (Kondensator E5147-06) auf einen Durchmesser von 4.5 cm, bei einem Abstand zwischen Kondensorausgang und Probenoberfläche von 14 cm, vergrößert. Für einen ähnlichen Aufbau (Aufweitungslinse E5147-04, Glasfaserkabel A10014-35-0110,  $\varnothing = 3,5$  mm) wird vom Hersteller bei einem Probenabstand von 10 mm eine UV-Intensität von  $4500 \text{ mW/cm}^2$  angegeben. Die dazugehörigen Spektren der einzelnen Komponenten des Systems befinden sich im Anhang.

Die reale Lichtintensität in identischem Abstand wurde bei dem verwendeten Aufbau mit einem Leistungsmessgerät der Firma Ophir mit einem LP1-V1 Absorber in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 2200 nm gemessen. Die daraus ermittelte integrierte und absolute Bestrahlungsintensität betrug  $328 \text{ mW/cm}^2$  bzw. 1.61 W. Die Intensität bei dem in dieser Arbeit benutzten Abstand zur Probe (14 cm) betrug  $94 \text{ mW/cm}^2$  bzw. 1.49 W. Die geringere absolute Strahlenintensität ist durch die Aufweitung des Strahles begründet, der bei einem Abstand von 14 cm etwas größer als

der Durchmesser des verwendeten Absorbers ist. Ein Teil der Energie konnte somit nicht gemessen werden, was aber keinen Einfluß auf die für diese Arbeit relevante relative Intensität, die auf die Probe trifft, hat.

Die für die Photolithografie verwendete Quarz-Fotomaske wurde mittels eines Elektronenstrahlschreibers Leica EBPG 5 HR beschrieben.

### **Lichtmikroskopische Aufnahmen**

Zur Beurteilung der Oberflächenmorphologie wurden die erhaltenen mikrostrukturierten polymerisierten Glassubstrate mit einem optischen Mikroskop im differentiellen Interferenzkontrast-Modus (DIC) bzw. mit gekreuzten Polarisatoren untersucht. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einer Hitachi HV-C20A 3-CCD RGB Kamera, die auf ein invertiertes Mikroskop (Olympus IX70) montiert war, aufgenommen.

### **AFM-Untersuchungen**

Die AFM-Messungen wurden an einem Agilent 5500 Rastersondenmikroskop durchgeführt, welches im ACAFM-Modus, auch tapping-Modus genannt, bei Raumtemperatur bedient wurde. Es wurden Olympus OMCC-AC160TS Si-Cantilever mit einem typischen Spitzenradius von ca. 10 nm, einer typischen Federkonstante von 42 N/m und einer typischen Resonanzfrequenz von 340 kHz verwendet.

Die Polymerbürsten wurden an unterschiedlichen Stellen der Probe an Luft abgerastert. Zur Bestimmung der Filmdicke wurde eine Anpassungsmethode der Datenanalysen-Software Gwyddion<sup>79</sup> über das Topografieprofil benutzt.

### **REM-Untersuchungen, EDX-Untersuchungen**

Die energiedispersiven Röntgenspektren wurden an einem Digital Scanning Microscope DSM 962 (Zeiss, Deutschland), ausgestattet mit einem X-Ray Detektor der Firma EDAX vom Typ PV 9780<sup>216</sup> mit einem Energiestahl von 20 kV aufgenommen. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit einem Genesis Softwarepaket.

Um elektrostatische Aufladungen zu vermeiden, wurden sowohl die polymerisierten als auch die mineralisierten Proben vor der Messung mit einer dünnen, gut leitenden Kohlenstoffschicht bedampft.

### **HRTEM-Untersuchungen**

Die Untersuchungen zur Größenbestimmung der Nanopartikel erfolgten mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie an einem Philips CM 20, gekoppelt mit einem EDX Detektor CBED HACDF mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 200 kV.

Bei der Probenvorbereitung wurde der Nanokompositfilm mit einem Skalpell vom Glassubstrat gekratzt und in destilliertem Wasser oder Ethanol gelöst. Nach einigen Sekunden im Ultraschallbad wurde ein Tropfen auf ein mit einem dünnen Kohlenstofffilm überzogenes TEM-Netz gegeben und an Luft getrocknet.

### **XPS-Untersuchungen**

Die Messungen wurden mit einem 5800 Multitechnique ESCA System von Physical Electronics mit monochromatischer Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung (13 kV, 250 W) durchgeführt. Für die Übersichts- und Detail-Messungen wurden am Detektor Passenergien von 187.85 eV und 29.35 eV verwendet.

Da die Proben nur unzureichend elektrisch leitend waren, wurde ein Neutralisator (Strom: 5  $\mu$ A) verwendet. Die Bindungsenergie-Skala wurde mithilfe des C(1s)-Peaks kalibriert. Dabei wurde der Standardwert von 284.8 eV verwendet. Der untersuchte Oberflächenbereich wurde durch eine Apertur auf etwa 800 x 800  $\mu$ m beschränkt. Zwischen Probe und Detektor wurde ein Probenwinkel von 45° eingestellt.

### **Ramanspektroskopie-Untersuchungen**

Die Ramandaten wurden mittels eines konfokalen Ramanmikroskops Labram (Horiba Jobin Yvon GmbH) mit einer Wellenlänge von 633 nm (He-Ne Laser, MELLES GRIOT, 17 mW) erhalten.

### **Photolumineszenz-Untersuchungen**

Die Photolumineszenzspektren wurden mit einem selbst gebauten System, das auf einem invertierten Zeiss Axiovert 135 Mikroskop basiert, gemessen. Als Anregungsquelle wurde ein Ar<sup>+</sup>-Ionenlaser (Stabilite 2017, Spectra Physics, Mountain View, CA), der bei 488 nm betrieben wurde, verwendet. Das Emissionssignal wurde durch ein Objektiv (LD Achroplan 20 $\times$ , Zeiss, Oberkochen, Germany) gesammelt, durch einen Spiegel (Q495LP, AHF, Tübingen, Germany) und Filter (Semrock F40-488, AHF, Tübingen, Germany) geleitet, und am Eingang des Spektrometers (Acton

SpectraPro 2300i, Princeton Instruments, Ottobrunn, Germany) fokussiert. Um das Emissionsspektrum der Kamera (Cascade 512B, Roper Scientific, Ottobrunn Germany) zu projizieren, wurde ein Gitter von 150 Linien/mm gewählt.

### **Fluoreszenz-Untersuchungen**

Die Fluoreszenz-Messungen wurden an einem Spektrometer (Edinburgh Instruments FS920), ausgestattet mit einem Monochromator (Edinburgh Instruments, TMS 300), durchgeführt. Als Lichtquelle wurde eine Xenon-Bogenentladungslampe (OSRAM, XBO 450 W) verwendet. Alle Spektren wurden in Reflexion gemessen.

## 8.2 Chemikalien

- THF<sub>abs</sub> (wasserfreies Tetrahydrofuran, frisch über Kalium getrocknet)
- Toluol<sub>abs</sub> (wasserfreies Toluol, frisch über Natrium getrocknet)
- demineralisiertes Wasser (Reinstwasser, 18.2 mΩ)
  - a) TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, Niederelbert, Deutschland
  - b) Millipore GmbH, Schwalbach, Deutschland

Alle weiteren verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

**Tabelle 16:** Übersicht der verwendeten Chemikalien und Hersteller

Chemikaliename	Hersteller
2,2'-Bipyridin, ≥99%	Aldrich
2-Bromoisobutyrylbromid, z. S.	Aldrich
3-Aminopropyltrimethoxysilan, z. S.	Aldrich
Aceton VLSI Selectipur	Merck
Aceton, z. A.	Merck
Ammoniak (25%), z. A.	Merck
Ammoniumcarbonat, z. A.	Merck
Bleinnitrat, z. A.	Merck
Cadmiumacetat-Dihydrat, z. A.	Merck
Calciumchlorid, z. A.	Merck
Cobaltacetat, 99.995%	Aldrich
Cobaltacetat-Tetrahydrat, reinst	Merck
Dichlormethan, z. A.	Merck
Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat, z. A.	Merck
Eisen(II)sulfat-Heptahydrat, z. A.	Merck
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat, z. A.	Merck
Eisen(III)sulfat-Hydrat, entwässert, z. A.	Aldrich
Essigsäure (100%), z. A.	Merck
Ethanol, z. A.	Merck
Isopropanol, z. A.	Merck
Isopropanol VLSI Selectipur	Merck
Kalium, z. S.	Merck
Kaliumhydroxid, z. A.	Merck
Kupfer(I)bromid, 98%	Aldrich
Kupfer(II)bromid, >99%	Aldrich
Kupferacetat-Monohydrat, z. A.	Merck
Lithiumhydroxid-Monohydrat, 98%	ABCR
Methanol, z. A.	Merck
Methylisobutylketon VLSI Selectipur	Merck
Mineralöl	Cargille Labs

Chemikaliename	Hersteller
Natrium, z. S.	Merck
Natriumcarbonat, wf, z. A.	Merck
Natriumhydrogencarbonat, z. A.	Merck
Natriumhydroxid-Pastillen, z. A.	Merck
Natriummethacrylat, 98%	Aldrich
Natriumsulfid ungefähr Trihydrat	Prolabo
n-Butanol, z. S.	Merck
Pivalinsäurechlorid (Trimethylacetylchlorid), z. S.	Merck
PMMA-Lack (950 000 g/mol)	Allresist
Polyacrylsäure, Natriumsalz, 2100 g/mol	Fluka
Salpetersäure (65%), reinst	Merck
Salzsäure, z. A.	Merck
Schwefelsäure, 95-97%, z. A.	Merck
Tetrahydrofuran (THF), 98%	Merck
Tetraisopropylorthotitanat, z. S.	Merck
Toluol, z. A.	Merck
Triethylamin, z. S.	Merck
Urotropin (Hexamethylentetraamin), z. S.	Merck
Wasserstoffperoxid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), z. A., 30%	Merck
Zinkacetat-Dihydrat, z. A.	Merck
Zinknitrat-Tetrahydrat, z. A.	Merck
Zinn(II)chlorid, wf., z. S.	Merck
Zinn(IV)chlorid-Pentahydrat, 98%	Aldrich

Die Initiatoren **1** und **2** wurden im Kühlschrank bei 4°C gelagert.

Die bei der Mineralisation eingesetzten Stammlösungen wurden jeweils unmittelbar vor der Synthese frisch angesetzt.

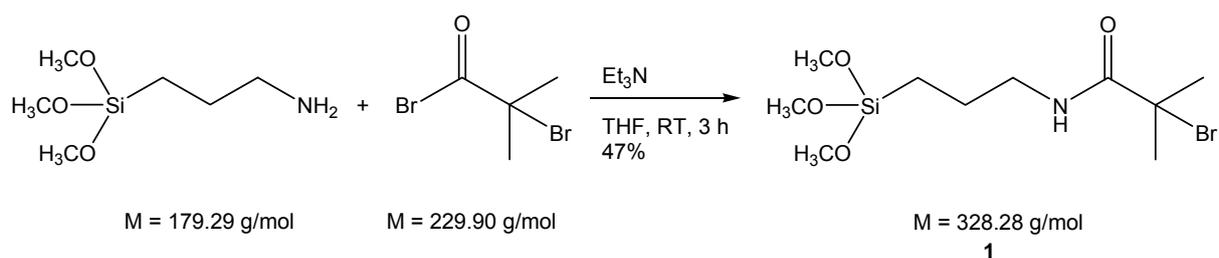
### 8.3 Materialien

- Deckgläser (Durchmesser: 18 mm und 25 mm, rund, Dicke: 0.1 mm, Firma Menzel)
- AZO-Glas (Durchmesser: 18 mm, quadratisch, Dicke: 1 mm, Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Braunschweig, Deutschland)
- ITO-Glas (Durchmesser: 18 mm, quadratisch, Dicke: 0.1 mm, Firma Präzisions Glas & Optik GmbH, Iserlohn, Deutschland)
- TEM-Kupfer-Netze der Firma Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland
- Maskenblanks der Firma Hoya, Tokyo, Japan; Maße zwischen 100.84 mm und 101.60 mm
- Siliziumwafer (Dicke: 625 µm, einseitig poliert, Siltronic AG, München, Deutschland)

## 8.4 Synthesevorschriften

Die hier beschriebenen Syntheseverfahren für die Mineralisation beinhalten ausschließlich die jeweils von mir entwickelten optimalen Bedingungen und Parameter für eine gute Einlagerung bzw. Beschichtung.

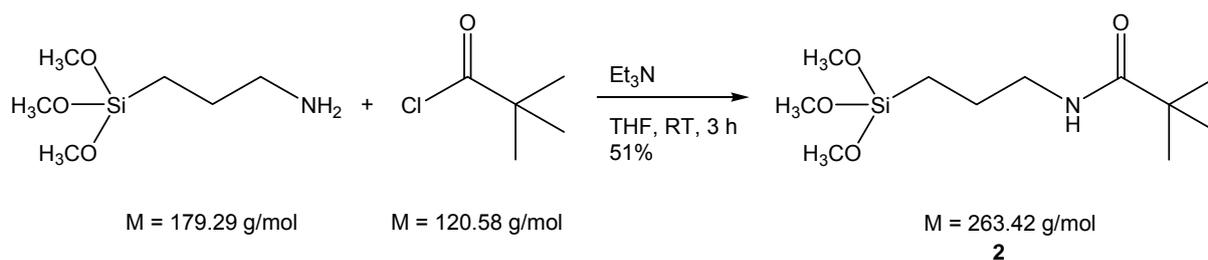
### 8.4.1 Darstellung von 2-Bromo-*N*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-2-methylpropanamid (**1**)<sup>21</sup>



6 ml (48 mmol) 2-Bromoisobutyrylbromid wurden langsam unter Eiskühlung und Argonatmosphäre zu einer Lösung aus 7 ml (40 mmol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 6.7 ml (48 mmol) Triethylamin in 60 mL THF<sub>abs</sub> getropft. Anschließend wurde die Lösung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Triethylammoniumbromid wurde abfiltriert und die Reaktionsmischung auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt. Danach wurde weiteres Et<sub>3</sub>NBr, ggf. durch Zentrifugieren, entfernt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels wurde das ölige Rohprodukt 6 h im Vakuum (0.1 mbar) bei 50°C getrocknet und anschließend mittels Kugelrohrdestillation (180°C / 0.1 mbar) gereinigt. Das Produkt wurde bis zur weiteren Verwendung bei 4°C unter Inertgas aufbewahrt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ [ppm]: 6.87 (1H, s, -NH), 3.57 (9H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.23-3.28 (2H, m, -NCH<sub>2</sub>-), 1.94 (6H, s, -CCH<sub>3</sub>), 1.61-1.69 (2H, m, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 0.63-0.69 (2H, m, -SiCH<sub>2</sub>-); entspricht den Literaturangaben.

### 8.4.2 Darstellung von *N*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)pivalamid (**2**)<sup>99</sup>



6 ml (48 mmol) Trimethylacetylchlorid wurden langsam unter Eiskühlung und Argonatmosphäre zu einer Lösung aus 7 ml (40 mmol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 6.7 ml (48 mmol) Triethylamin in 60 mL THF<sub>abs</sub> getropft. Die Lösung wurde anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und die Reaktionsmischung auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Danach wurde weiteres Et<sub>3</sub>NCl, ggf. durch Zentrifugieren entfernt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels wurde das ölige Rohprodukt 6 h im Vakuum (0.1 mbar) bei 50°C getrocknet und anschließend mittels Kugelrohrdestillation (166°C / 0.1 mbar) gereinigt. Das Produkt wurde bis zur weiteren Verwendung bei 4°C unter Inertgas aufbewahrt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ [ppm]: 6.43 (1H, s, -NH), 3.20 (9H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.84-2.89 (2H, m, -NCH<sub>2</sub>-), 1.23-1.30 (2H, m, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 0.85 (6H, s, -CCH<sub>3</sub>), 0.24-0.29 (2H, m, -SiCH<sub>2</sub>-); entspricht den Literaturangaben.

### 8.4.3 Reinigung der Deckgläser

Die Deckgläser wurden sukzessive in Methanol und Reinstwasser für jeweils 15 min im Ultraschall behandelt. Anschließend wurden die Gläser in Piranhalösung (Caro'sche Säure) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 7:3) für 30 min bei 120-130°C eingelegt, um verbliebene organische Rückstände zu entfernen und gleichzeitig Silanol-Gruppen an der Glasoberfläche zu bilden. Die gereinigten Gläser wurden daraufhin intensiv mit reichlich Reinstwasser gewaschen, dann mit Methanol, anschließend mit Dichlormethan gesäubert und im Argonstrom getrocknet.

#### **8.4.4 Reinigung der AZO- und ITO-Substrate**

Die AZO- und ITO-Substrate wurden nacheinander für jeweils 15 min in Methanol und Reinstwasser im Ultraschall behandelt. Anschließend wurden die Substrate 30 min bei 70°C in eine Lösung aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> (25%):H<sub>2</sub>O = 1:1:5 eingelegt. Die gereinigten Substrate wurden daraufhin mit reichlich Reinstwasser gewaschen, sukzessive mit Methanol und Dichlormethan gesäubert und im Argon-Strom getrocknet.

Für die Untersuchungen zur Abscheidung von ZnS in der PMAA-Matrix (Kapitel 4.3 und 4.4) wurden die AZO-Substrate nach der in Kapitel 8.4.3 beschriebenen Methode gereinigt.

#### **8.4.5 Beschichtung der gereinigten Deckgläser mit Initiator**

Die Deckgläser wurden in speziellen Teflonbehältern<sup>a</sup> für 30 min in eine 10 mM Lösung aus Initiator 1 (oder einer Lösung aus Initiator 1 und dem Derivat 2 im entsprechenden Verhältnis) in Toluol<sub>abs</sub> eingelegt. Die so beschichteten Gläser wurden dann mit Toluol<sub>abs</sub> gewaschen, anschließend im Ultraschall erst mit Dichlormethan und dann mit Aceton jeweils für 1 min behandelt. Danach wurden die beschichteten Deckgläser im Argonstrom getrocknet.

#### **8.4.6 Belichtung der mit Initiatormolekülen beschichteten Gläser**

Um mikrostrukturierte Polymersubstrate zu erhalten, wurden die mit Initiatormolekülen beschichteten Substrate für 15 min mit UV-Licht ( $\lambda = 250$  nm) bestrahlt. Durch das Auflegen verschiedener Masken können unterschiedliche Strukturen hergestellt werden, da an den Stellen, die durch die Maske vor der UV-Strahlung geschützt sind, im folgenden Syntheseschritt die Polymerisation erfolgen kann. An den anderen Stellen trifft die Strahlung ungehindert auf die Initiatormoleküle und deaktiviert diese durch Abspaltung eines Bromradikals.

