Polymersynthese in Tropfen einer ionischen Flüssigkeit

Diplomarbeit

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

vorgelegt von

Björn Guido Bergmann

geboren in Mainz

Mainz, Februar 2011

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

PD Dr. habil. Patrick Theato und Prof. Dr. Jochen Gutmann

in der Zeit von August 2010 bis Februar 2011 angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung **1**

2 Einleitung **3**

3 Theoretischer Hintergrund und verwendete Methoden **6**

3.1 Polymerbürsten 6
3.2 Kontrollierte Polymerisationen 8
3.3 Dynamik und spezielle Eigenschaften kleinster Tropfen 12
3.3.1 Kinetik der Verdampfung/Kondensation 12
3.3.2 Anisotropie der Verdampfung/Kondensation 13
3.4 Ionische Flüssigkeiten 14
3.5 Nanoplotter 15
3.6 Ellipsometrie 18

4 Experimentelles **22**

4.1 Materialien 22
4.2 Verwendete Geräte 23
4.3 Reinigung der Siliziumsubstrate 25
4.4 Immobilisierung des ATRP-Starters 26
4.5 Herstellung und Druck der Katalysatorlösungen 26
4.6 Durchführung der Polymerisation 28

5 Ergebnisse **29**

5.1 Optimierung der Polymerisationsbedingungen 29
5.1.1 Systeme zur Applikation mit dem Nanoplotter 29
5.1.2 Synthese von Polymerbürsten in Mikroreaktoren 32
5.1.3 Einfluss der Temperatur auf die Schichtdicke 35
5.2 Abhängigkeit der Polymerisation von der Zeit 38
5.3 Einfluss des Tropfenabstandes auf die Schichtdicke 39
5.4 Reduktion des Volumens der Mikroreaktoren 44
5.5 Einfluss der Tropfengröße auf die Schichtdicke 48
5.6 Einfluss des Reaktionsgefäßes auf die Schichtdicke 50
5.7 Einseitige Funktionalisierung von Mikrocantilevern 52
5.8 Polymerisation von Ethylmethacrylat (EMA) 55

6 Zusammenfassung und Ausblick 58

7 Literaturverzeichnis A

8 Abkürzungsverzeichnis H

9 Danksagung J

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neuartige Methode zur Polymersynthese im Mikrometer-Maßstab aufgezeigt. Dazu wird das Katalysatorsystem, gelöst in einer ionischen Flüssigkeit, mittels „Drop-on-demand-System“ auf ein funktionalisiertes Substrat aufgebracht. Im zweiten Schritt wird das so vorbehandelte Substrat in eine Atmosphäre des zu polymerisierenden Monomers überführt. Dieses diffundiert bei erhöhter Temperatur in die Tropfen der ionischen Flüssigkeit und polymerisiert wohldefiniert lediglich in diesen zuvor gebildeten Mikroreaktoren.

Es resultieren beliebige Muster aus Linien oder Punkten mit frei wählbaren Durchmessern zwischen 15 µm und 450 µm und einer Schichtdicke von Polymethylmethacrylat-Bürsten von bis zu 35 nm. Die erhaltenen Systeme können mit diversen spektroskopischen Methoden analysiert werden.

Die breite Möglichkeit der Variation dieser Methode, der geringe Verbrauch von Edukten und vor allem die Möglichkeit, Substrate von beliebiger Gestaltung auf Mikrometer-Skala funktionalisieren zu können, macht die hier vorgestellte Methode universell einsetzbar und damit wertvoll. Speziell die Möglichkeit der einseitigen und punktuellen Funktionalisierung von Mikrocantilevern mit der beschriebenen Methode bedeutet eine signifikante Vereinfachung und Überlegenheit dieses Systems. Aktuell werden die Cantilever für ihre Verwendung als mikromechanische Sensoren noch mit mehrstufigen Verfahren präpariert, was mit dem hier beschriebenen System einfacher, schneller, genauer, kostengünstiger und mit hohem Durchsatz durchgeführt werden kann.

Abstract

In this work a novel technique of polymer synthesis in the micrometer regime is introduced. A solution containing a catalyst and an ionic liquid is plotted using a ”Drop-on-Demand” System onto a prior functionalized substrate. Afterwards the prepared substrate is placed in an atmosphere of the desired monomer at slightly elevated temperature. The monomer condenses into the drops of the ionic liquid and polymerizes in these microreactors due to the available catalyst.

Lines or dots with diameters between 15 µm and 450 µm and a layer thickness of Polymethylmethacrylate brushes of up to 35 nm can be achieved. Various spectroscopic methods can be used for further investigations.

Especially the wide possibilities of variations in this system, the very low amount of educts required and the potential to pattern various types of substrates on a micrometer scale are the major advantages of the presented method. Particularly the facile ability of single sided and defined functionalization of microcantilevers using the described system represents its major advantage. Currently the functionalization of microcantilers for their use as micromechanical sensors requires complex multi step procedures. The introduced system allows more defined, more controllable and flexible results, which are cost-efficient and performable with a high throughput.

2 Einleitung

Der Anspruch der Wissenschaft, sich die Erfolgskonzepte der Natur zum Vorbild zu nehmen, verlangt nach der Kontrolle über Materialmodifikationen in immer kleineren Dimensionen. Während autonome Erkundungssysteme den Gang von Insekten nachahmen[1], sollen Sensoren Atmosphären mit der Variabilität und der Empfindlichkeit menschlicher und tierischer Geruchsorgane analysieren lernen.[2–6] Rezeptorsysteme mit höchster Empfindlichkeit, quantitativem Verhalten, möglichst hoher Variabilität und dies auf möglichst kleinem Volumen, müssen hierfür gefunden und kontrolliert werden können.

Um die Eigenschaften von Oberflächen zu ändern und den Anwendungsbereichen anzupassen, werden oftmals dünne Polymerfilme auf diese aufgetragen.[7] Schon nanometer dicke Schichten aus Polymeren auf der Oberfläche genügen, um grundlegende Eigenschaftsänderungen einer Oberfläche zu erreichen.[8]

Polymerfilme können durch Tauchverfahren, Sprühbeschichtung oder Schleuderverfahren aufgetragen werden.[9,10] Die resultierenden Filme sind dann durch Physisorption, also rein elektrostatische Wechselwirkungen, an die Oberfläche gebunden. Dementsprechend können die Filme durch Lösungsmittelkontakt oder mechanisches Scheren gelöst werden und zeigen für Anwendungen oftmals eine unzureichende Stabilität. Werden die Filme durch chemische Synthesen direkt an der Oberfläche gebildet oder chemisch auf dieser verankert, spricht man von Chemisorption. Die fixierten Polymerketten lösen sich auch im Kontakt mit Lösungsmitteln nicht von der Oberfläche und besitzen in Anwendungen eine wesentlich höhere Beständigkeit.[11]

Nicht nur statische Oberflächeneigenschaften können durch Polymerbeschichtungen verändert werden. Diese weisen, bei geeigneter Wahl des Polymers, auch eine Interaktion mit dem umgebenden System auf. So sind sie beispielsweise in der Lage in der Umgebung befindliche Moleküle zu binden und in die Schicht einzulagern. Dadurch sind sie speziell in Sensorikanwendungen gefragt.[4,12]

Um das chemische Verhalten des Films, nämlich das Binden einer bestimmten Substanz, in eine auswertbare Information zu überführen, muss diese jedoch auslesbar sein. Farbänderungen sind ein Beispiel für qualitative Tests, welche schon für kleinste Molekülmengen ein verlässliches Ergebnis zeigen. Ungleich genauer detektierbar sind jedoch Änderungen in Schwingungswerten, wie Frequenzen oder Amplituden. Weit verbreitet ist dazu die Verwendung von Mikrocantileversensoren.[13,14] Diese werden durch Ätz-

verfahren aus Silizium gefertigt und bestehen aus mehreren Cantilevern, also „Fingern“ aus Silizium, jeder einzelne 500 – 1000 µm lang, 90 µm breit und mit einer Dicke von höchstens 5 µm, je nach Ausführung.[15] Mittels Lasersystemen können schon extrem geringe Verbiegungen oder Änderungen von extern angeregten Schwingungen der einzelnen Cantilever gemessen werden.[16,17] Das Einlagern von Molekülen in eine vorher aufgebrachte Polymerschicht resultiert dabei in einer messbaren Antwort der Cantilever. Unbehandelte Cantilever dienen dabei für Referenzmessungen und machen das Prinzip der funktionalisierten Cantilever ideal für Sensorikanwendungen.

Die Dimensionen jedes einzelnen Cantilevers machen eine differenzierte Funktionalisierung jedoch schwierig. Gängige Verfahren arbeiten dabei meist mit Maskierungen einzelner Cantilever mit Metallschichten. Die Masken müssen jedoch vor jeder Synthese aufgebracht und nach der erfolgreichen Synthese wieder selektiv entfernt werden.[18] Funktionalisierungen von einzelnen Cantilevern werden daher zu aufwendigen Vielschrittsynthesen, eine Funktionalisierung der Cantilever auf nur einem Teil der Länge ist extrem schwierig.

Durch die Weiterentwicklung des Tintendruckverfahrens sind moderne drop-on-demand Systeme in der Lage, Volumen von unter 1 nL mit einer Positionierungsgenauigkeit von wenigen Mikrometern zu positionieren.[19] Dadurch bieten sie die Möglichkeit Lösungen auf Substraten von den Dimensionen einzelner Cantilever punktgenau zu platzieren.[18] Mit geeigneter Wahl der Vorbehandlung der Cantilever und der aufgebrachten Lösung konnte von Emmerling et al. gezeigt werden, dass eine punktgenaue Modifikation der Oberfläche möglich ist.[20] Dazu wurde zuvor aufgebrachter Polymerisationsstarter punktgenau zerstört, wodurch eine fehlende Polymerbeschichtung an den behandelten Stellen resultiert. Aber auch für dieses Verfahren muss die Unterseite der Cantilever zuvor mit einer Metallschicht geschützt werden, um eine einseitige Polymerisation zu erreichen. Noch fehlend ist eine Polymerisationsmethode, welche sich der drop-on-demand Technik bemüht, um direkt in zuvor platzierten Tropfen eine kovalent an den Cantilever angebundene Polymerbelegung zu erreichen. Nett et al. fanden ein System basierend auf einem druckbaren Katalysatorsystem in ionischer Flüssigkeit, in welchem Polymerisationen möglich sind.[21] Der nicht messbare Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten, also bei Raumtemperatur flüssigen Salzen, macht deren Verwendung als Mikroreaktoren in Form von nicht verdampfenden kleinsten Tropfen erst möglich.[22–25] Noch unbeantwortet blieb die Fragestellung des Dampfdrucks des Monomers. Durch den erhöhten Dampfdruck aus kleinen Tropfen verdampfte das Monomer in diesem System stets ehe

es zu Polymerbürsten reagieren konnte.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es, dieses Problem durch das Arbeiten mit gasförmigen Monomer zu umgehen. Es soll gezeigt werden, dass punktgenaue Polymersynthesen in Mikroreaktoren, bestehend aus Tropfen von ionischer Flüssigkeit, auf verschiedensten Substraten möglich sind. Dazu müssen zunächst die optimalen Reaktionsbedingungen gefunden werden. Weiter sollen Systemparameter wie der Abstand zwischen zwei Mikroreaktoren und ihre Positionierung auf ihren Einfluss auf die resultierenden Polymerfilme hin untersucht werden. Die erhaltenen Schichten werden mittels Lichtmikroskopie, schwerpunktmäßig jedoch mittels der Ellipsometrie analysiert. Zum Abschluss der Arbeit soll gezeigt werden, dass die vorgestellte Strategie nicht auf ein bestimmtes Polymer beschränkt ist, sondern die Möglichkeit zur Modifikation und Weiterentwicklung bietet.