---

<sup>a</sup> siehe Anhang.

#### **8.4.7 Allgemeines Verfahren für die ATRP mit Natriummethacrylat**

Die oberflächeninitiierte ATRP wurde wie folgt durchgeführt: Es wurde eine Lösung aus 21.6 g (200 mmol) Natriummethacrylat und 780 mg (5 mmol) Bipyridin in 25 ml H<sub>2</sub>O unter Rühren bei 50°C hergestellt. Bei 20°C wurde der pH-Wert der Lösung mit einer 0.1 M NaOH-Lösung auf pH = 9 eingestellt. Anschließend wurden 90 mg (0.4 mmol) CuBr<sub>2</sub> zugegeben. Die Lösung wurde mittels drei „freeze-pump-thaw cycles“ entgast, wobei jeweils die Lösung zuerst für 10 min in flüssigem Stickstoff eingefroren und dann der Kolben für 10 min evakuiert (0.1 mbar) wurde. Danach wurden 287 mg (2 mmol) CuBr hinzugegeben und die Lösung unter Schutzgas in die Behälter mit den belichteten Deckgläsern überführt. Nach 30 min wurde die Polymerisationsreaktion durch Entfernung der Gläser aus dem Reaktionsbehälter und sofortigem gründlichen Spülen mit Wasser abgebrochen. Dann wurden die Gläser 24 Stunden in Reinstwasser eingelegt, wobei das Wasser regelmäßig erneuert wurde. Abschließend wurden die Gläser an der Luft getrocknet.

#### **8.4.8 Beschichtung mit Cadmiumsulfid**

Die (strukturierten) polymerisierten Gläser wurden für 15.5 h in eine 10 mM CdAc<sub>2</sub>-Lösung eingelegt. Danach wurden sie mit Reinstwasser gespült, für zwei Stunden in eine 10 mM Na<sub>2</sub>S-Lösung gelegt, erneut mit Reinstwasser gespült und an der Luft getrocknet.

#### **8.4.9 Beschichtung mit Zinksulfid**

Die (strukturierten) polymerisierten AZO-Gläser wurden für 16.5 h in eine 10 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung eingelegt. Danach wurden sie mit Reinstwasser gespült, für 20 h in eine 10 mM Na<sub>2</sub>S-Lösung gelegt, erneut mit Reinstwasser gespült und an der Luft getrocknet.

#### **8.4.10 Beschichtung mit Kupfer dotiertem Zinksulfid**

Die (strukturierten) Polymerbürsten wurden jeweils in eine 10 mM ZnAc<sub>2</sub>-Lösung mit unterschiedlichen Mengen an CuCl<sub>2</sub> (10 mol%, 1 mol%, 0.5 mol% und 0.25 mol%) für 16 h eingelegt, bevor sie nach Reinigung mit Reinstwasser in eine 10 mM Sulfidlösung (20 min) getaucht wurden.

#### **8.4.11 Beschichtung mit Bleisulfid**

Die (strukturierten) polymerisierten Gläser wurden für 15.5 h in eine 10 mM  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eingelegt. Danach wurden sie mit Reinstwasser gespült, für 10 min in eine 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gelegt, erneut mit Reinstwasser gespült und an der Luft getrocknet.

#### **8.4.12 Beschichtung mit Cobaltsulfid**

Die polymerisierten Gläser wurden in eine 10 mM  $\text{CoAc}_2$ -Lösung für 15.5 h eingelegt. Danach wurden sie mit Reinstwasser gespült, für 20 min in eine 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gelegt, erneut mit Reinstwasser gespült und an der Luft getrocknet.

#### **8.4.13 Beschichtung mit Kupfersulfid**

Die (mikrostrukturierten) PMAA-Substrate wurden für 15 h in eine 10 mM  $\text{CuAc}_2$ -Lösung eingelegt. Anschließend wurden sie mit Reinstwasser gespült und für 5 min in eine 5 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gelegt. Nach erneutem Spülen mit Wasser wurde das Substrat an der Luft getrocknet.

#### **8.4.14 Beschichtung mit Eisensulfid**

Die (strukturierten) Polymerbürsten-Substrate wurden für 16 h in eine 100 mM  $\text{FeCl}_2$ -Lösung gelegt. Danach wurden sie mit Reinstwasser gespült, für 5 min in eine 10 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gelegt, erneut mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet.

#### **8.4.15 Beschichtung mit Eisenoxid**

Die Herstellung der Eisenoxidpartikel in den Bürsten erfolgte nach Literatur.<sup>169</sup> Die polymerisierte Probe wurde für 12 h in eine frisch hergestellte Lösung aus  $1.9 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{FeSO}_4$ - und  $2.1 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (Verhältnis 1:1) gelegt. Anschließend wurde die Probe mit Reinstwasser gespült und an Luft getrocknet.

#### **8.4.16 Beschichtung mit Zinnsulfid**

Die (strukturierten) polymerisierten Glassubstrate wurden für 15 h in eine 10 mM  $\text{SnCl}_2$ -Lösung gelegt, mit Reinstwasser gespült, anschließend 20 min einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre ausgesetzt, erneut mit Reinstwasser gespült und an der Luft getrocknet.

#### **8.4.17 Beschichtung mit Titandioxid**

Die (mikrostrukturierten) PMAA-Substrate wurden für 30 min in eine 290 mM ethanolische TiP-Lösung eingelegt. Anschließend wurden sie mit Reinstwasser gespült und an der Luft getrocknet.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] a) J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3196–3210; b) G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237; c) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, *282*, 1111–1114.
- [2] a) I. Gorelikov, E. Kumacheva, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4122–4127; b) P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511–525; c) S. Komarneni, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1219–1230; d) D. Yu. Godovski, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *119*, 79–122.
- [3] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 705–722.
- [4] S. Mann, *Nature* **1988**, *332*, 119–124.
- [5] B. A. Gotliv, L. Addadi, S. Weiner, *ChemBioChem* **2003**, *4*, 522–529.
- [6] X. K. Zhao, Y. Yuan, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1249–1252.
- [7] H. Xiong, M. Cheng, Z. Zhou, X. Zhang, J. Shen, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 529–532.
- [8] F. C. Meldrum, J. Flath, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, *13*, 2033–2049.
- [9] C. Loppacher, S. Trogisch, F. Braun, A. Zherebov, S. Grafstro, L. M. Eng, B. Voit, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1936–1940.
- [10] S. T. Selvan, J. P. Spatz, H.-A. Klok, M. Möller, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 132–134.
- [11] H. Althues, R. Palkovits, A. Rumpelcker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1068–1072.
- [12] C. Lü, Y. Cheng, Y. Liu, F. Liu, B. Yang, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1188–1192.
- [13] M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Putrella, A. Agostano, *Nanotechnology* **2004**, *15*, S240–S244.
- [14] G. L. Whiting, H. J. Snaith, S. Khodabakhsh, J. W. Andreasen, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, N. C. Greenham, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 573–578.
- [15] S. Krishnan, C. J. Weinman, C. K. Ober, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3405–3413.
- [16] J. E. Raynor, J. R. Capadona, D. M. Collard, T. A. Petrie, A. J. García, *Biointerphases* **2009**, *4*, FA3–FA16.
- [17] T. Matsuda, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 67–106.
- [18] S. T. Milner, *Science* **1991**, *251*, 905–914.
- [19] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühle, *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [20] R. Iwata, P. Suk-Ink, V. P. Hoven, A. Takahara, K. Akiyoshi, Y. Iwasaki, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 2308–2314.
- [21] S. Tugulu, A. Arnold, I. Sielaff, K. Johnsson, H.-A. Klok, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1602–1607.

- [22] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, E. A. Wilder, R. J. Spontak, *Langmuir* **2000**, *16*, 8221–8225.
- [23] S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas, M. F. Rubner, *Langmuir* **2000**, *16*, 1354–1359.
- [24] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1997**, *13*, 2059–2067.
- [25] I. S. Maeng, J. W. Park, *Langmuir* **2003**, *1*, 4519–4522.
- [26] F. Yu, F. Mücklich, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C.-M. Lehr, U. Bakowsky, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1160–1167.
- [27] L. J. Gua, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 495–513.
- [28] R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 243–247.
- [29] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir* **2002**, *18*, 8672–8684.
- [30] R. Advincula, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 107–136.
- [31] G. Carrot, D. Rutot-Houzé, A. Pottier, P. Degée, J. Hilborn, P. Dubois, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8400–8404.
- [32] M. Weck, J. J. Jackiw, R. R. Rossi, P. S. Weiss, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4088–4089.
- [33] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [34] J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 1043–1059.
- [35] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [36] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379–410.
- [37] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402–1472.
- [38] J. Rühle, M. Ballauff, M. Biesalski, P. Dziezok, F. Gröhn, D. Johannsmann, N. Houbenov, N. Hugenberg, R. Konradi, S. Minko, M. Motornov, R. R. Netz, M. Schmidt, C. Seidel, M. Stamm, T. Stephan, D. Usov, H. Zhang, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *165*, 79–150.
- [39] M. Biesalski, D. Johannsmann, J. Rühle, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4988–4994.
- [40] J.-S. Wang; K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [41] W. T. Eckenhoff, T. Pintauer, *Catalysis Reviews* **2010**, *52*, 1–59.
- [42] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901–915.
- [43] K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3095–3102.
- [44] S. Tugulu, R. Barbey, M. Harms, M. Fricke, D. Volkmer, A. Rossi, H.-A. Klok, *Macromolecules* **2007**, *40*, 168–177.
- [45] K. A. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4039–4047.
- [46] N. K. Singha, B. Klumperman, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1116–1120.
- [47] a) M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424–1431; b) M. Beinhoff, J. Frommer, K. R. Carter, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3425–3431.
- [48] Q. He, A. Kueller, S. Schilp, F. Leisten, H.-A. Kolb, M. Grunze, J. Li, *Small* **2007**, *3*, 1860–1865; b) D. M. Jones, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1256–1259.
- [49] a) B. Radhakrishnan, A. N. Constable, W. J. Brittain, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1828–1833; b) B. Radhakrishnan, R. Ranjan, W. J. Brittain, *Soft Matter* **2006**, *2*, 386–396, c) J. Shan, H. Tenhu, *Chem. Commun.* **2007**, 4580–4598.

- [50] a) K. Min, J. Hu, C. Wang, A. Elaissari, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 892–900; b) M. M. Guerrini, B. Charleu, J.-P. Vairon, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 669–674; c) B. Charleux, F. D'Agosto, G. Delaittre, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, *233*, 125–183.
- [51] a) B. Mu, T. Wang, P. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3069–3072; b) Y. Zhang, X. Li, G. Deng, Y. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1394–1403.
- [52] a) N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1787–1789; b) H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, D. E. Fogg, R. R. Schrock, E. L. Thomas, M. F. Rubner, M. G. Bawendi, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4390–4399. c) H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7965–7974; d) M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837–5842.
- [53] a) N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1787–1789; b) H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, D. E. Fogg, R. R. Schrock, E. L. Thomas, M. F. Rubner, M. G. Bawendi, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4390–4399. c) H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7965–7974; d) M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837–5842.
- [54] L. L. Beecroft, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1302–1317.
- [55] C. Lü, C. Guan, Y. Liu, Y. Cheng, B. Yang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2448–2454.
- [56] T. Kyprianidou-Leodidou, W. Caseri, U. W. Suter, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8992–8997.
- [57] C. Lü, Z. Cui, Z. Li, B. Yang, J. Shen, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 526–530.
- [58] L. H. Lee, W. C. Chen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1137–1142.
- [59] R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science* **1992**, *257*, 219–223.
- [60] B. H. Sohn, R. E. Cohen, G. C. Papaefthymiou, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *182*, 216–224.
- [61] a) R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *65*, 1–31; b) B. Cao, Y. Jiang, C. Wang, W. Wang, L. Wang, M. Niu, W. Zhang, Y. Li, S.-T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1501–1506.
- [62] F. Fischer, H.-E. Gumlich, E. Krautz, H. Lange, N. Riehl, A. Scharmann, A. Schmillen, H. Vogel, *Einführung in die Lumineszenz*, Thiemig Verlag KG, München, **1971**.
- [63] T. Douglas, *Science* **2003**, *299*, 1192–1193.
- [64] Y. Gao, K. Koumoto, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1983–2017.
- [65] D. Braga, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5702–5704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5544–5546.
- [66] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. Guan, G. Chen, R. S. Krishnan, *Science* **2006**, *311*, 1740–1743.
- [67] O. Azzaroni, A. A. Brown, N. Cheng, A. Wei, A. M. Jonasc, W. T. S. Huck, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3433–3439.
- [68] S. G. Boyes, B. Akgun, W. J. Brittain, M. D. Foster, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9539–9548.
- [69] S. Tugulu, M. Harms, M. Fricke, D. Volkmer, H.-A. Klok, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7619–7623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7458–7461.

- [70] Laser 2000 GmbH, Wessling/München, Deutschland; <http://www.laser2000.de>.
- [71] Institut für Optoelektronik, Ulm, Deutschland, <http://www.uni-ulm.de/in/opto>.
- [72] Süss MicroTec AG, Garching, Deutschland; <http://www.suss.com>.
- [73] R. L. Seliger, W. P. Fleming, *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 1416-1422.
- [74] C. A. Volkert, A. M. Minor, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 389-399.
- [75] Yao, N, Introduction to the focused ion beam system. In N. Yao (Ed.), *Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications*, (2007) (pp. 1-31), Cambridge University Press.
- [76] A. Rezaee, L. C. Pavelka, S. Mittler, *Nanoscale Res. Lett.*, **2009**, *4*, 1319-1323.
- [77] B. Prével, J.-M. Benoit, L. Bardotti, P. Mélion, A. Ouerghi, D. Lucot, E. Bourhis, J. Gierak *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *99*, 083116-1 – 083116-3.
- [78] FEI Company, Hillsboro, USA; [http://www.fei.com/uploadedFiles/DocumentsPrivate/Content/2007\\_02\\_Quanta\\_3D\\_FEG\\_Datasheet.pdf](http://www.fei.com/uploadedFiles/DocumentsPrivate/Content/2007_02_Quanta_3D_FEG_Datasheet.pdf)
- [79] <http://gwyddion.net/>
- [80] R. A. Hatton, S. R. Day, M. A. Chesters, M. R. Willis, *Thin Solid Films* **2001**, *394*, 292–297.
- [81] *Lithografie – Theorie und Anwendung von Photolacken, Entwicklern, Ätzchemikalien und Lösemitteln*, MicroChemicals GmbH, Ulm, **2007**.
- [82] ALLRESTIST GmbH, Strausberg, Deutschland, [http://www.allresist.de/wMedia/pdf/wDeutsch/produkte\\_ebeamresist/AR\\_P631\\_679.pdf](http://www.allresist.de/wMedia/pdf/wDeutsch/produkte_ebeamresist/AR_P631_679.pdf).
- [83] W.-K. Lee, M. Patra, P. Linse, S. Zauscher, *Small* **2007**, *3*, 63–66.
- [84] a) A. G. Koutsioubas, A. G. Vanakaras, *Langmuir* **2008**, *24*, 13717–13722; b) M. Patra, P. Linse, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 133–137.
- [85] Incelltec GmbH, Aachen, Deutschland, [www.incelltec.de](http://www.incelltec.de).
- [86] P. de Groot, X. C. de Lega, J. Kramer, M. Turzhitsky, *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 4571–4578.
- [87] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland: Amsterdam, The Netherlands, **1977**.
- [88] J. Schwider, R. Burow, K.-E. Elssner, J. Grzanna, R. Spolaczyk, K. Merkel, *Appl. Opt.* **1983**, *22*, 3421–3432.
- [89] K. Creath, *Surface Characterization and Testing*. SPIE Proceedings **1986**, *680*, 19–28.
- [90] D. Esser, D. Mahlmann, D. Wortmann, J. Gottmann, *Appl. Phys. B.* **2009**, *96*, 453–457.
- [91] D. Mahlmann, J. Jahnke, P. Loosen, *Eur. J. Phycol.* **2008**, *43*, 355–364.
- [92] J. Jahnke, D. Mahlmann, *J. Appl. Phycol.* **2010**, *22*, 117–122.
- [93] a) A. Y. Sankhe, S. M. Husson, S. M. Kilbey II, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 566–575; b) L. A. Bimendina, V. V. Roganov, E. A. Bekturov, *J. Polymer Sci.: Symposium* **1974**, *44*, 65–74; c) M. Biesalski, J. Rühle, D. Johannsmann, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7029–7037; d) M. Niwa, T. Mori, N. Higashi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1936–1940.
- [94] D. Volkmer, M. Harms, L. Gower, A. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 639–644; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 645–650.
- [95] S. Mann, *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [96] S. R. Dickinson, K. M. McGrath, *Analyst* **2001**, *126*, 1118–1121.
- [97] a) C. G. Kontoyannis, N. V. Vagenas, *Analyst*, **2000**, *125*, 251–255; b) C. Gabrielli, R. Jaouhari, S. Joiret, G. Maurin, P. Rousseau, *J. Electrochem.*

- Soc. **2003**, 150, C478–C484; c) W. B. White, *Intern. J. Speleology* **2006**, 35, 103–107.
- [98] a) S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 38–42; b) C. J. Stephens, S. F. Ladden, F. C. Meldrum, H. K. Christenson, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 2108–2115; c) J. Xiao, Z. Wang, Y. Tang, S. Yang, *Langmuir* **2010**, 26, 4977–4983; d) S. Bentov, S. Weil, L. Glazer, A. Sagi, A. Berman, *J. Struct. Biol.* **2010**, 171, 207–215; e) T. Y.-J. Han, J. Aizenberg, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1064–1068.
- [99] S. Tugulu, H.-A. Klok, *Biomacromolecules* **2008**, 9, 906–912.
- [100] a) J. Yua, X. Zhao, B. Chenga, Q. Zhang, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 861–867; b) H. Nebel, M. Eppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1439–1443.
- [101] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego, **1992**.
- [102] S. S. Sheiko, F. C. Sun, A. Randall, D. Shirvanyants, M. Rubinstein, H.-I. Lee, K. Matyjaszewski, *Nature* **2006**, 440, 191–194.
- [103] J. Riga, J. J. Verbist, P. Josseaux, A. Kirsch-de Mesmaeker, *Surf. Interface Anal.* **1985**, 7, 163–168.
- [104] a) S. Oswald, W. Brückner, *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 17–22; b) D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello, C. Sada, *Chem. Vap. Deposition* **2004**, 10, 229–236.
- [105] a) R. Konradi, J. Rühle, *Macromolecules* **2005**, 38, 4345–4354; b) R. Konradi, J. Rühle, *Macromolecules* **2004**, 37, 6954–6961.
- [106] X. Lü, N. Lü, J. Gao, X. Jin, C. Lü, *Polym. Int.* **2007**, 56, 601–605.
- [107] T. Nobuta, T. Ogawa, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 1800–1812.
- [108] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 416–419.
- [109] K. Jayanthi, S. Chawla, H. Chander, D. Haranath, *Cryst. Res. Technol.* **2007**, 42, 976–982.
- [110] P. Yang, M. Lü, D. Xü, D. Yuan, G. Zhou, *Appl. Phys. A* **2001**, 73, 455–458.
- [111] S. Lee, D. Song, D. Kim, J. Lee, S. Kim, I. Y. Park, Y. D. Cho, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 342–346.
- [112] S. J. Xu, S. J. Chua, B. Liu, L. M. Gan, C. H. Chew, G. Q. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 478–480.
- [113] A. A. Khosravi, M. Kundu, L. Jatwa, S. K. Deshpande, U. A. Bhagwat, M. Sastry, S. K. Kulkarni, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2702–2704.
- [114] J. Huang, Y. Yang, S. Xue, B. Yang, S. Liu, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2335–2337.
- [115] A. A. Bol, J. Ferwerda, J. A. Bergwerff, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2002**, 99, 325–334.
- [116] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 7315–7322.
- [117] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 138–142.
- [118] L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3459–3461.
- [119] W. Lu, J. Fang, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19219–19222.
- [120] R. D. Schaller, M. A. Petruaka, V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13765–13768.