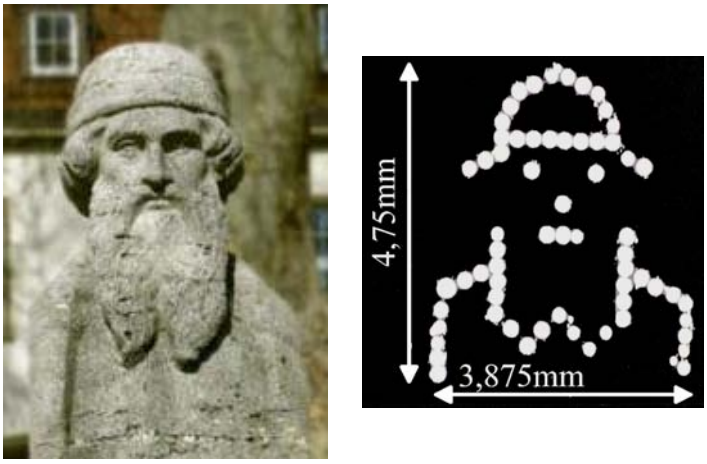


Abbildung 2.1: Gutenberg-Statue auf dem Campus der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und Rekonstruktion durch Polymerbürsten

3 Theoretischer Hintergrund und verwendete Methoden

3.1 Polymerbürsten

Sind Polymerketten an einem Ende an einer Oberfläche oder Grenzfläche gebunden, gehen diese bei genügend hohem Belegungsgrad in eine gestreckte Konformation senkrecht zum Substrat über. Durch diese entropisch ungünstige Streckung wird eine Überlappung der sonst in Knäuelform vorliegenden Polymerketten vermieden.[26] Polymerbürsten unterscheiden sich in ihren Eigenschaften, vor allem im Bezug auf die Phasenausbildung und dem Verhältnis von freier Energie zur Konturlänge, von denen des gleichen Polymers in Knäuelkonformation.[27] Die Fixierung der Polymerketten an das betreffende Substrat macht sie unempfindlicher gegenüber Scherkräften[28] und auch in guten Lösungsmitteln können sie sich nicht von der Oberfläche lösen. Speziell in der Oberflächenmodifikation bedeutet dies einen großen Vorteil gegenüber nicht gebundenen Beschichtungen.[7]

Der Grad der Streckung der Polymerketten ist abhängig vom Belegungsgrad der betreffenden Fläche, der sogenannten Pfropfdichte Γ (Formel 3.1). Diese beschreibt die Anzahl gebundener Polymerketten und deren Volumenbedarf pro Substratfläche.[7,29,30]

$$\Gamma = \frac{h \cdot \rho}{M_N} \tag{3.1}$$

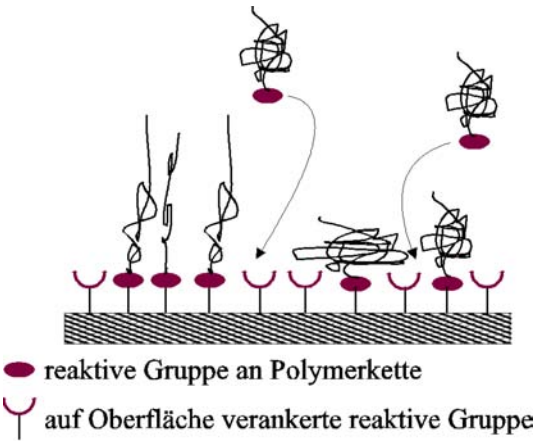
Zur Berechnung der Pfropfdichte Γ nach Formel 3.1 müssen die Filmdicke h, das Molekulargewicht M_N, sowie die Dichte des betreffenden Polymers ρ bekannt sein. Die Dichte der Polymerbürsten wird jedoch meist als Dichte des gleichen Polymers in ungestörtem Knäuelzustand angenähert. Daher kann auch die theoretisch berechnete Pfropfdichte nur als Näherung angesehen werden.

Um das Molekulargewicht der verankerten Ketten zu ermitteln, müssen diese zunächst vom Substrat oder der Grenzfläche gelöst werden. Abhängig vom untersuchten System ist dies jedoch nicht immer oder nur mit zu geringer Ausbeute möglich. Als Lösung für dieses Charakterisierungsproblem wird bei der Synthese von Bürstensystemen oftmals zusätzlicher freier Initiator zugegeben, welcher in zusätzlichen freien Polymerketten in Knäuelkonformation in der Reaktionslösung resultiert. Diese können aus dem System isoliert und auf ihr Molekulargewicht hin analysiert werden. Ejaz et al. zeigten, dass die Molekulargewichte der gleichzeitig gebildeten freien Polymerketten und der einseitig verankerten Polymerbürsten übereinstimmen.[31]

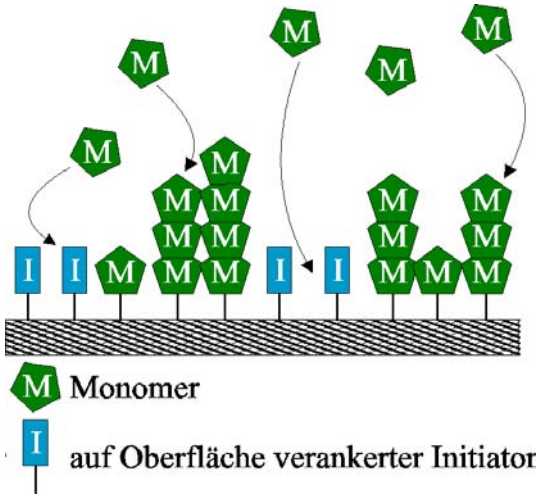
Für die Synthese von mit Polymerbürsten funktionalisierten Oberflächen haben sich zwei Verfahren etabliert, die so genannten „Grafting from“- und „Grafting to“-Techniken (siehe Abbildung 3.1).[7]