- [121] a) Z. L. Wang, B. Zhao, F. Zhang, W. Mao, G. Qian, X. Fan, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3733–3735; b) H. Hirata, K. Higashiayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2420–2423; c) R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Gratzel, U. Bach, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7578–7580.
- [122] J. H. Warner, A. A. R. Watt, D. R. Tilley, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2381–2384.
- [123] a) F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773–780; b) M. A. Hines, G. D. Scholes, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844–1849; c) A. A. Watt, P. Meredith, J. D. Riches, S. Atkinson, H. Rubinsztein-Dunlop, *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 320–322.
- [124] X. Lu, Y. Zhao, C. Wang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2485–2488.
- [125] P. Lutsyk, L. Dzura, A. Kutsenko, Ya. Vertsimakha, J. Sworakowski, *Semicond. Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics* **2005**, *8*, 54–59.
- [126] A. Stavriniadis, S. Xu, J. H. Warner, J. L. Hutchison, J. M. Smith, A. A. R. Watt, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 445608-1–445608-7.
- [127] S. Yang, S. Wang, K. K. Fung, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 119–126.
- [128] Y. Zhang, Y. Fang, S. Wang, S. Lin, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *272*, 321–325.
- [129] G. Li, C. Li, H. Tang, K. Cao, J. Chen, Y. Jin, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2755–2758.
- [130] L. Zimmermann, M. Weibel, W. Caseri, U. W. Suter, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1742–1748.
- [131] W. Weibel, W. Caseri, U. W. Suter, H. Kiss, E. Wehrli, *Polym. Adv. Technol.* **1991**, *2*, 75–80.
- [132] J. Yang, J. Peng, Q. Zhang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3991–3995.
- [133] H. Zhao, M. Chaker, D. Ma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14754–14761.
- [134] X. Lu, Y. Zhao, C. Wang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2485–2488.
- [135] Y. G. Feng, T. He, N. Alonso-Vante, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 26–28.
- [136] X. Y. Chen, Z. J. Zhang, Z. G. Qiu, C. W. Shi, X. L. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 271–275.
- [137] S.-J. Bao, Y. Li, C. M. Li, Q. Bao, Q. Lu, J. Guo, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3745–3749.
- [138] D. Chen, K. B. Tang, G. Z. Shen, J. Sheng, Z. Fang, X. M. Liu, H. G. Zheng, Y. T. Qian, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 206–209.
- [139] X. F. Qian, X. M. Zhang, C. Wang, K. B. Tang, Y. Xie, Y. T. Qian, *J. Alloys Compd.* **1998**, *278*, 110–112.
- [140] Y. D. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1389–1399.
- [141] Die Hydroentschwefelung ist der Standardkatalyseprozess, um den Schwefelgehalt in Erdölprodukten abzubauen. Bei diesem Vorgang wird die schwefelhaltige Fraktion des Rohöls mit Wasserstoff und einem Katalysator gemischt, um zu Schwefelwasserstoff zu reagieren. Normalerweise besteht der Katalysator aus Aluminium, welches mit Kobalt und Molybdän imprägniert ist.  
(Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Deutschland,  
[http://www.hielscher.com/ultraschall/oil\\_desulfurization\\_01.htm](http://www.hielscher.com/ultraschall/oil_desulfurization_01.htm))
- [142] X. F. Qian, J. Yin, Y. F. Yang, Q. H. Lu, Z. K. Zhu, J. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2744–2749.

- [143] H. Bi, X. Jiang, C. Yang, J. Hong, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2606–2611.
- [144] I. Tabakovic, S. Riemer, K. Tabakovic, M. Sun, M. Kief, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C586–C593.
- [145] a) X. Wang, C. Xu, Z. Zhang, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 345–348; b) W. Liang, M. H. Whangbo, *Solid State Commun.* **1993**, *85*, 405–408; c) J. Janata, M. Josowicz, D. M. DeVaney, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 207–228; d) X. H. Liao, N. Y. Chen, S. Xu, S. B. Yang, J. J. J. Zhu, *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 593–598.
- [146] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochim. Acta* **2000**, *361*, 31–52.
- [147] W. Zhang, X. Wen, S. Yan, *Langmuir* **2003**, *19*, 4420–4426.
- [148] J.-S. Chung, H.-J. Sohn, *J. Power Sources* **2002**, *108*, 226–231.
- [149] F. Zhang, S. S. Wong, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4541–4554.
- [150] V. Janickis, R. Maciulevičius, R. Ivanauskas, I. Ancutienė, *Materials Science-Poland* **2005**, *23*, 715–727.
- [151] V. Krylova, M. Andrulevičius, *Intern. J. Photoenergy* **2009**, Article ID 304308, 1–8. doi:10.1155/2009/304308.
- [152] M. H. Kunita, E. M. Giroto, E. Radovanovic, M. C. Gonçalves, O. P. Ferreira, E. C. Muniz, A. F. Rubira, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *202*, 223–231.
- [153] R. Narizzano, V. Erokhin, C. Nicolini, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15798–15802.
- [100] J. Cardoso, O. Gomez Daza, L. Ixtilco, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **2001**, *16*, 123–127.
- [100] Y. Zhang, L. Yao, Y. Qi, L. Sun, Z. Wu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50*, 3–7.
- [156] T. Kyprianidou-Leodidou, H.-J. Althaus, Y. Wyser, D. Vetter, M. Büchler, W. Caseri, U. W. Suter, *Mater. Res. Soc.* **1997**, *12*, 2198–2206.
- [157] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R167–R181.
- [158] a) S. Goodwin, C. Peterson, C. Hoh, C. Bittner, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 132–139; b) F. Scherer, M. Anton, U. Schillinger, J. Henke, C. Bergemann, A. Krüger, B. Gänsbacher, C. Plank, *Gene Ther.* **2002**, *9*, 102–109; c) C. Bergemann, D. Müller-Schulte, J. Oster, L. à Brassard, A. S. Lübke, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 45–52; d) S. R. Rudge, T. L. Kurtz, C. R. Vessely, L. G. Catterall, D. L. Williamson, *Biomaterials* **2000**, *21*, 1411–1420.
- [159] M. Shinkai, *J. Biosci. Bioeng.* **2002**, *94*, 606–613.
- [160] K. A. Hinds, J. M. Hill, E. M. Shapiro, M. O. Laukkanen, A. C. Silva, C. A. Combs, T. R. Varney, R. S. Balaban, A. P. Koretsky, C. E. Dunbar, *Blood* **2003**, *102*, 867–872.
- [161] a) J.-M. Nam, C. S. Thaxton, C. A. Mirkin, *Science* **2003**, *301*, 1884–1886; b) C. C. Berry, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 543–547; c) U. Jeong, X. W. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. N. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 33–60; d) D. R. Baselt, G. U. Lee, M. Natesan, S. W. Metzger, P. E. Sheehan, R. J. Colton, *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13*, 731–739; e) P. R. Levison, S. E. Badger, J. Dennis, P. Hathi, M. J. Davies, I. J. Bruce, D. Schimkat, *J. Chromatogr. A* **1998**, *816*, 107–111.
- [162] a) I. Šafařík, M. Šafaříková, *J. Chromatogr. B* **1999**, *722*, 33–53; b) M. Tudorache, M. Co, H. Lifgren, J. Emneus, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7156–7162; c) A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995–4021; d) B. Yoza, M. Matsumoto, T. Matsunaga, *J. Biotechnol.* **2002**, *94*, 217–224.

- [163] W. Chen, X. W. Li, G. Xue, Z. Q. Wang, W. Q. Zou, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *218*, 215–221.
- [164] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242–1266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
- [165] W.-D. Zhang, H.-M. Xiao, L.-P. Zhu, S.-Y. Fu, M.-X. Wan, *J. Polymer Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 320–326.
- [166] B. H. Sohn, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 264–269.
- [167] S. Yu, G. M. Chow, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2781–278.
- [168] J. Huang, B. Han, W. Yue, H. Yan, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3812–3818.
- [169] W. S. Choi, H. Y. Koo, J. Y. Kim, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1–5.
- [170] J. Huang, S. Wan, M. Guo, H. Yan, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4535–4541.
- [171] S. Muranaka, Y. Bando, T. Takaoa, *Thin Solid Films* **1981**, *86*, 11–19.
- [172] J. C. Manificier, *Thin Solid Films* **1982**, *90*, 297–308.
- [173] K. Deraman, S. Sakrani, B. B. Ismail, Y. Wahab, R. D. Gould, *Int. J. Electronics* **1994**, *76*, 917–922.
- [174] K. C. Song, J. H. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 193–196.
- [175] T. Jiang, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1099–1108.
- [176] a) A. Lopez, A. Artiz, *Semicond. Sci. Technol.* **1994**, *9*, 2130–2133; b) S. K. Arora, D. H. Patel, M. K. Agarwal, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 3979–3983.
- [177] A. Ortiz, J. C. Alonso, M. Garcia, J. Toriz, *Semicond. Sci. Technol.* **1996**, *11*, 243–247.
- [178] M. Sugiyama, K. Miyauchi, T. Minemura, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 8723–8725.
- [179] J. P. Singh, R. K. Bedi, *Thin Solid Films* **1991**, *199*, 9–12.
- [180] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernandez, M. Ocampo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1989**, *22*, 829–836.
- [181] M. Ristov, G. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, *Thin Solid Films* **1989**, *173*, 53–58.
- [182] Z. Wang, S. Qu, X. Zeng, J. Liu, Ch. Zhang, F. Tan, L. Jin, Z. Wang, *J. Alloys Compd.* **2009**, *482*, 203–207.
- [183] P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Thin Solid Films* **1994**, *239*, 85–92.
- [184] a) Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871–10878; b) H. Kominami, S. Muratami, J. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10501–10507.
- [185] a) B. O' Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; b) A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68; c) C. A. Bignozzi, R. Argazzi, C. J. Kleverlaan, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 87–96; d) S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10004–10010; e) J. Nelson, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15374–15380.
- [186] a) Y. Zhu, J. Shi, Z. Zhang, C. Zhang, X. Zhang, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 120–124; b) R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, G. L. Sharma, *Sens. Actuators, B* **1998**, *46*, 194–201; c) M. C. Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M. C. Casale, M. Notaro, *Sens. Actuators, B* **1999**, *58*, 310–317; d) E. Traversa, G. Gusmano, G. Gnappi, A. Montenero, *Sens. Actuators, B* **1996**, *31*, 59–70.
- [187] a) B. L. Bischoff, M. A. Anderson, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1772–1778; b) J. B. Yin, X. P. Zhao, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4633–4640; c) C. P. Sibin, S. R. Kumar, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2876–2881.

- [188] P. A. van Hal, M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, L. H. Slooff, W. J. H. van Gennip, P. Jonkheijm, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 118–121.
- [189] C. Y. Kwong, W. C. H. Choy, A. B. Djurišić, P. C. Chui, K. W. Cheng, W. K. Chan, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1156–1161.
- [190] Y.-Y. Lin, T.-H. Chu, S.-S. Li, C.-H. Chuang, C.-H. Chang, W.-F. Su, C.-P. Chang, M.-W. Chu, C.-W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3644–3649.
- [191] T.-W. Zeng, Y.-Y. Lin, H.-H. Lo, C.-W. Chen, C.-H. Chen, S.-C. Liou, H.-Y. Huang, W.-F. Su, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5387–5392.
- [192] S. Yamada, Z. Wang, E. Mouri, K. Yoshinaga, *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 139–146.
- [193] C. Sciancalepore, T. Cassano, M. L. Curri, D. Mecerreyes, A. Valentini, A. Agostiano, R. Tommasi, M. Striccoli, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 205705-1–205705-8.
- [194] H. I. Elim, B. Cai, Y. Kurata, O. Sugihara, T. Kaino, T. Adschiri, A.-L. Chu, N. Kambe, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10143–10148.
- [195] J. Geserick, *Synthese mesoskopisch organisierter Nanopartikel*, Dissertation, Universität Ulm, **2009**.
- [196] D. Huang, Z.-D. Xiao, J.-H. Gu, N.-P. Huang, C.-W. Yuan, *Thin Solid Films* **1997**, *305*, 110–115.
- [197] R. Rizza, D. Fitzmaurice, S. Hearne, G. Hughes, G. Spoto, E. Ciliberto, H. Kerp, R. Schropp, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2969–2982.
- [198] S.-Z. Chen, P.-Y. Zhang, W.-P. Zhu, L. Chen, S.-M. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 7532–7538.
- [199] X. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3018-3021; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3062–3065.
- [200] A. Somwangthanaroj, C. Phanthawong, S. Ando, W. Tanthapanichakoon, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1921–1928.
- [201] S. C. Hsu, W. T. Whang, C. H. Hung, P. C. Chiang, Y. N. Hsiao, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 291–298.
- [202] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G. K. L. Wong, *Chem. Mater.* **2003**, *12*, 2268–2274.
- [203] H.-M. Xiong, D.-P. Xie, X.-Y. Guan, Y.-J. Tan, Y.-Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2490–2496.
- [204] R. Y. Hong, L. L. Chen, J. H. Li, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 901–909.
- [205] M. Öner, J. Norwig, W. H. Meyer, G. Wagner, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 460–463.
- [206] G. Wegner, P. Baum, M. Müller, J. Norwig, K. Landfester, *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 349–355.
- [207] M. Andrés-Vergés, M. Martínez-Gallego, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 3756–3762.
- [208] R. Hoffmann, T. Fuchs, T. P. Niesen, J. Bill, F. Aldinger, *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 708–711.
- [209] A. Taubert, G. Glasser, D. Palms, *Langmuir* **2002**, *18*, 4488–4494.
- [210] P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Thin Solid Films* **1994**, *239*, 85–92.
- [211] M. Ristov, GJ. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, *Thin Solid Films* **1989**, *173*, 53–58.

- [212] S. L. Flegler, J. W. Heckman, Jr., K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [213] D. Haarer, H. W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1995**.
- [214] D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi, *Surface Characterization*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1997**.
- [215] C. P. Prater, P. G. Maivald, K. J. Kjoller, M. G. Heaton, *TappingMode Imaging Applications and Technology*, Veeco, 2004  
[http://www.veeco.com/appnotes/AN04\\_TappingMode\\_03254lr.pdf](http://www.veeco.com/appnotes/AN04_TappingMode_03254lr.pdf).
- [216] AMETEK GmbH, EDAX Division, Wiesbaden, Deutschland.



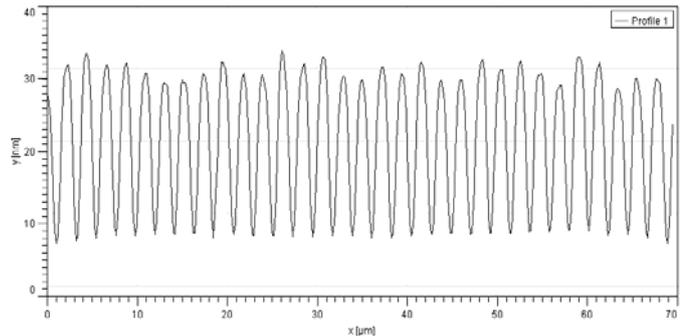
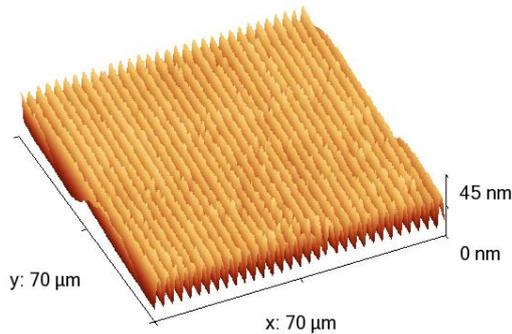


## 10 Anhang

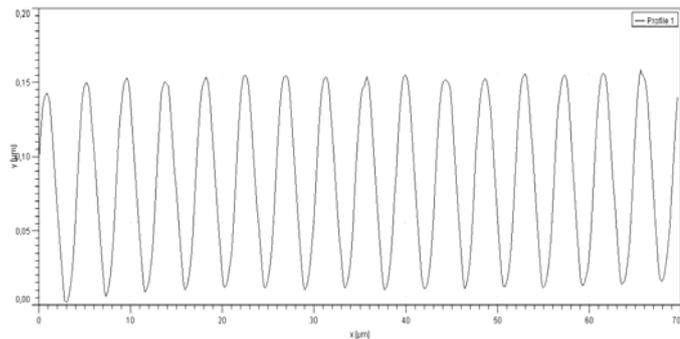
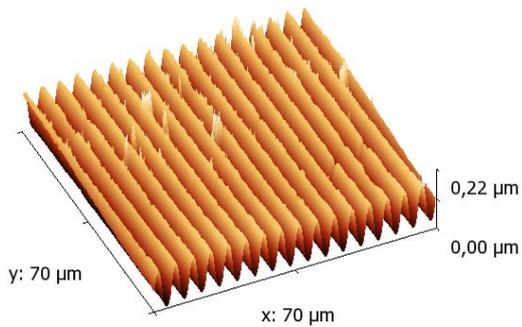
### 10.1 AFM-Topografien aller gemessener Streifenbreiten

Übersicht über alle gemessenen PMAA-Streifenbreiten (1.25, 2.5, 5, 10, 20 und 40  $\mu\text{m}$ ), jeweils mit dem 3D-Bild und dem entsprechenden Höhenprofil:

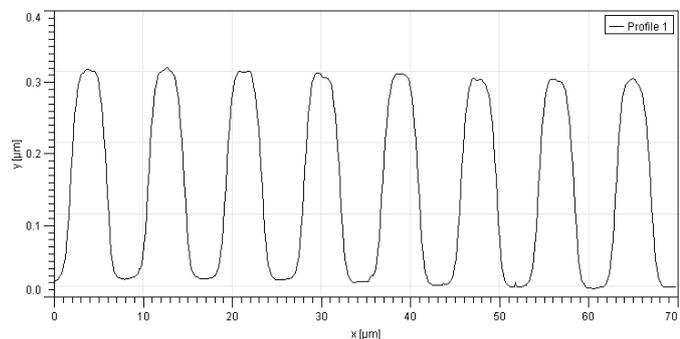
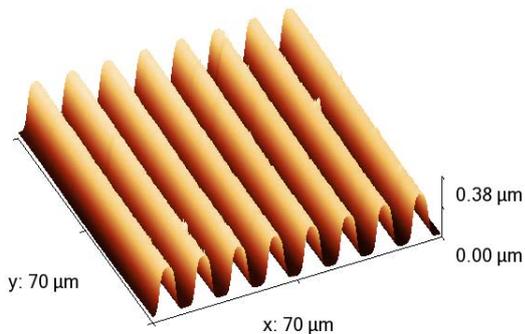
#### 1.25 $\mu\text{m}$ Streifenbreite



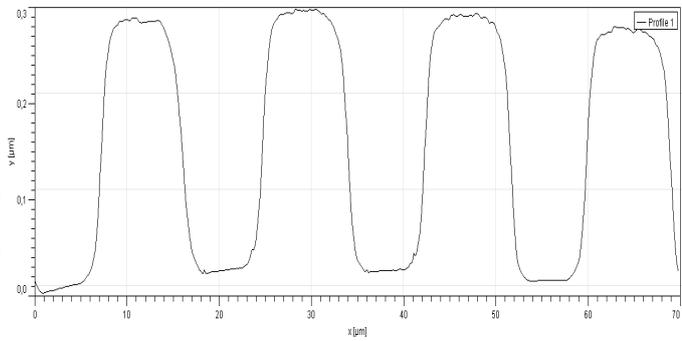
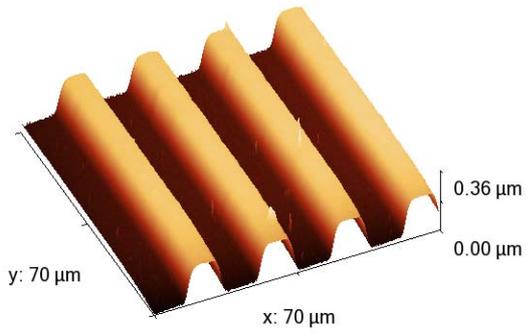
#### 2.5 $\mu\text{m}$ Streifenbreite



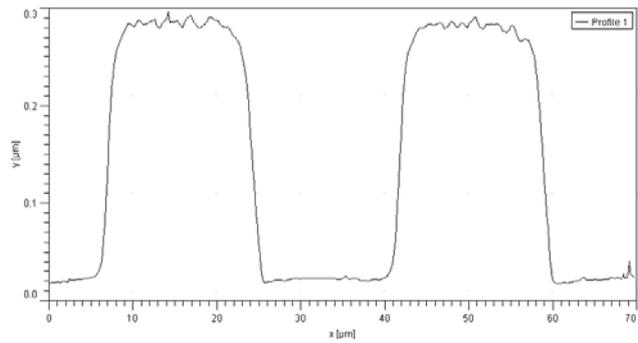
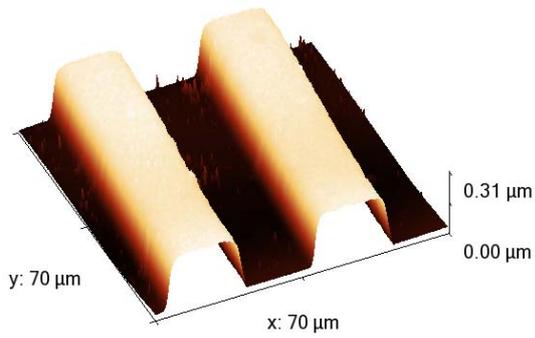
#### 5 $\mu\text{m}$ Streifenbreite



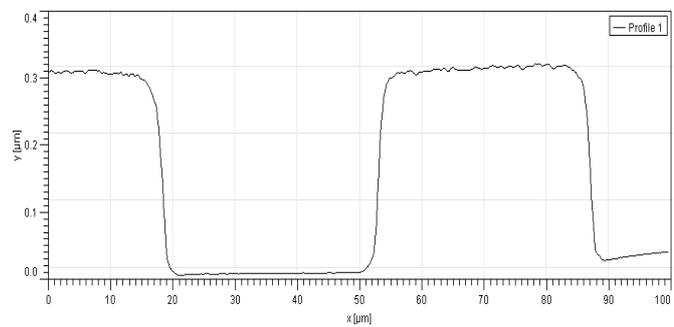
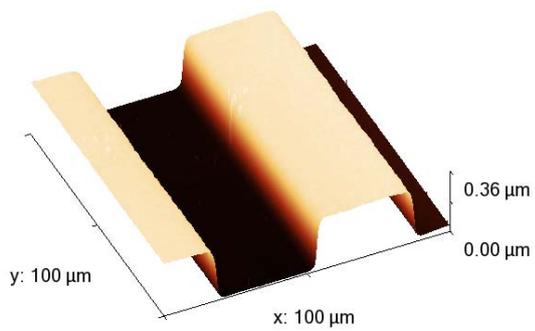
### 10 $\mu\text{m}$ Streifenbreite



### 20 $\mu\text{m}$ Streifenbreite



### 40 $\mu\text{m}$ Streifenbreite



**10.2 Tabelle mit der Übersicht über eine Auswahl an Mineralisationsexperimenten mit CaCO<sub>3</sub>**

Probe	Konz [mM]	Flussrate [ml/min]	Zeit [min]	sonstige Bemerkungen	Ergebnis
31.7.08_1	1	0.75	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
31.7.08_1	1	0.75	120	-	-
31.7.08_4	1	0.75	120	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
7.8.08_1	3	0.75	90	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
5.8.08_4	3	0.75	180	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
31.7.08_2	5	0.75	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	- (Kristalle)
7.8.08_2	5	0.75	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
7.8.08_3	5	1	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
5.8.08_1	2.5	0.75	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
5.8.08_2	2.5	1	90	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
5.8.08_3	2.5	0.75	120	-	-
7.8.08_4	7	0.75	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt; vor Erhitzen Kristalle ersichtlich	-
7.8.08_5	7 (alt)	0.75	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
M6	8	0.75	30	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	ok
M5	8	0.75	30	-	Kristalle
7.8.08_6	9	0.75	60	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
31.7.08_8 (7-3)	9	0.75	30	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	-
080110_22_30min	10	0.75	45	-	-
M7	10	1	45	-	-
15.7.08 (1)	10	1	30	Ansätze, Kristallisation in Tälern	Na ja/ok
15.7.08 (3)	10	1	30	Vor Mineralisation in Milliporewasser eingelegt	ok
M3	10	0.75	30	-	ok
19.07.08_3	10	1	30	-	- (Kristalle)
M2	10	1	30	-	- (Kristalle)

Fortsetzung 1, Tabelle 10.2:

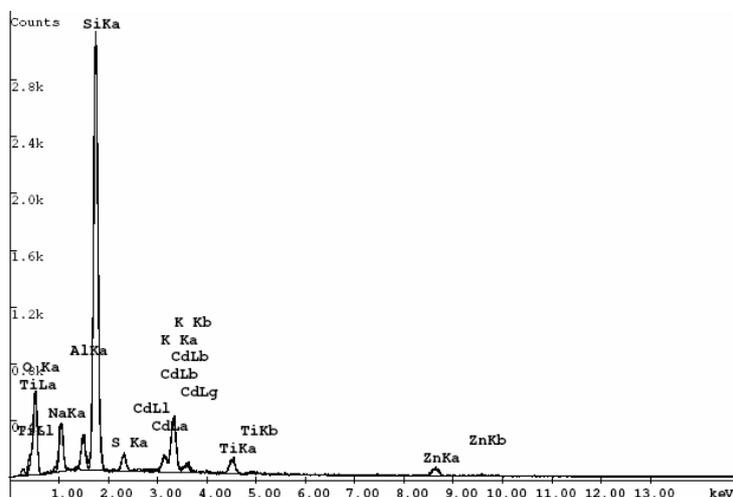
Probe	Konz [mM]	Flussrate [ml/min]	Zeit [min]	sonstige Bemerkungen	Ergebnis
19.07.08_4	10	1	90	–	Verstärkte Kristallbildung zwischen Polymerstrukturen
19.07.08_6	10	1	120	–	Kristalle
18.07.08_1-H	10	0.75	30	–	Stelle mit polykristallinen. Domänen auf und zwischen den Polymerstrukturen
M4	10	1	30	–	größere polykristallinen. Domänen auf und zwischen den Polymerstrukturen
M8	10	1	30	–	Kristalle
M9	10	1	30	–	Kristalle hauptsächlich auf den Polymerstrukturen
M10	10	1	30	–	CaCO <sub>3</sub> -Kristalle selektiv zw. den Polymerstrukturen
M11	10	1	30	–	CaCO <sub>3</sub> -Kristalle selektiv mal auf und mal zwischen den Polymerstrukturen
M12	10	1	30	–	–
M13	10	1	30	–	ansatzweise polykristalline Domänen
M14	10	1	30	–	polykristalline Domänen, keine Struktur
M15	10	1	45	–	–
071115_12_5min	16	3 0.75	10 20	Da nach den ersten 10 Min nichts zu sehen war, wurde die Probe nochmals mineralisiert	–
080110_18_2min	16	0.75	30	–	–
080110_2	16	0.75	30	–	Kristalle

Fortsetzung 2, Tabelle 10.2:

Probe + PAA in 10 mM CaCl <sub>2</sub> -Lösung	PAA [mg]	Flussrate [ml/min]	Zeit [min]	Be-merkung	Ergebnis
Probe #1	10	1.5 bzw. 3	90	-	Willkürliches Kristallwachstum
Probe #2	40	2	120	ja	Kristallwachstum auf den Polymerstegen (leicht dazwischen)
Probe #3	40	2	75	ja	Kristalle zwischen den Polymerstrukturen
Probe #4	40	2	75	ja	Kristalle zwischen den Polymerstrukturen
Probe #5	20	2	120	ja	Kristalle zwischen und auf den Polymerstrukturen

## 10.3 EDX-Spektren der Metallsulfide bzw. -oxide mit den jeweils dazugehörigen Tabellen

### 10.3.1 Cadmiumsulfid



**Abbildung A1:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/CdS-Probe.

**Tabelle A1:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/CdS-Probe auf der Polymeroberfläche und relative Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt % <sup>a</sup>	At % <sup>b</sup>	Net. Inte. <sup>c</sup>	Bkgd Inte. <sup>d</sup>	Inte. Error <sup>e</sup>	P/B <sup>f</sup>
O K	24.91	40.14	38.46	1.07	1.66	35.94
Na K	6.79	7.61	25.51	3.49	2.23	7.31
Al K	3.43	3.27	20.15	5.08	2.73	3.97
Si K	40.94	37.58	264.48	5.06	0.63	52.27
S K	2.10	1.69	10.57	4.43	4.17	2.39
Cd L	5.91	1.35	11.88	4.50	3.85	2.64
K K	6.26	4.13	32.66	3.99	1.95	8.19
Ti K	2.89	1.56	11.06	3.65	3.85	3.03
Zn K	6.78	2.67	7.52	1.26	4.21	5.97
Total	100.00	100.00	–	–	–	–

<sup>a</sup> Gewichtsprozent

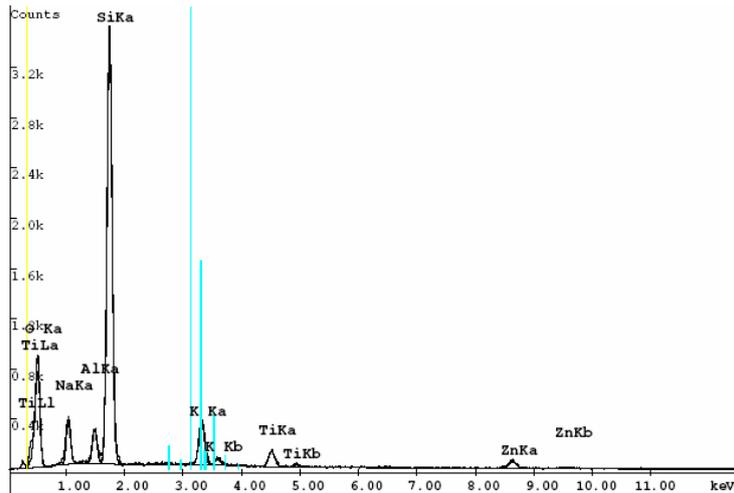
<sup>b</sup> Atomprozent

<sup>c</sup> Nettointensität (Net Intensities) – Peakintensität minus des Hintergrunds nach der Entfaltung.

<sup>d</sup> Hintergrundintensität (Backround Intensity) – Intensität, die als Hintergrund berücksichtigt wird.

<sup>e</sup> Intensitätsfehler (Intensity Error) – Relativer statistischer Fehler für die Elementpeak-Intensität.

<sup>f</sup> Peak zu Hintergrund-Verhältnis – Das Verhältnis der Punkte in einem Peak zu den Punkten in dem subtrahierten Hintergrund.

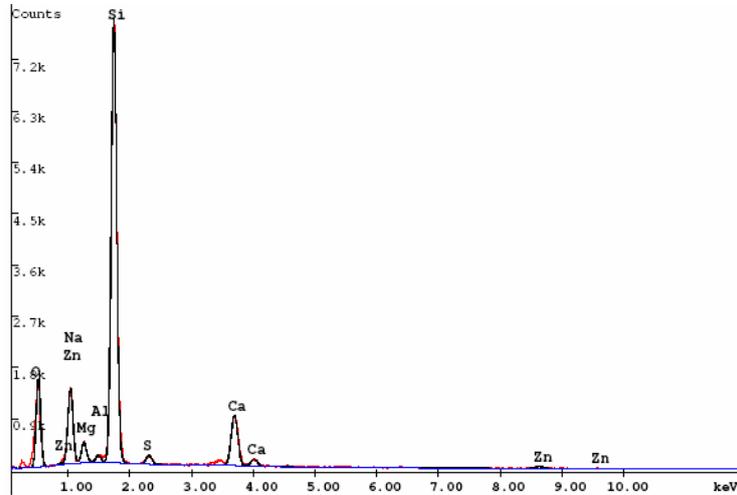


**Abbildung A2:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/CdS-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A2:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/CdS-Probe zwischen den Polymerstrukturen und relative Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	31.09	46.25	57.11	1.09	1.35	52.39
Na K	6.43	6.66	26.10	3.53	2.21	7.39
Al K	3.43	3.02	21.76	4.60	2.56	4.73
Si K	42.70	36.18	295.20	4.65	0.59	63.48
K K	6.14	3.74	33.79	3.92	1.91	8.62
Ti K	3.27	1.62	13.42	2.71	3.23	4.95
Zn K	6.94	2.53	8.06	0.90	3.90	8.96
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

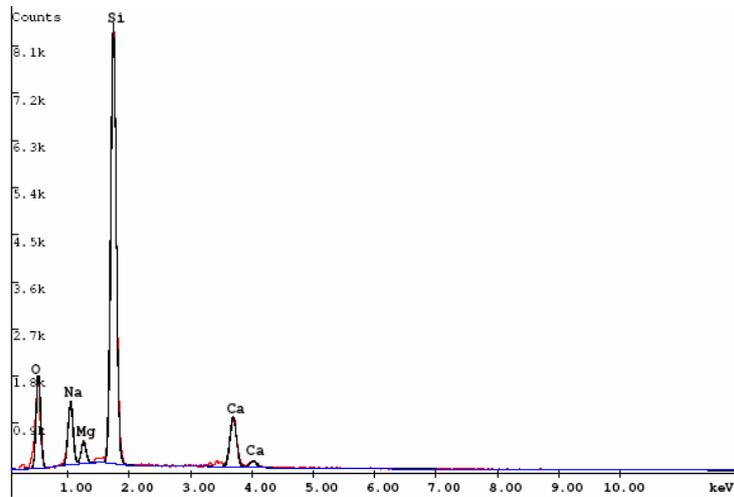
## 10.3.2 Zinksulfid



**Abbildung A3:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/ZnS-Probe.

**Tabelle A3:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/ZnS-Probe auf der Probenoberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	30.65	44.08	176.25	6.57	0.96	26.84
Na K	8.63	8.64	121.99	15.18	1.25	8.03
Mg K	2.57	2.43	43.56	18.25	2.53	2.39
Al K	0.70	0.59	14.15	20.17	6.42	0.70
Si K	45.02	36.90	1026.50	20.40	0.39	50.32
S K	1.36	0.98	22.30	16.35	4.10	1.36
Ca K	8.38	4.81	139.44	13.42	1.14	10.39
Zn K	2.69	0.95	7.64	4.31	6.50	1.77
Total	100.00	100.00	–	–	–	–

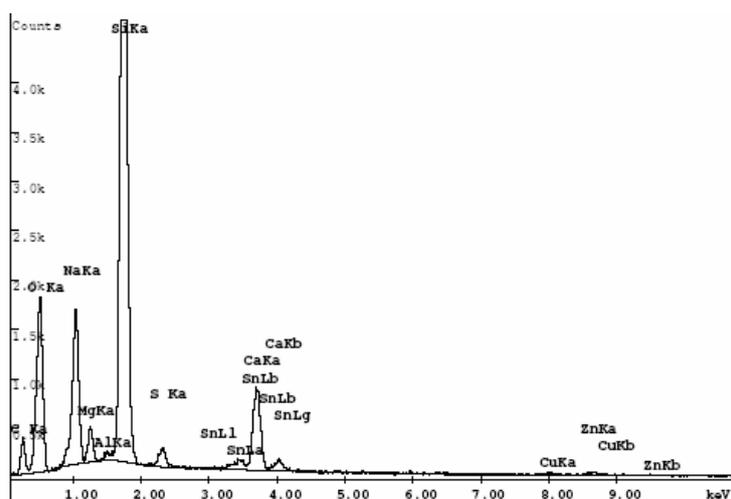


**Abbildung A4:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/ZnS-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A4:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/ZnS-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	33.55	47.00	204.62	6.15	0.90	33.28
Na K	9.55	9.31	146.61	16.43	1.14	8.92
Mg K	2.75	2.54	50.47	20.50	2.36	2.46
Si K	45.55	36.35	1119.48	22.02	0.38	50.84
Ca K	8.59	4.80	151.59	12.80	1.09	11.85
Total	100.00	100.00	–	–	–	–