Bei der „Grafting to“-Synthese geht man von Polymerketten in Knäuelkonformation aus, die einseitig mit einer reaktiven Ankergruppe funktionalisiert wurden. Diese werden mit einer entsprechend passenden, auf der Substratoberfläche verankerten reaktiven Gruppe verknüpft, womit die Polymerkette einseitig an das Substrat gebunden wird (siehe Abbildung 3.1a). Bei geringer Substratbelegung verbleiben dabei die Polymerketten in Knäuelkonformation, erst mit zunehmender Pfropfdichte gehen die Ketten in die gestreckte Bürstenkonformation über. Schon gebundene Polymerketten in Knäuelkonformation erschweren dabei die Diffusion noch nicht gebundener Polymerknäuel an die Substratoberfläche. Auch Nebenreaktionen zwischen den genutzten Reaktivgruppen und dem Polymer oder Löslichkeitsprobleme von Polymeren mit sehr hohen Molmassen können zusätzliche Nachteile dieser Methode sein.[7]

Für eine Synthese nach der „Grafting from“-Technik wird die Substratoberfläche mit einem entsprechenden Initiator funktionalisiert. Diese Schicht wird in einem vorgelagerten Prozess kovalent auf dem Substrat verankert und startet die Polymerisation. Die im Laufe der Polymerisation von diesem Initiator gebildeten Polymerketten sind daher automatisch an das Substrat fixiert (siehe Abbildung 3.1b). Durch die Verwendung von möglichst kleinen Initiatormolekülen ist ein hoher Belegungsgrad der Oberfläche mit dem Initiator möglich. Da im Gegensatz zur „Grafting to“-Technik nur Monomereinheiten zu an der Oberfläche befindlichen reaktiven Zentren diffundieren müssen, bestehen bei dieser Methode kaum Limitationen durch schlechtere Diffusion mit steigender Filmdicke oder steigendem Belegungsgrad. Werden die Polymerisationen lebend und kontrolliert durchgeführt kann über die Einstellung des Zielmolekulargewichts die Schichtdicke variiert werden und es resultiert ein einheitlicher Film mit niedriger Uneinheitlichkeit.[7,28]



(a) „Grafting to“-Technik: Einseitig funktionalisierte Polymerketten werden an oberflächenverankerte Reaktivstellen verankert



(b) „Grafting from“-Technik: Oberflächenverankerte Initiatoren starten Reaktion, Polymerketten wachsen von der Oberfläche weg

Abbildung 3.1: Verdeutlichung der „Grafting to“- und der „Grafting from“-Technik

3.2 Kontrollierte Polymerisationen

Generell lassen sich Polymere nach verschiedenen Strategien herstellen, die gängigsten stellen die ionischen und die radikalischen Polymerisationen dar. Erstgenannte werden in anionische und kationische Polymerisationen unterteilt und sind jeweils nach der Ladung des Reaktionszentrums benannt.[32] Die gleichnamige Ladung aller Reaktionszentren bedingt eine Abstoßung der wachsenden Kettenenden und einer Verringerung von Abbruchreaktionen, wie der Rekombination bei radikalischen Polymerisationen. Wegen der Möglichkeit, Abbruchreaktionen nahezu vollständig zu unterbinden, gelten ionische Polymerisationen als so genannte „lebende Polymerisationen“.[33,34] Allerdings sind die reaktiven Kettenenden sehr anfällig gegenüber Verunreinigungen. Beispielsweise können anionisch geführte Polymerisationen durch kleinste Mengen von protischen Verunreinigungen, wie Wasser, terminiert werden. Da bei ionischen Polymerisationen der Schritt der Initiierung schneller abläuft als das Kettenwachstum, werden sämtliche resultierenden Polymerketten zeitgleich gestartet. Daraus resultiert eine niedrige Polydispersität, geht aber mit einem erhöhten experimentellen Aufwand gegenüber einer radikalischen Polymerisation einher.[32]

In der radikalischen Polymerisation hingegen sind die reaktiven Kettenenden ungeladen, stoßen sich somit nicht gegenseitig ab und die Initiierung geschieht kontinuier-

lich. In den sogenannten „freien radikalischen Polymerisationen“ ergibt sich daher eine breite Molekulargewichtsverteilung, also eine hohe Polydispersität, die sich oft günstig auf makroskopische Materialeigenschaften auswirkt.[35] Dies und die Tatsache, dass eine Vielzahl an Alken-Monomeren unter Duldung funktioneller Gruppen in verschiedenen Lösungsmitteln radikalisch polymerisiert werden können, etablierten sich die radikalischen Polymerisationen als wichtigste kommerzielle Polymerisationsmethode.[36] Industriell werden radikalische Polymerisationen im allgemeinen unter Normaldruck und in gemäßigten Temperaturbereichen bis ca. 100 °C, wahlweise direkt im Monomerreservoir („in bulk“), in Lösung oder in anderen Systemen wie Gasphasenpolymerisationen, Suspensions- oder Emulsionspolymerisationen durchgeführt.[32,35,37,38]

Generell steigt die Kettenwachstumsgeschwindigkeit (Propagationsgeschwindigkeit) proportional zur Radikalkonzentration. Abbruchreaktionen (Terminierungsreaktionen), insbesondere die Rekombination zweier wachsender Polymerketten, skalieren jedoch mit dem Quadrat der Radikalkonzentration, auf Grund zweier beteiligter Polymerketten. Daher können Terminierungsreaktionen durch die Erniedrigung der Konzentration der aktiven Radikale auf ein Minimum auf Kosten der Reaktionsgeschwindigkeit effektiv zurückgedrängt werden. Hierzu können verschiedene Strategien verfolgt werden, wobei stets ein zusätzliches Gleichgewicht dem eigentlichen Wachstumsschritt vorgelagert wird. Im vorgelagerten Gleichgewicht wird die aktive, wachsende Radikalspezies in eine inaktive, stabile („schlafende“) Form umgewandelt.