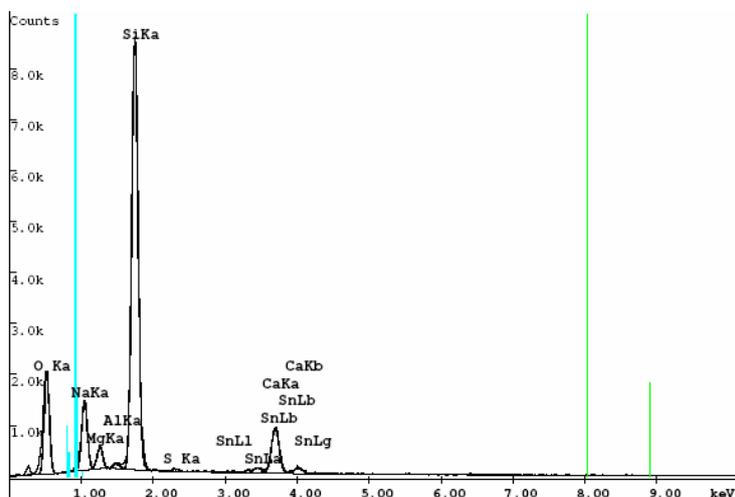
## 10.3.3 Zinksulfid mit dotiertem Kupfer



**Abbildung A5:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten mit 10 mol% Cu-dotierten PMAA/ZnS-Probe.

**Tabelle A5:** Relative Häufigkeit der Elemente der mit 10 mol% Cu-dotierten PMAA/ZnS-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	19.40	31.60	35.84	3.63	2.31	9.88
O K	26.15	31.99	191.81	6.43	0.94	29.84
Na K	9.29	7.91	187.26	18.78	1.01	9.97
Mg K	1.73	1.39	41.53	24.51	2.89	1.69
Al K	0.31	0.23	9.17	27.58	11.04	0.33
Si K	32.46	22.61	1069.87	27.31	0.40	39.18
S K	1.02	0.62	26.38	18.19	3.79	1.45
Sn L	1.86	0.31	17.17	15.55	5.10	1.10
Ca K	5.31	2.59	131.26	14.29	1.21	9.19
Cu K	0.97	0.30	6.13	4.06	7.77	1.51
Zn K	1.50	0.45	7.78	4.01	6.44	1.94
Total	100.00	100.00	—	—	—	—



**Abbildung A6:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten 10 mol% Cu-dotierten PMAA/ZnS-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A6:** Relative Häufigkeit der Elemente der 10 mol% Cu-dotierten PMAA/ZnS-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	32.34	46.20	213.38	5.39	0.89	39.62
Na K	9.70	9.65	158.53	17.19	1.11	9.22
Mg K	2.72	2.55	53.02	24.12	2.40	2.20
Al K	0.66	0.56	15.33	23.87	6.54	0.64
Si K	44.47	36.19	1162.08	22.29	0.38	52.14
S K	0.39	0.28	7.30	16.52	10.99	0.44
Sn L	2.54	0.49	18.10	13.05	4.64	1.39
Ca K	7.18	4.09	137.70	11.93	1.17	11.54
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

10.3.4 Bleisulfid

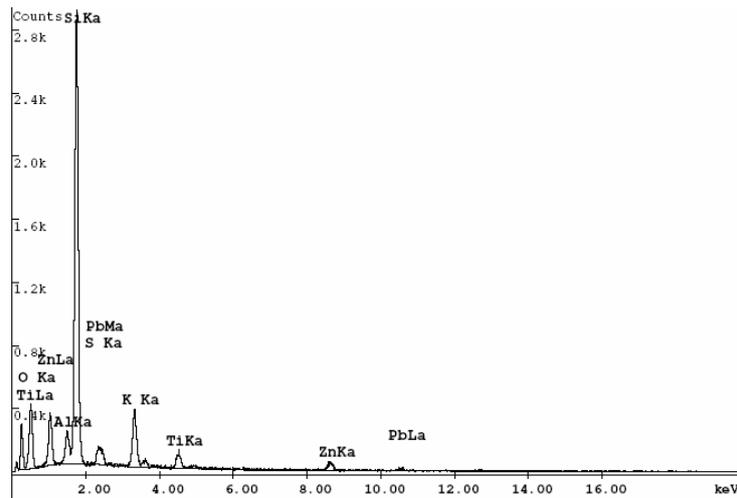
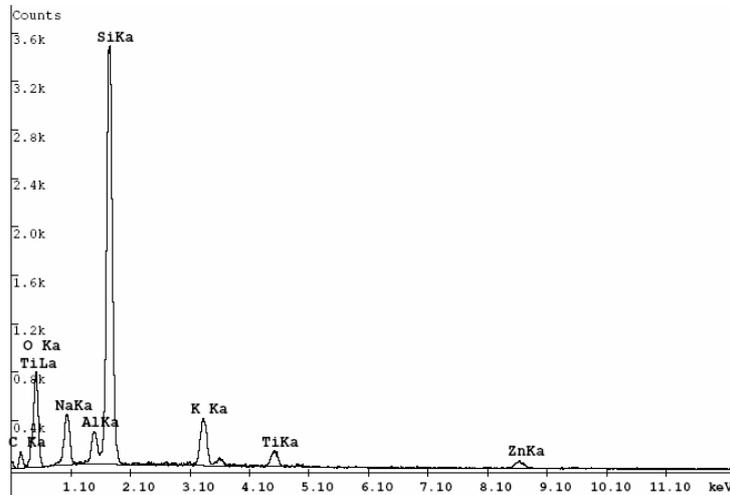


Abbildung A7: EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Bleisulfid-Probe.

Tabelle A7: Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Bleisulfid-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	19.80	37.17	30.14	1.68	2.06	17.99
Al K	3.22	3.58	20.46	5.63	2.96	3.64
Si K	42.24	45.18	292.16	6.10	0.64	47.90
S K	0.33	0.31	1.78	5.85	22.12	0.31
K K	7.66	5.88	38.59	4.09	1.90	9.44
Ti K	3.41	2.14	13.38	3.42	3.61	3.91
Zn K	7.50	3.45	9.09	0.62	3.80	14.57
Pb L	15.85	2.30	2.82	0.66	7.75	4.28
Total	100.00	100.00	–	–	–	–



**Abbildung A8:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/Bleisulfid-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A8:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Bleisulfid-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	25.23	32.63	56.64	1.72	1.47	32.96
Na K	6.20	5.58	36.60	3.95	1.96	9.27
Al K	2.93	2.25	26.76	4.76	2.43	5.62
Si K	35.26	25.98	349.82	5.16	0.58	67.86
K K	5.60	2.96	43.99	4.27	1.78	10.30
Ti K	2.74	1.18	15.81	4.06	3.33	3.89
Zn K	6.08	1.92	9.76	1.25	3.87	7.79
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

10.3.5 Bleichlorid

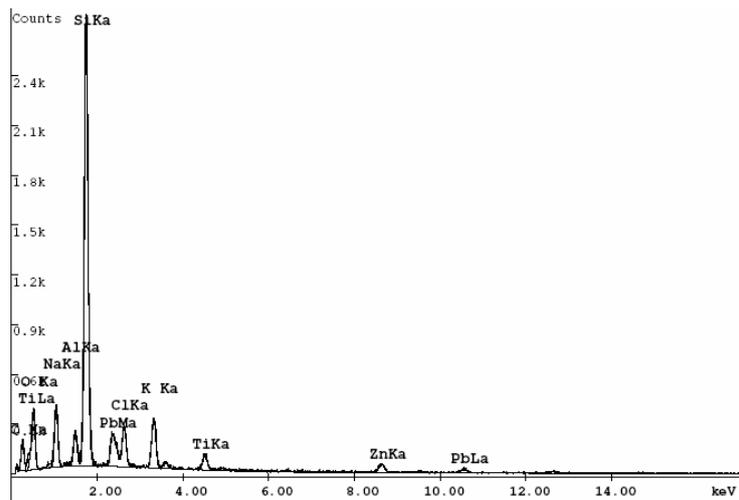
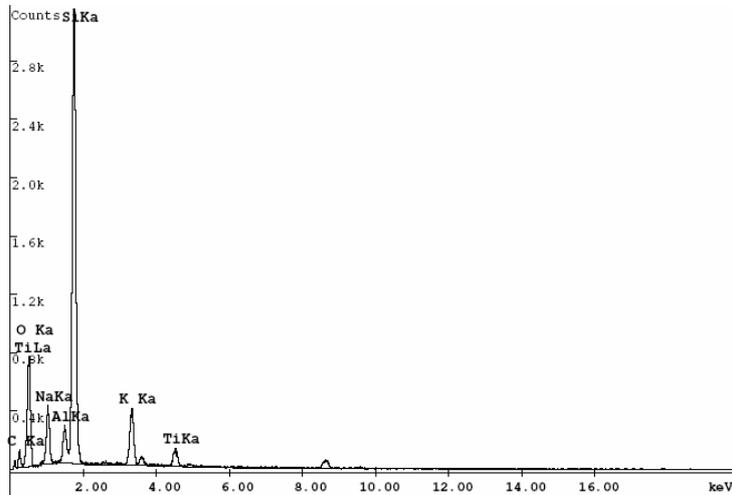


Abbildung A11: EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Bleichlorid-Probe.

Tabelle A9: Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Bleichlorid-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	22.42	42.37	12.84	1.94	3.43	6.61
O K	13.76	19.53	27.00	2.20	2.23	12.29
Na K	5.43	5.36	31.55	4.17	2.15	7.56
Al K	2.20	1.85	19.91	5.56	3.01	3.58
Si K	27.01	21.83	269.24	6.11	0.67	44.09
Cl K	3.47	2.22	25.93	5.71	2.53	4.54
K K	4.45	2.59	32.84	4.76	2.13	6.89
Ti K	2.13	1.01	12.00	3.54	3.91	3.39
Zn K	4.80	1.67	8.14	1.46	4.39	5.59
Pb L	14.33	1.57	3.54	1.10	7.28	3.22
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

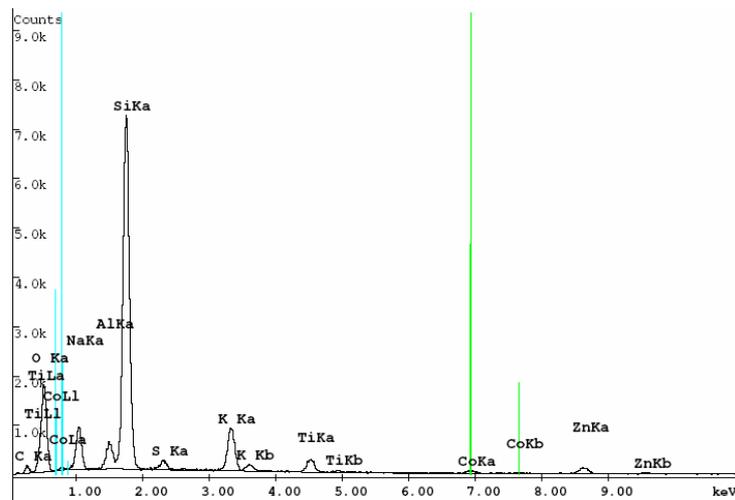


**Abbildung A10:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/Bleichlorid-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A10:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Bleichlorid-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	16.52	27.06	7.86	1.14	4.35	6.89
O K	29.42	36.18	55.44	1.76	1.49	31.44
Na K	6.06	5.18	32.84	4.04	2.09	8.12
Al K	2.83	2.07	24.06	5.07	2.61	4.75
Si K	35.75	25.05	321.68	5.17	0.61	62.17
K K	6.38	3.21	42.74	3.86	1.78	11.07
Ti K	3.03	1.24	14.72	3.27	3.36	4.50
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

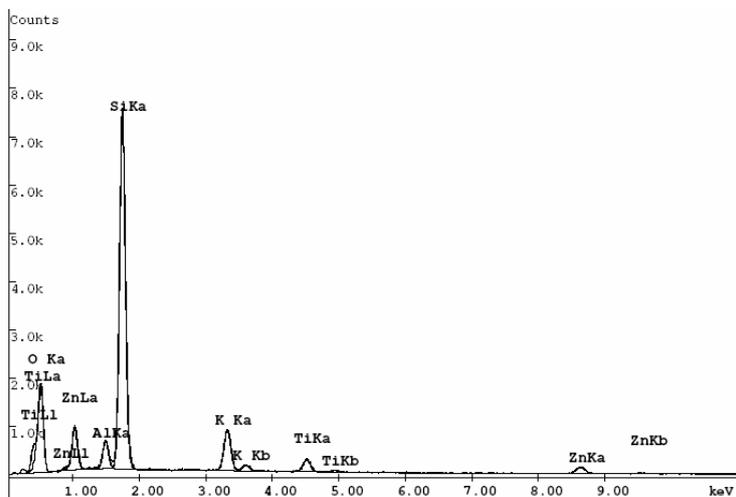
## 10.3.6 Cobaltsulfid



**Abbildung A11:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Cobaltsulfid-Probe.

**Tabelle A11:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Cobaltsulfid-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	27.09	37.09	170.21	6.85	0.98	24.85
Na K	6.20	5.91	94.49	15.03	1.46	6.29
Al K	2.85	2.31	68.32	17.60	1.84	3.88
Si K	36.38	28.37	957.32	19.02	0.41	50.33
S K	1.21	0.83	24.97	16.78	3.78	1.49
K K	6.16	3.45	128.95	14.42	1.20	8.94
Ti K	2.81	1.29	43.51	10.95	2.30	3.97
Co K	1.39	0.52	10.88	5.92	5.41	1.84
Zn K	5.90	1.98	25.54	4.59	2.85	5.56

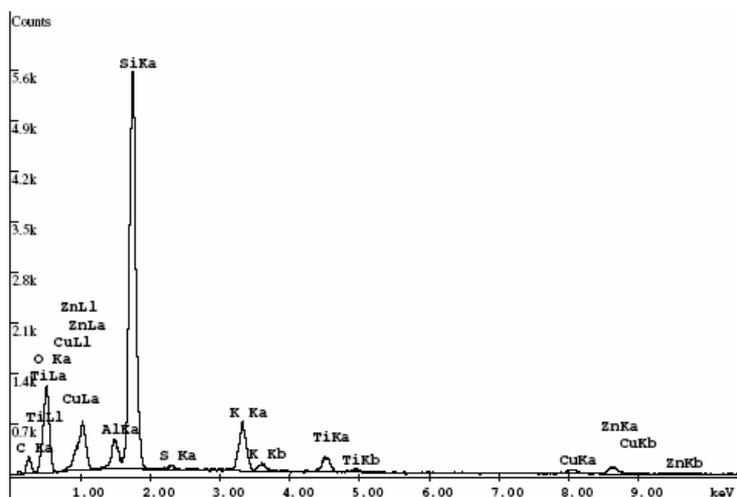


**Abbildung A12:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/Cobaltsulfidprobe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A12:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Cobaltsulfid-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	32.72	49.19	173.58	4.93	0.96	35.18
Al K	3.48	3.10	69.66	18.63	1.83	3.74
Si K	44.84	38.41	964.71	19.27	0.40	50.08
K K	7.55	4.64	125.20	14.03	1.22	8.92
Ti K	3.34	1.68	41.25	11.94	2.41	3.46
Zn K	8.07	2.97	28.25	3.80	2.61	7.44
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

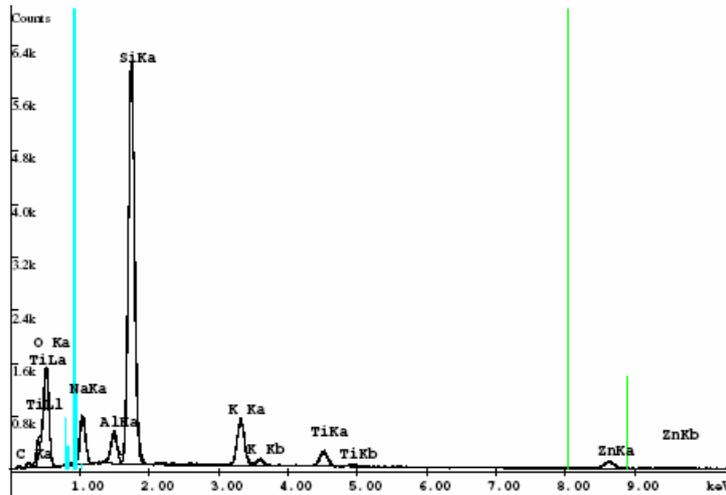
### 10.3.7 Kupfersulfid



**Abbildung A13:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Kupfersulfid-Probe.

**Tabelle A13:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Kupfersulfid-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	18.37	31.47	18.25	1.92	2.97	9.49
O K	26.14	33.63	101.52	3.26	1.18	31.11
Al K	2.74	2.09	45.40	10.73	2.07	4.23
Si K	34.58	25.34	622.61	11.72	0.47	53.10
S K	0.47	0.30	6.58	10.44	9.17	0.63
K K	5.88	3.09	83.00	9.27	1.40	8.95
Ti K	2.84	1.22	29.41	7.97	2.64	3.69
Cu K	2.96	0.96	10.43	3.38	4.58	3.08
Zn K	6.02	1.90	17.32	3.10	3.23	5.58
Total	100.00	100.00	–	–	–	–

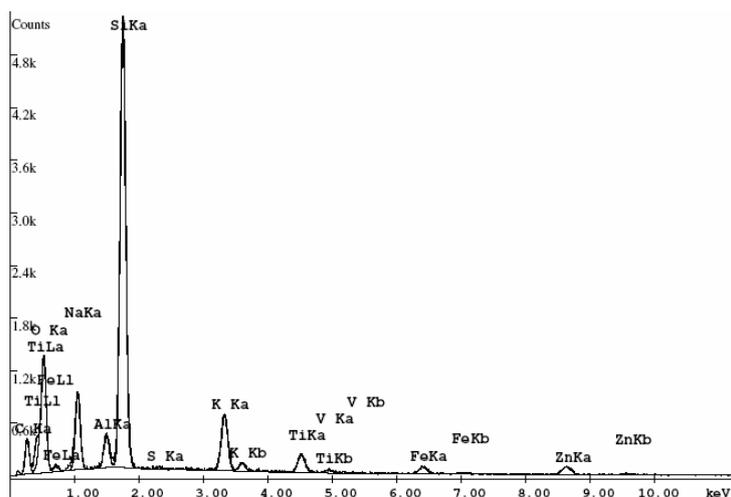


**Abbildung A14:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/Kupfersulfid-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A14:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Kupfersulfid-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	6.95	12.93	6.50	1.93	5.76	3.36
O K	28.53	39.86	128.81	3.35	1.05	38.43
Na K	6.63	6.45	71.37	9.14	1.54	7.81
Al K	3.17	2.63	52.91	11.83	1.92	4.47
Si K	38.84	30.91	707.22	11.72	0.44	60.36
K K	6.18	3.53	89.94	9.10	1.34	9.89
Ti K	3.01	1.41	32.45	8.14	2.50	3.99
Zn K	6.68	2.29	20.20	2.28	2.86	8.85
Total	100.00	100.00	–	–	–	–

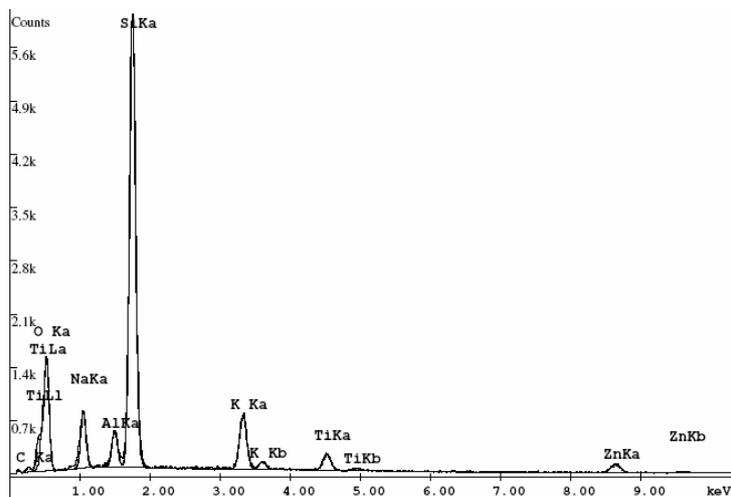
## 10.3.8 Eisensulfid



**Abbildung A15:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Eisensulfid-Probe.

**Tabelle A15:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Eisensulfid-Probe und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	25.07	39.77	34.16	2.12	2.09	16.13
O K	24.16	28.78	113.53	3.49	1.12	32.54
Na K	6.92	5.74	86.96	8.38	1.35	10.38
Al K	2.11	1.49	41.13	12.55	2.28	3.28
Si K	27.68	18.49	596.39	13.89	0.48	42.93
S K	0.17	0.10	3.09	11.43	19.02	0.27
K K	4.73	2.31	82.42	9.08	1.40	9.07
Ti K	2.42	0.96	30.55	6.65	2.50	4.60
V K	0.14	0.05	1.56	5.62	26.50	0.28
Fe K	1.70	0.58	12.72	4.40	4.21	2.89
Zn K	4.91	1.43	16.98	3.12	3.27	5.45
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

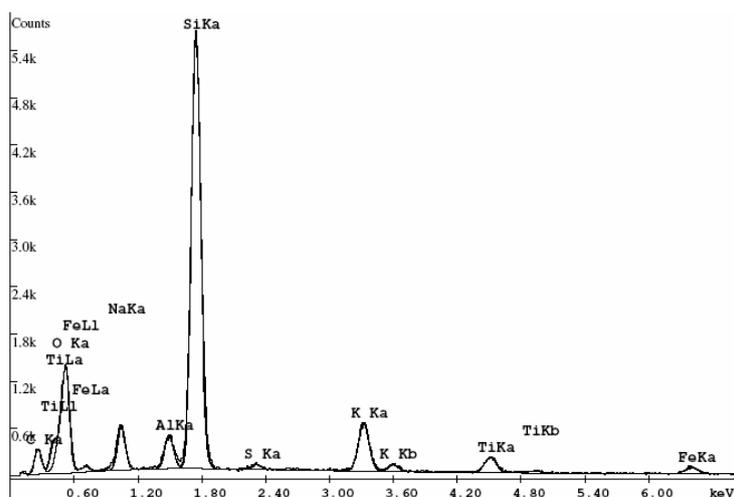


**Abbildung A16:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/Eisensulfid-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A16:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Eisensulfid-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	6.01	11.31	5.54	2.26	6.65	2.46
O K	28.61	40.40	128.89	3.96	1.05	32.56
Na K	6.94	6.82	73.64	9.03	1.51	8.16
Al K	3.14	2.63	51.47	12.16	1.97	4.23
Si K	38.94	31.32	698.22	12.61	0.45	55.40
K K	6.45	3.73	92.88	9.58	1.32	9.70
Ti K	2.91	1.37	31.01	8.80	2.61	3.53
Zn K	6.99	2.42	20.94	2.72	2.85	7.71
Total	100.00	100.00	–	–	–	–

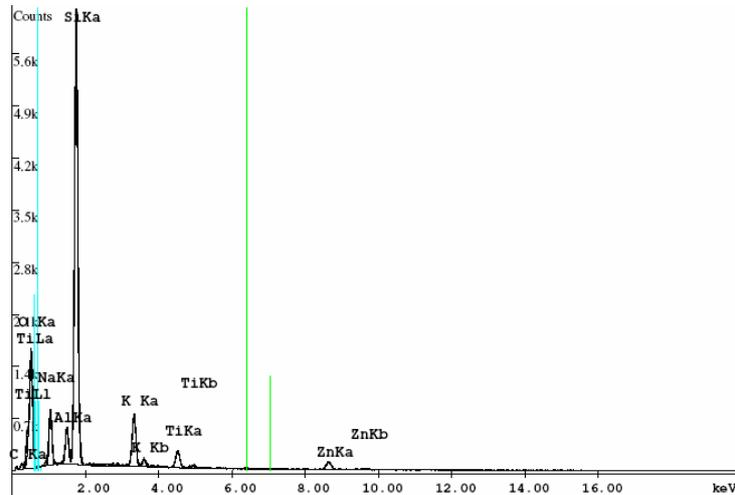
## 10.3.9 Eisenoxid



**Abbildung A17:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Eisenoxid-Probe.

**Tabelle A17.** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Eisenoxid-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	22.03	35.88	26.44	2.00	2.40	13.25
O K	25.44	31.10	113.55	3.23	1.11	35.21
Na K	4.72	4.02	54.67	8.35	1.78	6.54
Al K	2.39	1.73	44.51	11.74	2.13	3.79
Si K	30.75	21.41	626.22	13.03	0.47	48.05
S K	0.44	0.27	7.26	11.43	8.70	0.63
K K	4.85	2.42	78.20	9.00	1.44	8.69
Ti K	2.45	1.00	28.84	6.85	2.60	4.21
Fe K	1.87	0.66	13.13	4.16	4.06	3.15
Zn K	5.05	1.51	16.35	2.62	3.27	6.25
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

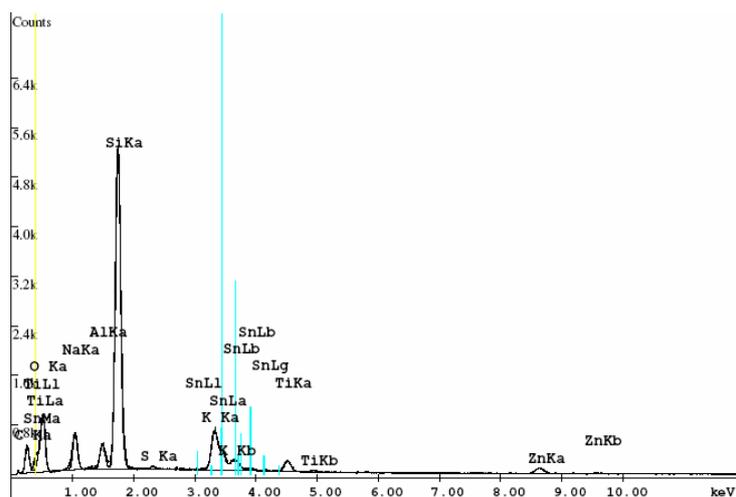


**Abbildung A18:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/Eisenoxid-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A18:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Eisenoxid-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	6.67	12.35	6.27	1.94	5.89	3.24
O K	29.53	41.03	134.61	3.17	1.02	42.40
Na K	6.79	6.57	73.00	9.13	1.52	7.99
Al K	3.20	2.63	53.28	12.30	1.92	4.33
Si K	38.45	30.43	699.01	12.27	0.45	56.98
K K	6.06	3.45	88.07	8.66	1.35	10.17
Ti K	3.03	1.41	32.54	7.01	2.43	4.64
Zn K	6.27	2.13	18.90	2.91	3.05	6.50
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

## 10.3.10 Zinnsulfid

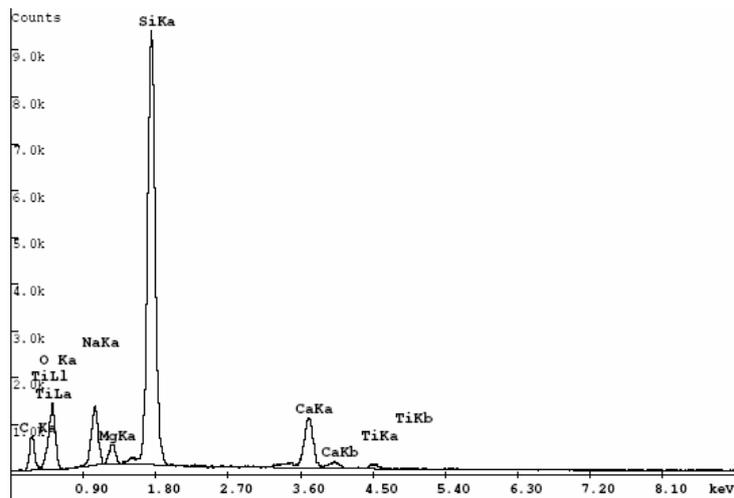


**Abbildung A19:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Zinnsulfid-Probe.

**Tabelle A19:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/Zinnsulfid-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	27.31	45.12	37.57	2.59	2.02	14.52
O K	18.60	23.07	76.81	4.60	1.40	16.70
Na K	4.79	4.13	57.47	9.45	1.76	6.08
Al K	2.26	1.66	43.33	12.51	2.21	3.46
Si K	28.25	19.96	597.65	13.87	0.48	43.10
S K	0.30	0.18	5.24	12.79	12.26	0.41
K K	4.70	2.38	80.45	12.15	1.47	6.62
Sn L	6.80	1.14	41.93	13.01	2.28	3.22
Ti K	2.08	0.86	25.17	8.92	3.02	2.82
Zn K	4.91	1.49	16.82	3.38	3.34	4.98
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

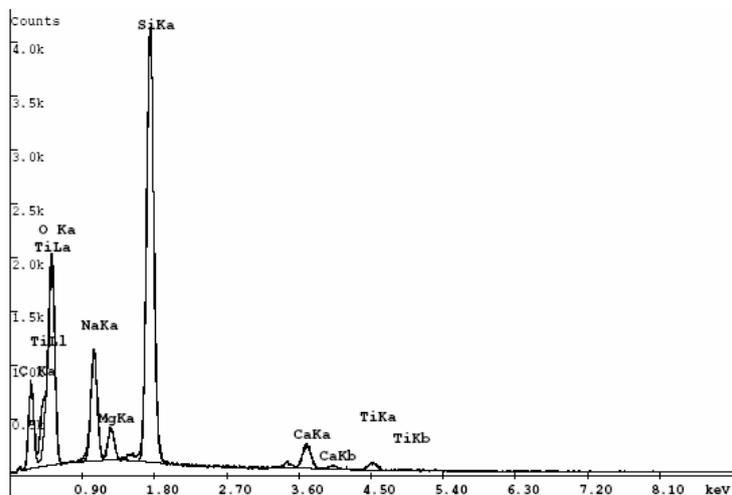
## 10.3.11 Titandioxid



**Abbildung A20:** EDX-Spektrum der Polymeroberfläche einer mikrostrukturierten PMAA/Titandioxid-Probe.

**Tabelle A20:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/TiO<sub>2</sub>-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

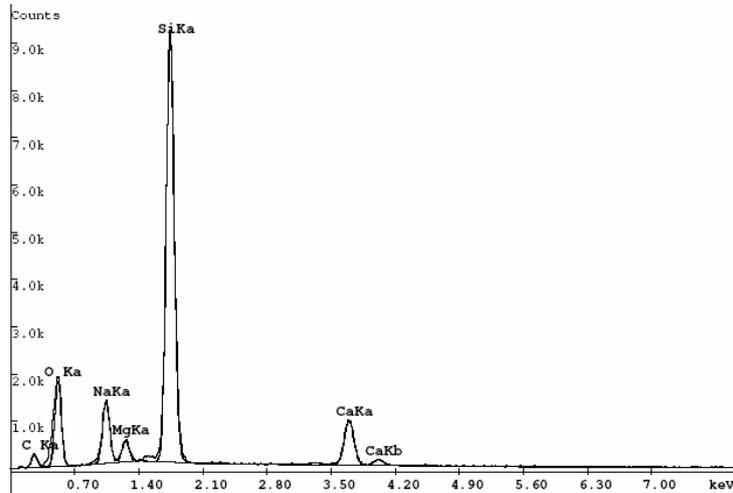
Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	32.52	48.21	76.88	3.32	1.56	23.18
O K	19.75	21.98	143.36	5.80	1.14	24.70
Na K	5.94	4.60	153.71	20.80	1.20	7.39
Mg K	1.72	1.26	55.84	27.68	2.48	2.02
Si K	32.76	20.77	1374.88	26.97	0.36	50.98
Ca K	6.46	2.87	188.17	16.65	1.04	11.30
Ti K	0.86	0.32	18.61	13.67	4.79	1.36
Total	100.00	100.00	–	–	–	–



**Abbildung A21:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/Titandioxid-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A21:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/TiO<sub>2</sub>-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

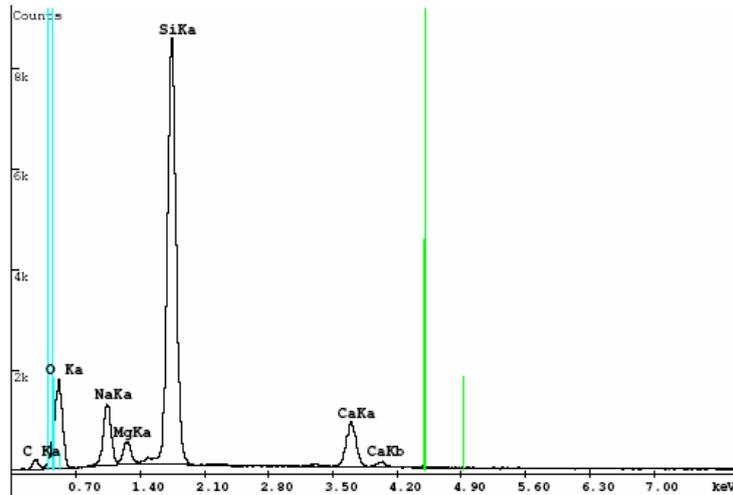
Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	36.09	48.51	31.64	3.58	1.50	17.23
O K	32.61	32.91	156.03	6.97	0.93	22.40
Na K	7.25	5.09	94.96	12.20	1.28	7.78
Mg K	1.73	1.15	28.40	14.64	2.99	1.94
Si K	19.80	11.38	436.52	13.21	0.55	33.05
Ca K	1.76	0.71	28.92	6.06	2.47	4.78
Ti K	0.74	0.25	9.10	3.71	4.99	2.45
Total	100.00	100.00	–	–	–	–



**Abbildung A22:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/TiO<sub>2</sub>-Probe auf der Polymeroberfläche.

**Tabelle A22:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/TiO<sub>2</sub>-Probe auf der Polymeroberfläche und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	16.76	27.22	28.10	2.43	2.60	11.55
O K	28.51	34.75	201.52	4.59	0.92	43.91
Na K	7.63.	6.47	156.18	15.45	1.12	10.11
Mg K	2.28	1.83	57.39	22.69	2.25	2.53
Si K	38.12	26.47	1262.80	23.53	0.36	53.67
Ca K	6.70	3.26	157.13	14.19	1.10	11.07
Total	100.00	100.00	—	—	—	—



**Abbildung A23:** EDX-Spektrum einer mikrostrukturierten PMAA/TiO<sub>2</sub>-Probe zwischen den Polymerstrukturen.

**Tabelle A23:** Relative Häufigkeit der Elemente der PMAA/TiO<sub>2</sub>-Probe zwischen den Polymerstrukturen und die relativen Fehler der daraus erhaltenen Messwerte.

Element	Wt %	At %	Net. Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	13.15	21.96	22.03	2.57	3.08	8.57
O K	29.47	36.96	222.52	4.51	0.89	49.30
Na K	8.02	7.00	170.57	16.01	1.08	10.65
Mg K	2.59	2.14	67.15	23.14	2.06	2.90
Si K	39.84	28.46	1360.40	25.07	0.36	54.26
Ca K	6.94	3.47	168.37	15.35	1.09	10.97
Total	100.00	100.00	—	—	—	—

## 10.4 Kenndaten des UV-Belichtungssystems:

SPECIFICATIONS		L9566	L9588
Light Guide Port		Rear	Operation panel (front)
Lamp Replacement Position		Operation panel (front)	Rear
UV Intensity (Typ.) <sup>Ⓐ</sup>		4500 mW/cm <sup>2</sup> Typ. (at 365 nm, -01 type)	
Radiant Wavelength Range <sup>Ⓑ</sup>	-01	[365 nm type] 300 nm to 450 nm	
	-02	[250 nm band enhanced type] 240 nm to 400 nm	
	-03	[Visible light type] 400 nm to 700 nm	
Lamp for Maintenance <sup>Ⓒ</sup>	-01	L8251	
	-02	L8252 <sup>Ⓓ</sup>	
	-03	L8253 <sup>Ⓔ</sup>	
Lamp Service Life	-01, -02	Guaranteed life 3000 h	
	-03	Guaranteed life 2000 h	
Power Supply Input		100 V ac to 240 V ac (100 V / 200 V auto switching), single phase 47 Hz to 63 Hz	
Power Consumption		280 VA Typ.	
Weight		Approx. 6.4 kg	

**NOTE:** <sup>Ⓐ</sup> UV irradiance (at 365 nm) is measured in the center at a point 10 mm away from the output end of the A10014-35-0110 light guide (sold separately) with E5147-04, by using the Hamamatsu C6080-13 UV power meter.  
<sup>Ⓑ</sup> Major radiant wavelengths. Various optical filters (sold separately) can also be attached.  
<sup>Ⓒ</sup> L8251 is 200 W super-quiet mercury-xenon lamp with ozone-free bulb. L8252 is 200 W super-quiet mercury-xenon lamp. L8253 is 150 W super-quiet xenon lamp with ozone-free bulb.  
<sup>Ⓓ</sup> Ozone-free type is also available.  
<sup>Ⓔ</sup> Standard quartz type is also provided.