- Bei der Nitroxide-Mediated-Polymerization (=NMP) werden hierzu die reaktiven, wachsenden Kohlenstoffradikale in erheblich besser stabilisierte und damit reaktionsträge Nitroxid-Radikale überführt.
- Die Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (=RAFT) macht sich die Übertragung der wachsenden Ketten auf einen externen Mediator zu Nutze. Durch den kontinuierlichen Radikalübertrag vor allem mittels Di- und Trithioverbindungen wird so für eine Gleichverteilung der Kettenlängen gesorgt.
- Bei der Atom Transfer Radical Polymerization (=ATRP) wird ein Halogenatom reversibel homolytisch an die wachsende Kette addiert, während ein anwesender Katalysatorkomplex in einem Einelektronenprozess gleichzeitig reversibel reduziert wird.

Bei allen erwähnten Techniken sind die Reaktionsprodukte endfunktionalisiert und ermöglichen damit weitere Derivatisierung oder den Aufbau komplexer Überstrukturen wie Block-Copolymere, Dendrimere, Sternpolymere oder andere.[39,40] Durch den au-

ßerdem gewährleisteten schnellen Austausch von Ketten verschiedener Länge zwischen aktiver und schlafender Form werden die Kettenlängen nivelliert und es resultiert eine sehr niedrige Uneinheitlichkeit von $1.0 < M_W/M_N < 1.5$.[32]

Atom Transfer Radikal Polymerisation

Wie bereits erwähnt, gelingt die Reaktionskontrolle in Atom Transfer Polymerisationen durch die reversible Addition eines Halogenatoms an die wachsende Kette, katalysiert durch die gleichzeitige Reduktion eines Übergangsmetallkomplexes (Abbildung 3.2).[37,41,42]

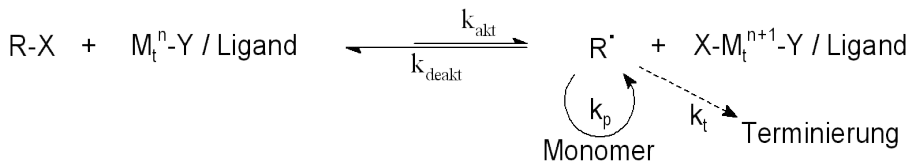


Abbildung 3.2: Verallgemeinerter Mechanismus einer ATRP[43]

Als Starter dient ein Halogenalkan, dessen Struktur dem verwendeten Monomer möglichst ähnlich ist (R−X). Ein Übergangsmetallkomplex M_t^n−Y/ Ligand katalysiert dabei die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Das Halogenatom geht hierbei auf den Katalysatorkomplex über und bildet X−M_t^{n+1}−Y/ Ligand unter gleichzeitiger Oxidation des Übergangsmetalls. Am Alkan verbleibt nach der homolytischen Spaltung ein Radikal, welches unter Radikalerhalt mit der Geschwindigkeit k_p (weiteres) Monomer anlagert oder mit der Geschwindigkeit k_t terminiert. Unter Reduktion des Übergangsmetalls und Übertragung des Halogenatoms wird analog die wachsende Polymerkette wieder in die schlafende Spezies R−X überführt und der Katalysatorkomplex steht wieder in seiner ursprünglichen Form zur Verfügung. R kann hierbei als Starter oder Polymerkette angesehen werden.

Da das Gleichgewicht jedoch stark auf Seiten der inaktiven Seite verschoben ist, also $k_{act} << k_{deact}$ gilt, liegt die überwiegende Anzahl aller Ketten in der inaktiven Alkylhalogenid-Form vor. Durch diese Konzentrationserniedrigung der radikalischen Spezies wird die Geschwindigkeit der Terminierungsreaktionen stärker beeinflusst als die Wachstumsgeschwindigkeit (siehe Kapitel 3.2). So können Abbruchreaktionen nahezu vollständig unterdrückt werden.

Das Halogenatom des zugesetzten Katalysatorsalzes entspricht stets dem des verwendeten Starters, bei welchem das α-Kohlenstoffatom jedoch durch geeignete Substituenten aktiviert sein muss. Diese Aktivierung ist vor allem durch Aryl-, Allyl- oder Carbonyl-

gruppen gegeben, wobei die Aktivität des Starters durch die Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Halogen-Bindung bestimmt wird.

Die Reaktionsbedingungen von ATRP-Reaktionen werden im allgemeinen durch das verwendete Katalysatorsystem vorgegeben, das heißt die Stabilität und Aktivität des Katalysatorkomplexes bestimmt die nötige Temperatur und die Lage des Gleichgewichts. Normaldruck und Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C erweisen sich häufig als günstig.[43]

Eine breite Auswahl von Monomeren wie Styrole, (Meth)Acrylate und Acrylnitrile sind geeignet mittels ATRP umgesetzt zu werden, wobei als Katalysatoren Nebengruppenmetalle wie Kupfer, Eisen, Cobalt, Nickel und weitere in Frage kommen.[44] Die besten Ergebnisse bei gleichzeitig günstigem Verhältnis von Toxizität, Preis, Stabilität, Komplexbildungsbereitschaft, Redoxpotentialen und Löslichkeitsverhalten, werden mit Kupferkomplexen erzielt, weswegen diese überwiegend Verwendung finden.