Abbildung A24: Übersicht der Spezifikationen der Hamamatsu-Lichtquellen.

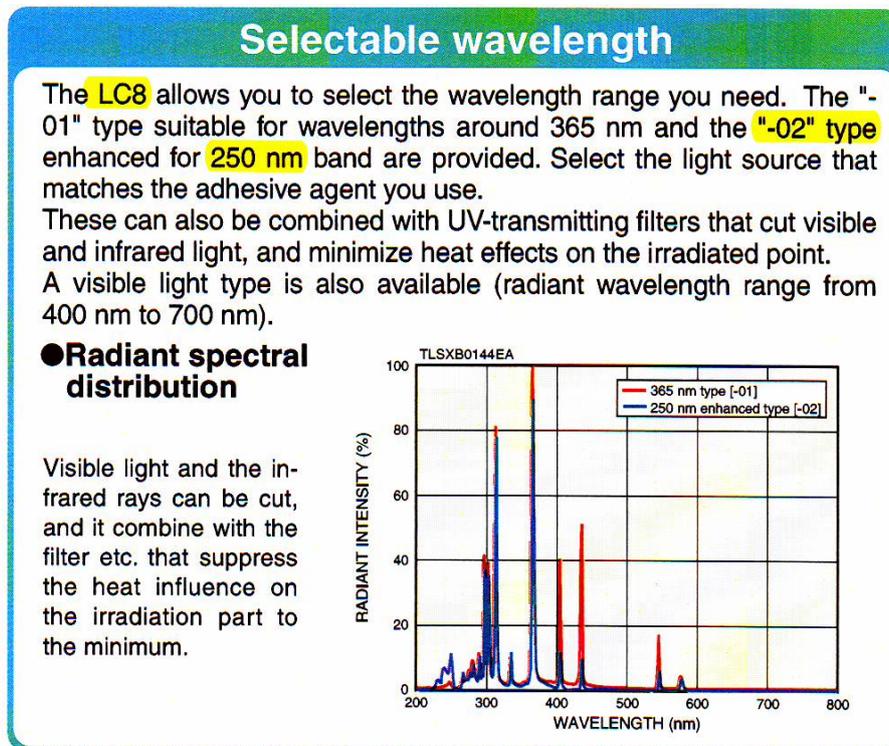


Abbildung A25: Wellenlängenspektrum der Hamamatsu LC8, Modell L9588-02.

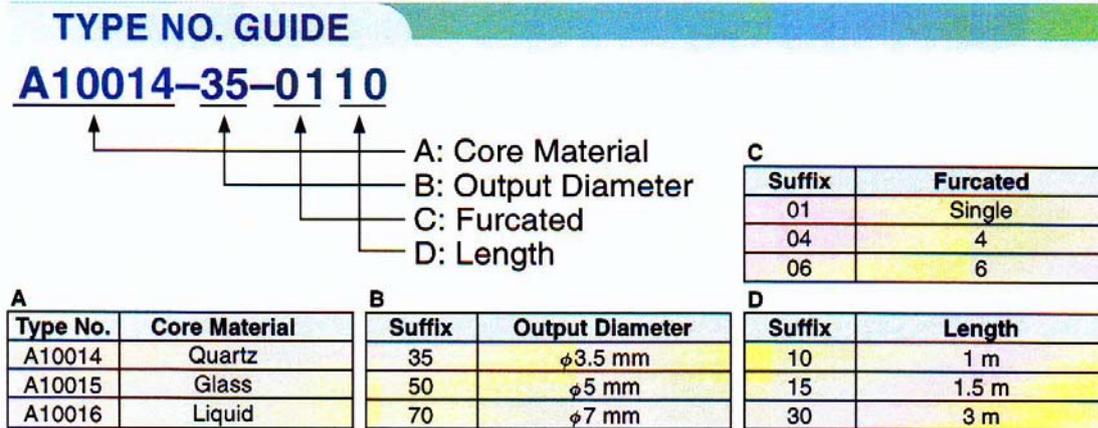


Abbildung A26: Bedeutung der Lichtleiterbezeichnung; verwendeter Lichtleiter: A10012-35-0110.

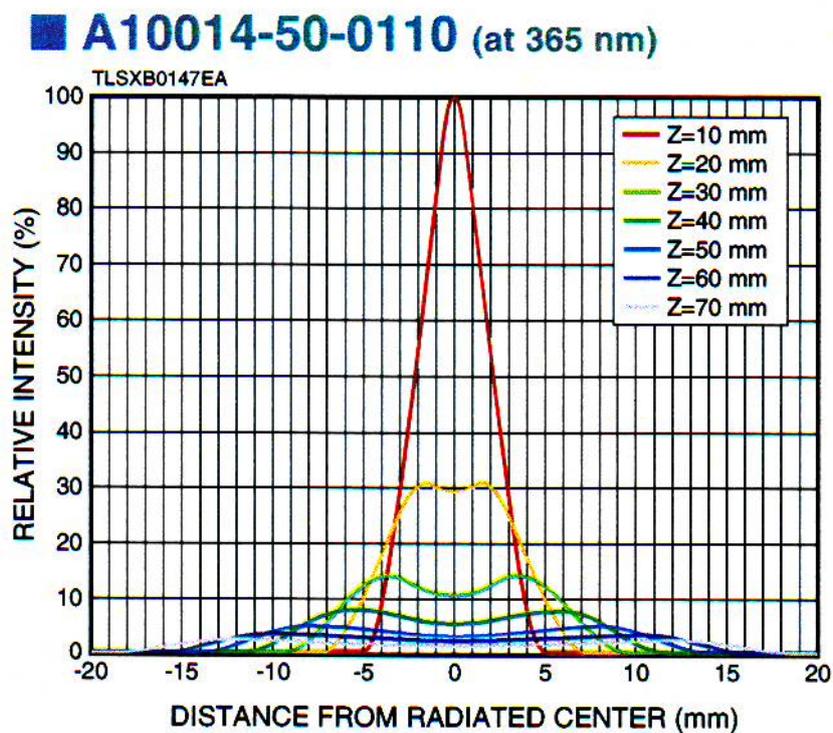


Abbildung A27: Intensitätsspektrum in Abhängigkeit des Abstands bei 365 nm.

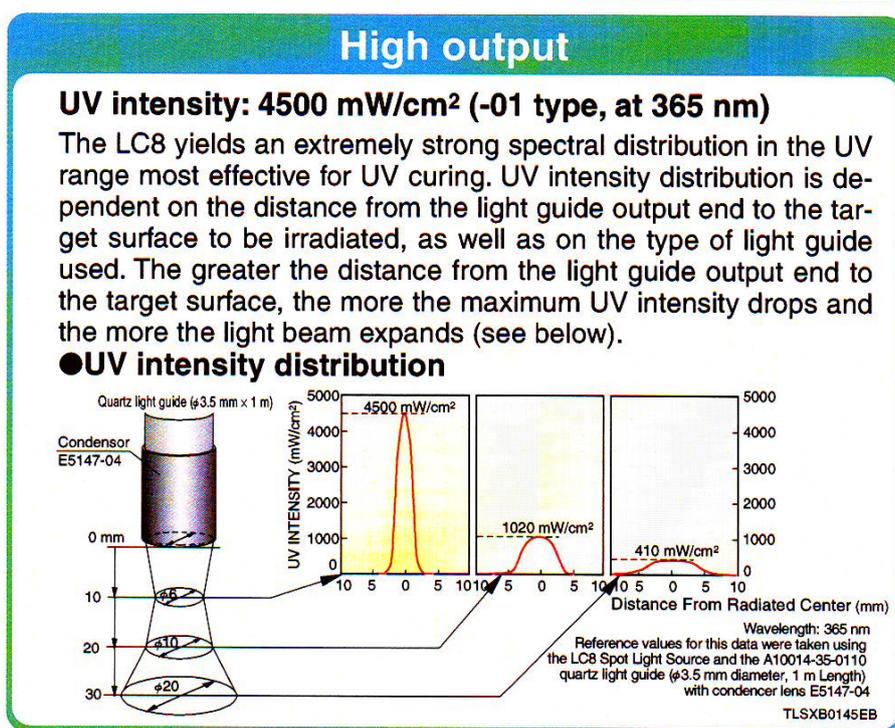


Abbildung A28: Intensitätsspektrum des Kondensors bei 365 nm.

**E5147-06**

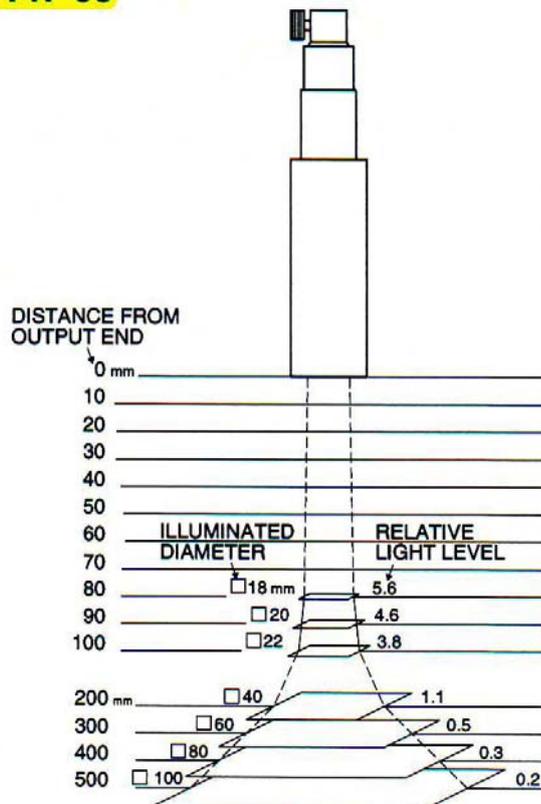
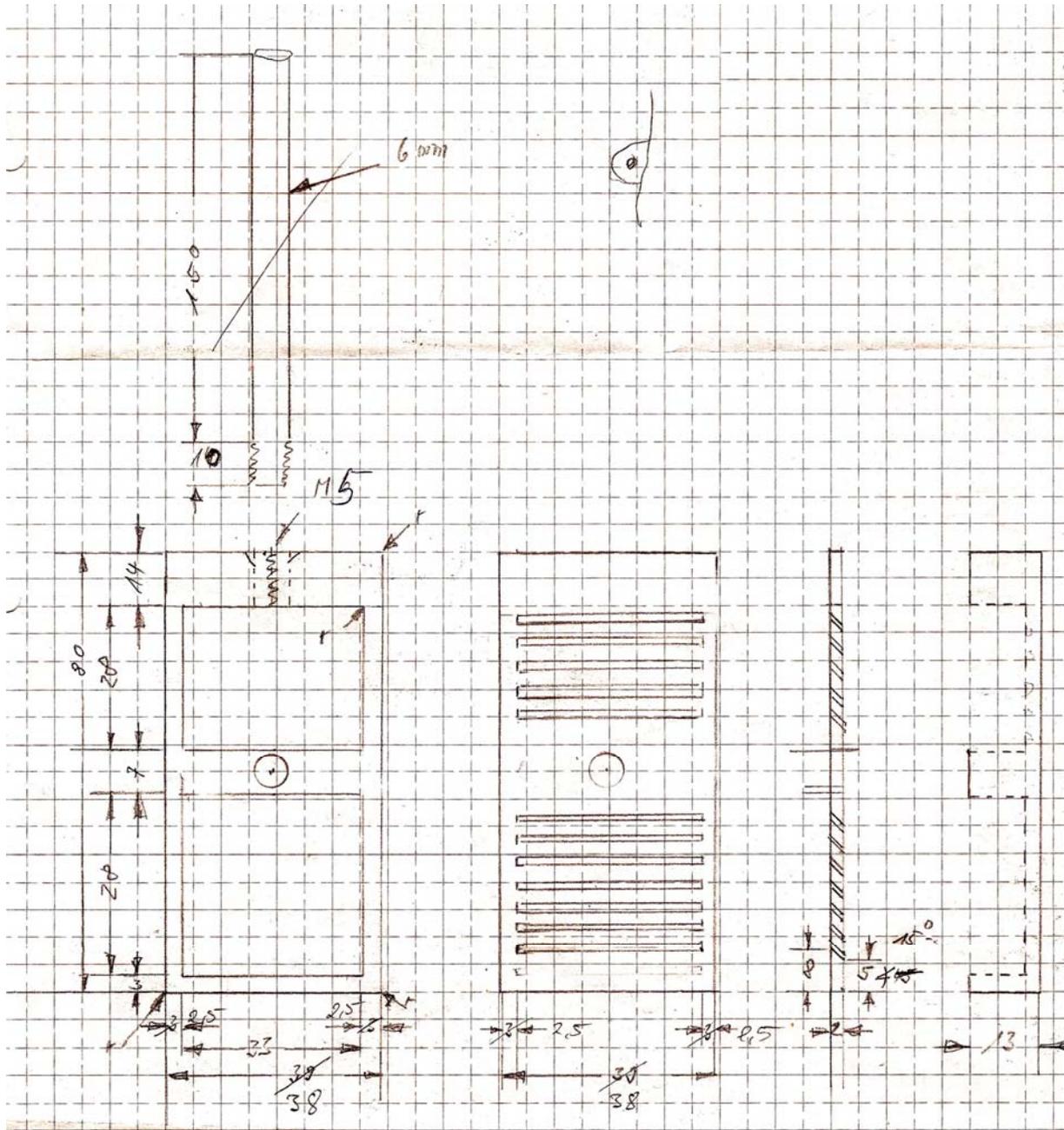


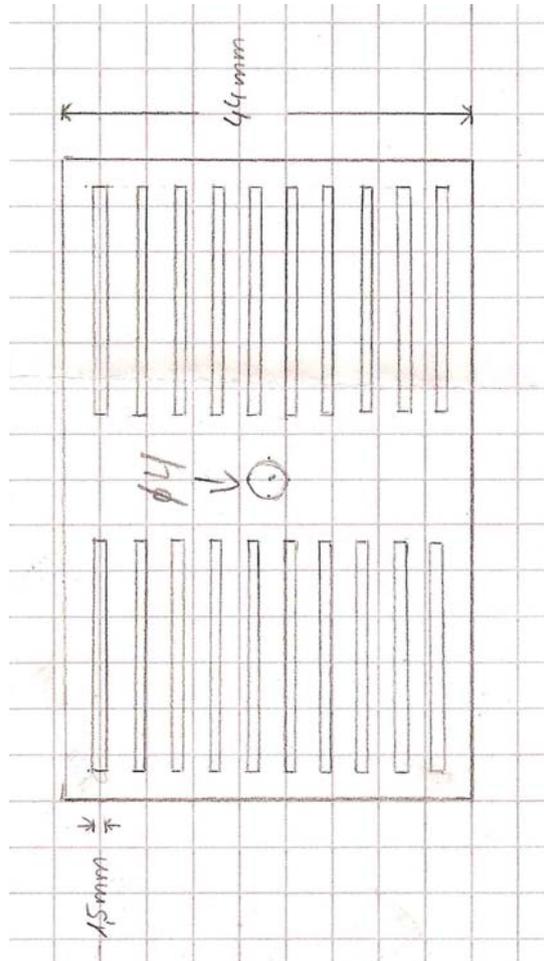
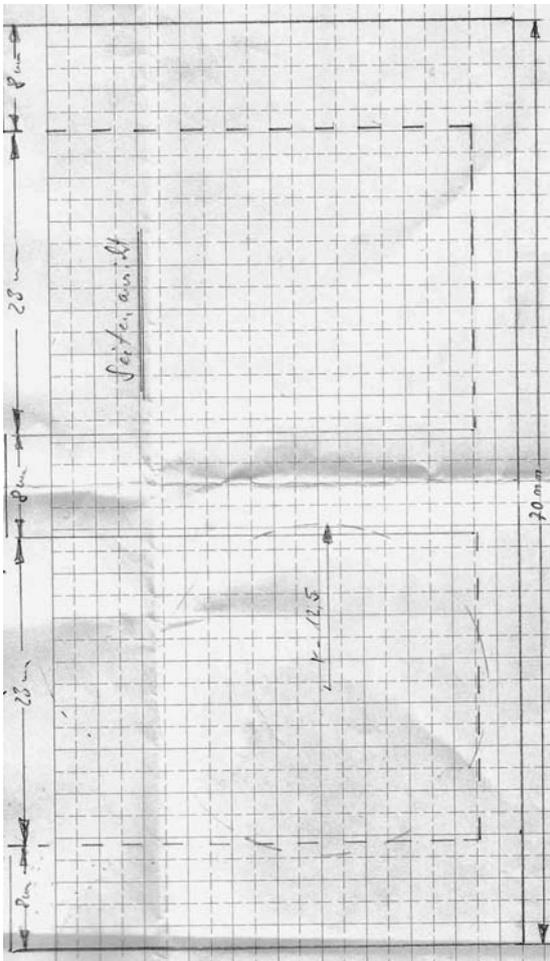
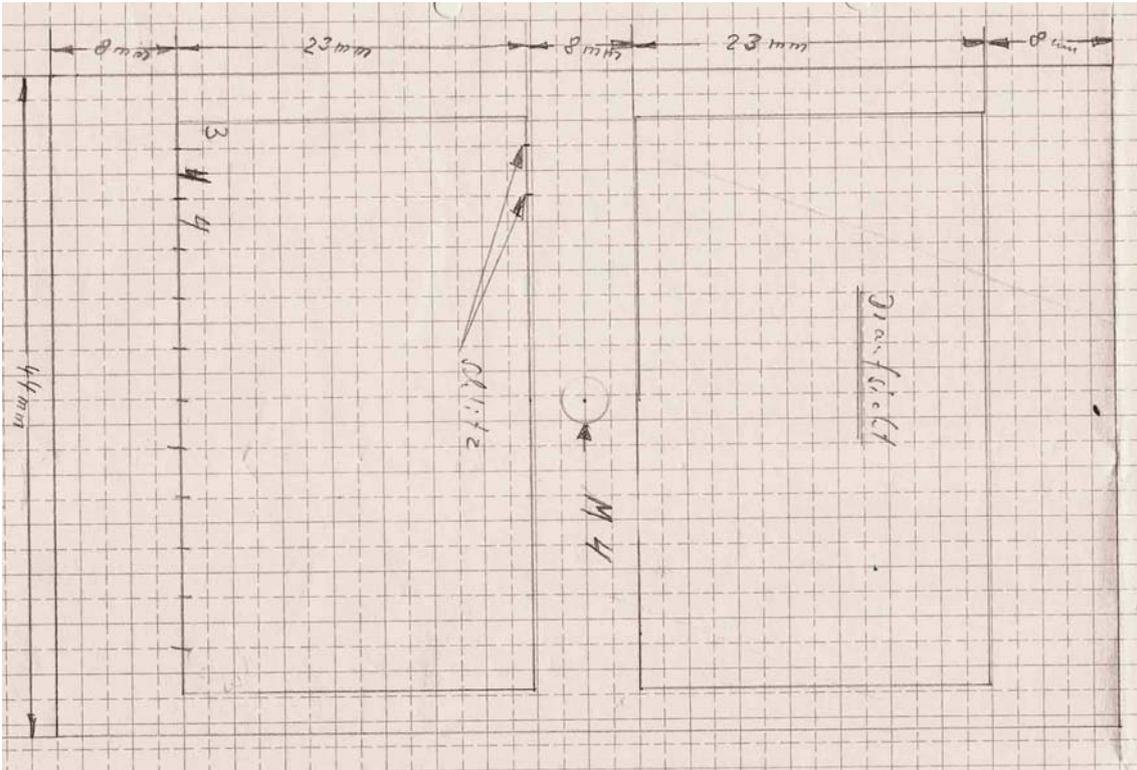
Abbildung A29: Lichtaufspreizung des Kondensors E5147-06 bei verschiedenen Abständen.