Als Liganden eignen sich dabei für Kupfer vor allem mehrzähnige Stickstoffverbindungen, da diese eine starke Neigung zum Komplexieren des Kupfers zeigen. Gleichzeitig erweitern sie die Koordinationssphäre des Kupfers und ermöglichen so die zusätzliche Aufnahme des Halogenatoms. Daneben erhöhen die Liganden die Löslichkeit des Metalls im organischen Lösungsmittel und beeinflussen das Redoxpotential des Metalls. Durch eine Modifikation des Liganden kann die Lage des Gleichgewichts und somit die Geschwindigkeit und Dynamik der Polymerisation variiert werden. Die genaue Form in welcher die katalytisch aktiven Zentren im speziellen Lösungsmittel vorliegen, ist noch immer Gegenstand reger Diskussion und Forschung. Auch Dimere der Katalysatorkomplexe oder andersartige Komplexe des Übergangsmetalls mit der wachsenden Polymerkette oder gelöstem Salz können nicht ausgeschlossen werden.[43]

Neben der hier beschriebenen ATRP wurden weitere Variationen entwickelt, um die Sensitivität dieser Reaktion gegenüber Sauerstoff herabzusetzen. Hierzu werden Reduktionsmittel zugesetzt, welche in der ARGET-ATRP (=Activators Regenerated by Electron Transfer) Sauerstoff abfangen und den oxidierten Katalysator zurück in die aktive Form reduzieren. Die AGET-ATRP (=Activators Generated by Electron Transfer) basiert darauf, die sauerstoffsensitive aktive Katalysatorspezies erst *in situ* durch die Reduktion einer inaktiven, aber stabilen Oxidationsstufe herzustellen. Können keine geeigneten Halogenalkane als ATRP-Starter eingesetzt werden, ist auch die Radikalerzeugung zum Beispiel durch den Zerfall von AIBN möglich. Diese Variante wird Reverse-ATRP genannt.[45–47]

3.3 Dynamik und spezielle Eigenschaften kleinster Tropfen

Im Vergleich mit makroskopischen Tropfen zeigen kleine Tropfen im Mikrometer-Regime große Unterschiede vor allem in Bezug auf die Verdampfungskinetik. Im speziellen heißt dies:

1. Der Verdampfungsprozess ist auf Grund des Oberfläche-zu-Radius-Quotienten und der Krümmung der Oberfläche stark beschleunigt.
2. Der Verdampfungsprozess ist auf Grund der Krümmung der Oberfläche richtungsabhängig.

Die Kondensation eines Gases in einen Tropfen bildet die Grundlage des Projektes „Polymersynthese in Tropfen ionischer Flüssigkeiten“. In den nachfolgenden Kapiteln werden Verdampfungs- und Kondensationsmechanismen gemeinsam betrachtet, da sie nach gleichen Gesetzmäßigkeiten verlaufen, wie von Sokuler et al. gezeigt.[48]

3.3.1 Kinetik der Verdampfung/Kondensation

Die Verdampfung kleiner, ruhender Tropfen ist im Vergleich zur Verdampfung der gleichen Flüssigkeit in Form eines Films wesentlich beschleunigt. Die erhebliche Erhöhung des Dampfdrucks einer Flüssigkeit in einem kleinen Tropfen basiert vor allem auf der gekrümmten Oberfläche des Tropfens und lässt sich quantitativ durch den Laplace Druck erklären, ausgedrückt in der Kelvin-Gleichung[49]

$$RTln\left(\frac{p_0^k}{p_0}\right) = \frac{\sigma V_m}{r} \tag{3.2}$$

mit der universellen Gaskonstanten R, der Temperatur T, dem Dampfdruck des flachen Films p_0, dem Dampfdruck des Tropfens p_0^k, der Oberflächenspannung σ, dem molaren Volumen V_m und dem Radius des Tropfens r.

Die Verdampfung eines kleinen ruhenden Tropfens kann nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen:[50]

1. Der Tropfenradius nimmt bei konstantem Kontaktwinkel ab (constant contact angle, CCA).
2. Der Kontaktwinkel nimmt bei konstantem Radius ab (constant contact radius, CCR).

Beide Mechanismen sind in Abbildung 3.3 illustriert. Für den CCA-Mechanismus konnte ein Geschwindigkeitsgesetz für die Verdampfung abgeleitet werden, nach wel-

chem das Volumen $V^{2/3}$ linear mit der Zeit abnimmt.[51,52] Für den Fall des CCR existiert keine einfache Gesetzmäßigkeit. Allerdings kann mittels numerischer Methoden und Annäherungen für Kontaktwinkel <90° auch für diesen Mechanismus der Verdampfung eine Zeitabhängigkeit formuliert werden, wonach das Volumen annähernd linear mit der Zeit abnimmt.[53]

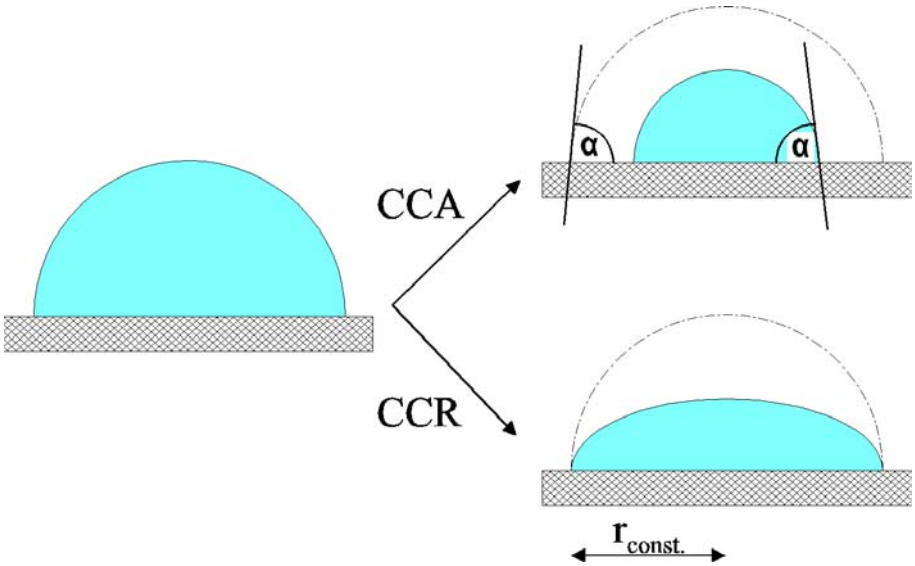


Abbildung 3.3: Die Verdampfungsmechanismen Constant Contact Angle und Constant Contact Radius im Vergleich

3.3.2 Anisotropie der Verdampfung/Kondensation

Unabhängig von dem zu Grunde liegenden Verdampfungsmechanismus eines Tropfens (siehe Kapitel 3.3.1) ist die Verdampfungsrate zusätzlich ortsabhängig. Dieses Phänomen lässt sich am besten an Hand zweier Beispiele erklären: der Verdampfung nahe am Substrat und der Verdampfung im höchsten Punkt des Tropfens.