# 10.5 Technische Zeichnungen

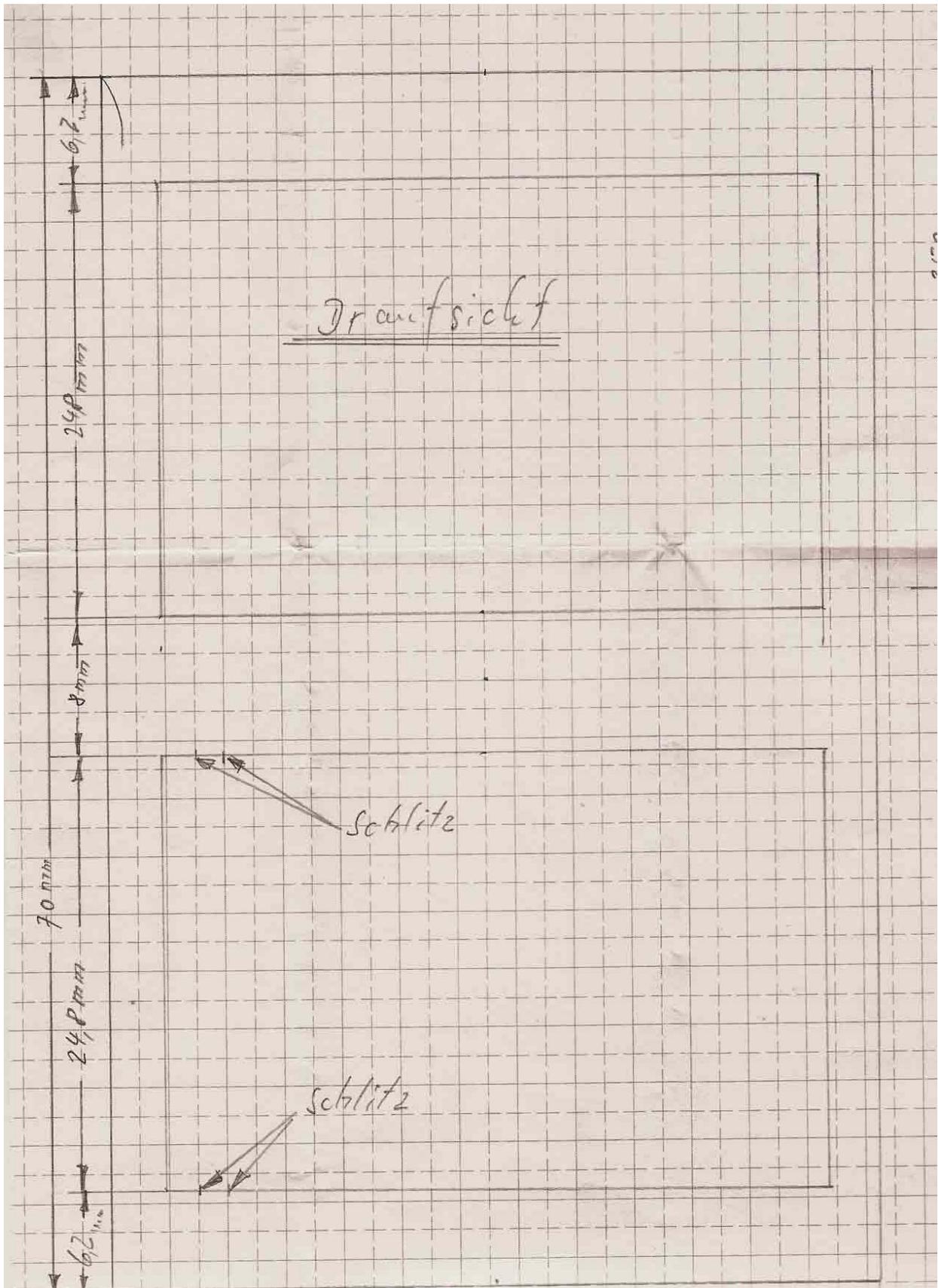
## Reinigungsbehälter

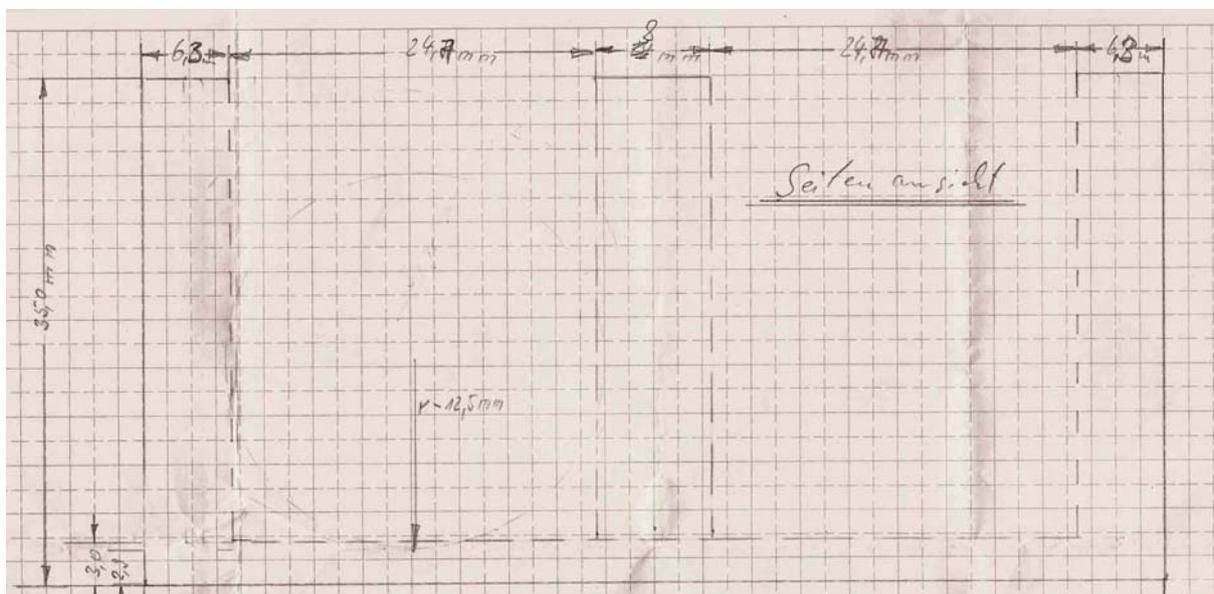
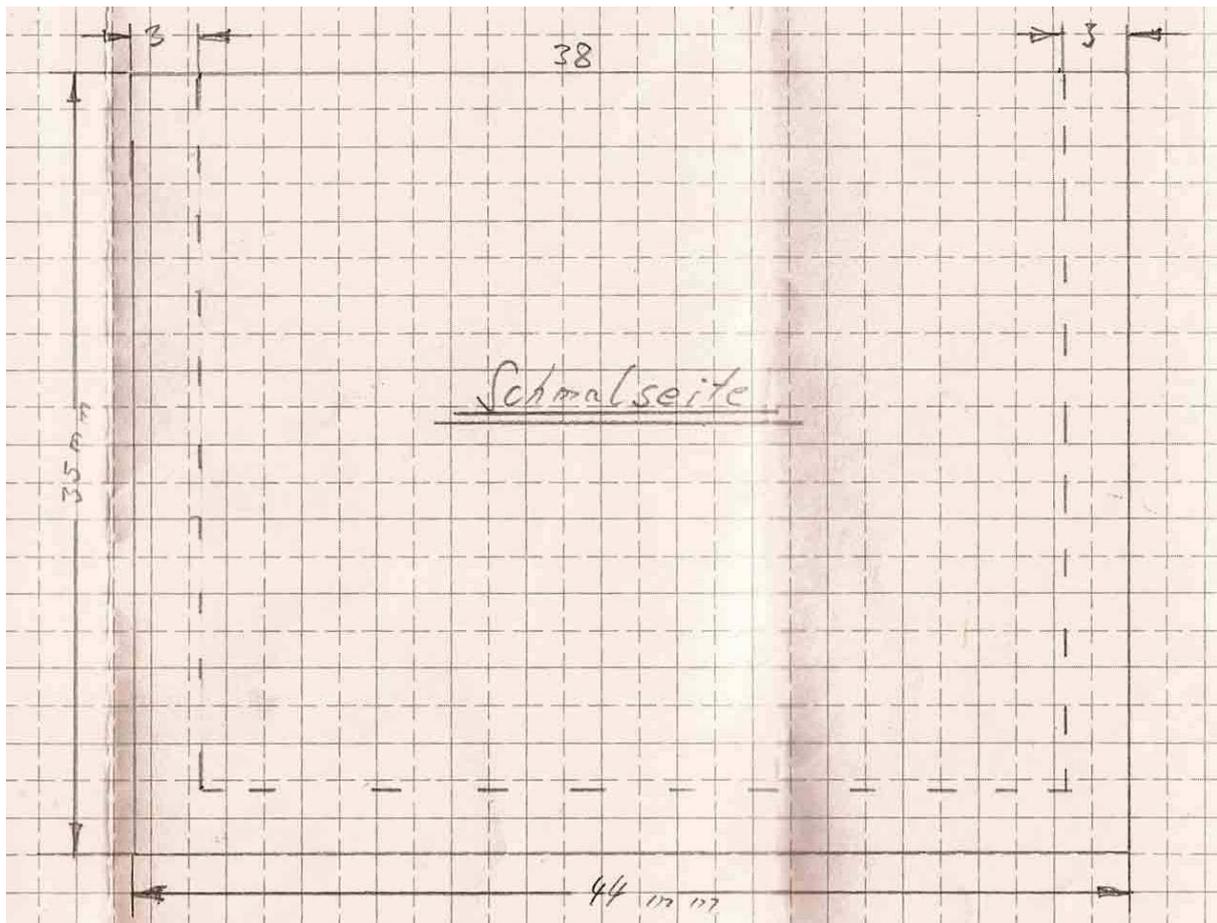


1. Polymerisationsbehälter



Weiterkonstruierter Polymerisationsbehälter





Anmerkung:

Der Polymerisationsbehälter für Glassubstrate mit einem Durchmesser von 18 mm ist jenem für Glassubstrate mit 25 mm Durchmessern angeglichen.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die auf ihre ganz eigene Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt im Besonderen meinem Doktorvater Prof. Dr. Dirk Volkmer für die Überlassung des Themas, die wertvollen Diskussionen sowie die zahlreichen Ideen und Ratschläge, auch wenn er sehr beschäftigt war.

Prof. Dr. Boris Mizaikoff danke ich ganz herzlich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Desweiteren danke ich...

...allen Projektpartnern, vor allem Herrn Daniel Mahlmann und Herrn Philipp Jacobs, für die gute Zusammenarbeit.

... meiner Laborkollegin Annina Steinbach für Ihre Hilfsbereitschaft, die tolle Atmosphäre im Labor und der einen oder anderen Schokoladenenergieliefer-Pause.

... Manuela Pluntke besonders für die vielen AFM-Messungen – die oft bis in die Nacht reichten und auch das ein oder andere Wochenende einnahmen – für ihre konstruktive Kritik, ihr fröhliches Gemüt, ihr Verständnis und vieles, vieles mehr. Danke auch für eine unvergessliche China-Reise.

... Dr. Christine Kranz für die zahlreichen Strukturierungen mittels FIB und den ebenso vielen hilfreichen Tipps und konstruktiven Anmerkungen....

... Dr. Björn Bredenkötter vielmals für die stete Hilfe bei Problemen sowohl chemischer als auch computertechnischer Natur und den vielen hilfreichen Diskussionen über Chemie und Alltag; und als dankbarer Abnehmer der 'Hot Chilis'.

... Dr. Peter Reuter besonders für die REM- und EDX-Untersuchungen, sowie den vielen anregenden Vorschlägen und Diskussionen sowie für die vielen interessanten Informationen über Gott und die Welt bei der morgendlichen Kaffeerrunde.

... Reinhard Weih, in der ZE Elektronenmikroskopie, für die Unterstützung bei den EDX-Mapping-Untersuchungen.

... Dr. Haofei Gong für die ellipsometrischen Messungen, die zahlreichen Diskussionen über Calciumcarbonat und einer unvergesslichen Reise mit einem exzellenten Reiseführer in China.

... Sebastian Tränkle für die vielen AFM-Messungen, die sich zum Ende hin doch gehäuft haben.

... Dr. Thomas Diemant für die XPS-Messungen und die zeitaufwendigen Tiefenprofiluntersuchungen.

... Dr. Johannes Biskupek für die HRTEM-Aufnahmen.

... Alexandre Santos Abreu, Florian Knall und Stefan Völk an der Universität Augsburg für die Fluoreszenzuntersuchungen

... Michael Stark für die wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gespräche und die Durchführung der TEM-Messungen.

Joachim Kusterer und Yakiv Men für die Erstellung der Quarzmasken und der Einführung in die Lithographie.

... Elvira Kaltenecker-Zeisberger für die sehr gute Zusammenarbeit beim Ramanmikroskop und für die vielen beruflichen und privaten Diskussionen.

... den Glasbläsern Katharina Seibel und Konstantin Kraft für ihre fachliche Beratung und der Anfertigung von diversen einzigartigen Glasapparaturen.

... der Wissenschaftlichen Werkstatt Feinmechanik für die vielen Anfertigungen während meiner Doktorarbeit.

... Siggie Graßhoff für die Erstellung und Hilfe der technischen Zeichnungen einer Vielzahl an diversen Teflonbehältern verbunden mit informativen Diskussionen.

... Heidi Seitz für die Unterstützung in allen administrativen Dingen.

... allen Mitgliedern des Instituts für Anorganische Chemie II für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft, sowie allen Praktikanten für ihren Einsatz beim Mitwirken an dieser Arbeit, besonders Karin Kleiner, Laura Pendi und Matthias Schwenk.

... meiner Freundin Dr. Petra Nittka für die vielen Ermutigungen, stetiges Dasein auch in schlechten Tagen und vieles mehr.

...und allen, die glauben es verdient zu haben hier zu erscheinen, deren namentliche Erwähnung ich jedoch versäumt habe – sorry.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meinen Eltern und meinem Bruder Thomas, die mich stets großartig unterstützt haben.

Gleiches gilt für meinen Freund, der mir immer den Rücken gestärkt und frei gehalten hat und immer für mich da war und ist.

## Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Augsburg, den 31.05.2012

.....  
(Sabine Letsche)



Der Lebenslauf ist in der Online-Version  
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## **Wissenschaftliche Publikationen und Präsentationen**

### **Poster**

A. Steinbach, S. Letsche, A. Musyanovych, K. Landfester, D. Volkmer, Patterned Polymer Brushes as Matrices for Nanoparticle Assembly, 22. European Conference on Biomaterials, Lausanne, Schweiz, 07.-11.09.2009

M. Pluntke, S. Letsche, O. Marti, D. Volkmer, Patterned Calcified Composite Materials via Textured Polymer Brushes, 10<sup>th</sup> International Symposium on Biomineralization, Lianyungang, China, 31.08.-04.09.2008

S. Letsche, M. Pluntke, K. Malinova, O. Marti, D. Volkmer, Textured Calcium Carbonate Thin Films via Different Fabrication Methods, GDCh Jahrestagung, Universität Ulm, 16.-19.09.2007

M. Pluntke, S. Letsche, D. Volmer, O. Marti, Towards Substrate-Independent Self-Assembling Monolayers  
3. Berichtskolloquium des SPP 1117 der DFG „Prinzipien der Biomineralisation“, 08.-10.10.2006

S. Letsche, M. Tonigold, M. Harms, M. Fricke, D. Volkmer, Biomimetic Fabrication of Calcium Carbonate Thin Films and Coatings  
3. Berichtskolloquium des SPP 1117 der DFG „Prinzipien der Biomineralisation“, 08.-10.10.2006

S. Letsche, M. Tonigold, M. Harms, M. Fricke, D. Volkmer, Biomimetic Fabrication of Calcium Carbonate Thin Films and Coatings, Straßburg, Frankreich, 07.-09.08.2006

### **Vorträge**

VHS-Vortrag „Bionik – Lernen von der Natur“, Ingelfingen, 24.03.2009

Patterned Calcified Composite Materials via Textured Polymer Brushes, 10<sup>th</sup> International Symposium on Biomineralization, Lianyungang, China, 03.09.2008

3. Berichtskolloquium des SPP 1117 der DFG „Prinzipien der Biomineralisation“, Biomimetic structured Template Thin Films: models for the function of self-assembling matrix structures in Biomineralisation, Bad Honnef, Deutschland, 09.10.2006

## **Veröffentlichungen**

Sabine A. Letsche, Annina M. Steinbach, Manuela Pluntke, Othmar Marti, Anita Ignatius, Dirk Volkmer

Usage of polymer brushes as substrates of bone cells

Front. Mater. Sci. China 2009, 3, 2, 132-144

S. Letsche, P. Jacobs, M. Pluntke, S. Tränkle, H. Gong, O. Marti, S. M. Mahlmann, P. Loosen, D. Volmer

3D characterization of microstructured poly(methacrylic acid) thin films via Mach-Zehnder interference microscopy

Thin Solid Film 2011, in press