Verdampft Flüssigkeit vom höchsten Punkt des Tropfens, steht den aus der Grenzschicht diffundierenden Molekülen bei gedachtem Öffnungswinkel α dazu das Oberflächensegment A_1 zur Verfügung. Ausgehend von einer Ausbreitungsrichtung der Gasmoleküle orthogonal zur Flüssigkeitsoberfläche steht den verlassenden Molekülen dabei ein limitierter Gasraum zur Verfügung, in welchem sich sämtliche aus diesem Tropfensegment diffundierenden Moleküle zunächst aufhalten. Verdampft Flüssigkeit bei gleichem gedachten Öffnungswinkel α von einem Punkt nahe der Substratoberfläche, herrscht dort eine andere Krümmung der Tropfenoberfläche als am höchsten Punkt des Tropfens, wodurch eine unterschiedliche Segmentoberfläche A_2 resultiert. Begründet durch

die Krümmung werden verdampfende Moleküle mit orthogonaler Flugbahn zur Grenzfläche im Gasraum zu A_2 schnell voneinander separiert. Im Vergleich bleiben Moleküle im Gasraum unmittelbar bei A_1, bei ebenfalls orthogonaler Ausbreitungsrichtung zur Tropfenoberfläche, länger nahe beieinander. Dadurch ist die sterische Abstoßung zwischen Molekülen, die die Oberfläche A_2 verlassen, wesentlich kleiner als bei einer Verdampfung durch das Oberflächensegment A_1. In der Folge ist die Verdampfungsrate von Molekülen nahe der Substratoberfläche und mit einer Flugbahn parallel zum Substrat wesentlich schneller als von allen anderen Punkten des Tropfens.[54]

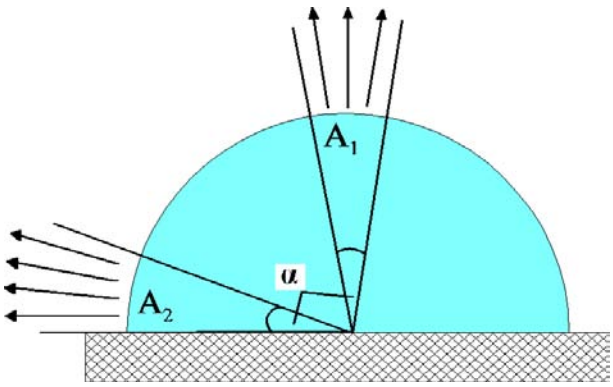


Abbildung 3.4: Ausbreitungsrichtungen der Gasmoleküle bei der Verdampfung aus dem Tropfenrand und dem Tropfenzentrum eines ruhenden Tropfens

3.4 Ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeiten werden allgemein Salze bezeichnet, deren Schmelztemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt. Die Salze bestehen aus sehr großen organischen Kationen wie quarternäre Amonium-, Imidazolium- oder Pyridiniumionen, kombiniert mit kleineren, eher symmetrischen Anionen wie Iodid, Tetrachloraluminium, Hexafluorophosphat oder anderen. Durch die Möglichkeit der Modifikation einzelner Ionen und die beliebige Kombination verschiedener Anion-Kation-Paare konnte bis jetzt eine extrem große Anzahl verschiedener ionischer Flüssigkeiten hergestellt werden. Die meisten ionischen Flüssigkeiten besitzen eine sehr hohe thermische Stabilität und eine vergleichsweise hohe Viskosität.[55]

Für Synthesen sind ionische Flüssigkeiten interessant, da sie häufig nicht mischbar mit einer Vielzahl anderer Lösungsmittel sind, gleichzeitig aber organische wie anorganische Stoffe oftmals sehr gut zu lösen vermögen. So bieten sie die Möglichkeit eine sonst unübliche Kombination von Edukten in der gleichen Phase, in einem hoch polaren aber

nicht koordinierendem Umfeld gelöst zu haben.[23]

In der vorliegenden Arbeit wurden Tropfen von ionischen Flüssigkeiten als Mikroreaktoren eingesetzt. Durch den nicht messbaren Dampfdruck einer ionischen Flüssigkeit ist diese auch in Form kleinster Tropfen über lange Zeit stabil.

3.5 Nanoplotter

Das verwendete Nano-Plotter® 2.0 System der Firma „Gesellschaft für Silizium-Mikrosysteme mbH“ ist ein so genanntes „Drop-on-Demand Inkjet System“. Das System bietet also die Möglichkeit Tropfen variabler Größen an vorher bestimmten Positionen eines Substrates zu platzieren. Das Druckverfahren basiert auf dem des Tintendrucks und arbeitet mit computergesteuerten piezoelektrisch aktivierten Mikropipetten.[19] Die Bezeichnungen „Nanoplotter“, „Inkjet Device“ oder „Drop-on-Demand System“ werden daher in der Literatur häufig synonym verwendet. Das verwendete Gerät ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

Für das Aufbringen der Tropfen auf die Oberfläche stehen sogenannte „Nanotip“- und „Picotip“-Pipetten zur Verfügung, welche Tropfen mit Volumen von 0,4 nL beziehungsweise 0,1 nL produzieren, bei einer Abweichung von lediglich 2%.[19]. Eine verwendete Pipette ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

Die Steuerung der xyz-Positionierung geschieht dabei ebenso wie sämtliche Programmierungen von Punktmustern oder die Koordination von Waschyzklen über die mitgelieferte Software „NPC16“ und ihrer eigenen, auf Pascal basierenden, Programmiersprache. Auch mittels einer Benutzeroberfläche können beliebig komplizierte Punktmuster, Pipettierzyklen und lange Arbeitsabläufe automatisiert werden. Für die Arbeit mit dem System stehen verschiedene zusätzliche Systeme bereit:

- Ein Fluidsystem, bestehend aus Vorratsbehältern, Druckausgleichssystemen und Pumpe, welches ein Befüllen, Reinigen oder Entleeren der Pipetten ermöglicht
- Eine Waschstation, in welcher die empfindlichen Mikropipetten vor, nach und bei Bedarf zwischen den Zyklen ausgiebig von innen und außen mit der Systemflüssigkeit (milli-Q Wasser) gespült werden können, und ein saugfähiges Vlies zur Trocknung der Pipettenspitze
- Eine temperierbare Mikrotiterplatte, aus welcher die zu plottende Lösung in die Pipetten aufgenommen wird
- Eine temperierbare Ablagefläche für die Substrate, auf welche die Flüssigkeit auf-

gebracht werden soll

- Eine Stroboskopeinheit mit Kamera: Aus der kontinuierlichen Dispension der Pipette wird hierbei mittels Stroboskopbeleuchtung der Kamera ein Standbild erzeugt. Mit dessen Hilfe können die Dispensierparameter Spannung U, Frequenz F und Pulsbreite P des Piezoaktuators optimiert werden. Diese Parameter müssen den jeweiligen physikalischen Eigenschaften der zu druckenden Lösung angepasst werden, um eine optimale Tropfenform und -flugbahn mit möglichst wenigen Satellitentropfen zu erhalten (siehe Abbildung 3.7).

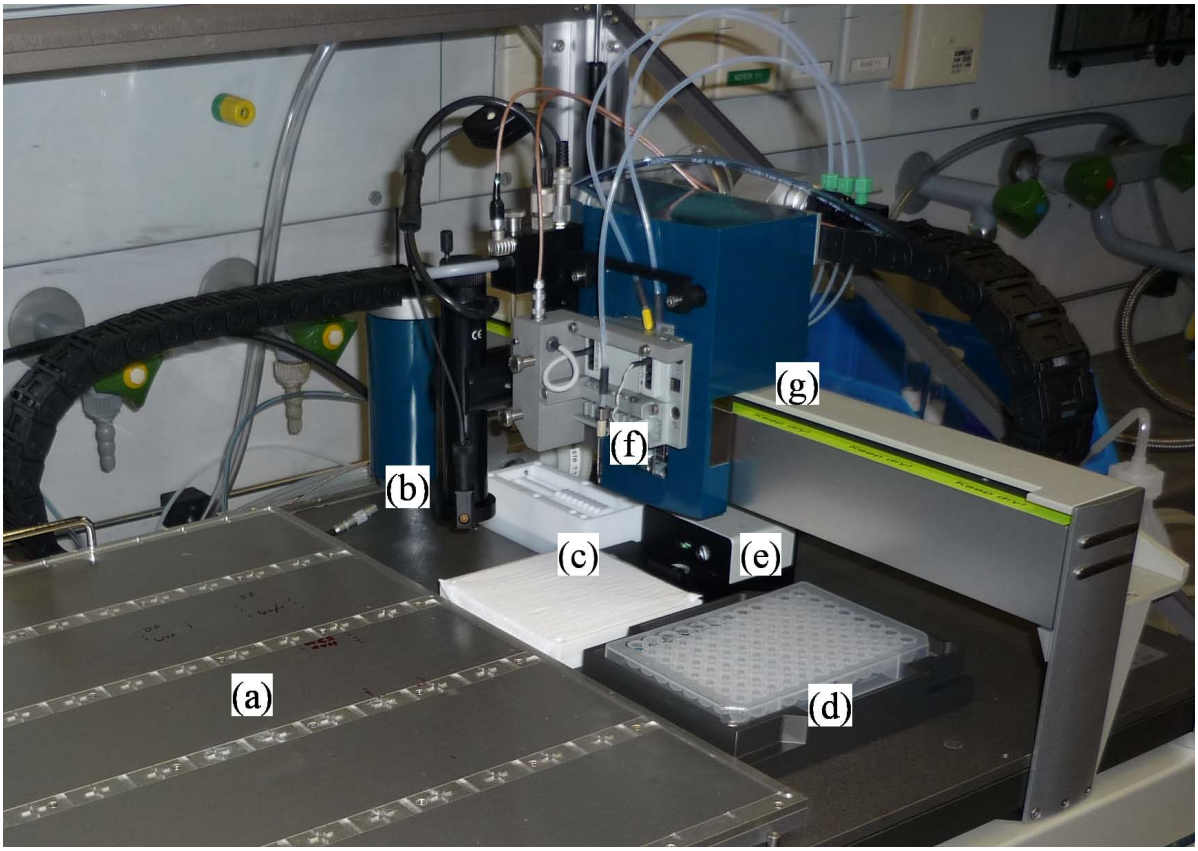


Abbildung 3.5: Verwendeter Nanoplotter mit:
(a) Ablagefläche für Substrate
(b) Videomikroskop
(c) Waschstation und Vlies
(d) Mikrotiterplatte zum Bereitstellen der zu druckenden Lösung
(e) Stroboskopkamera
(f) Mikropipette
(g) x-y-z Positionierungsarm

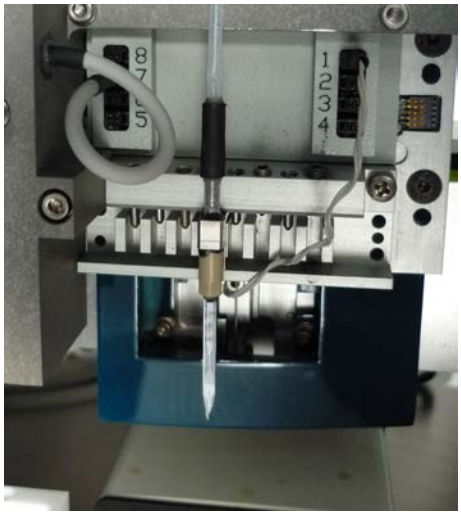


Abbildung 3.6: Nano-Tip® Mikropipette in Pipetierkopf

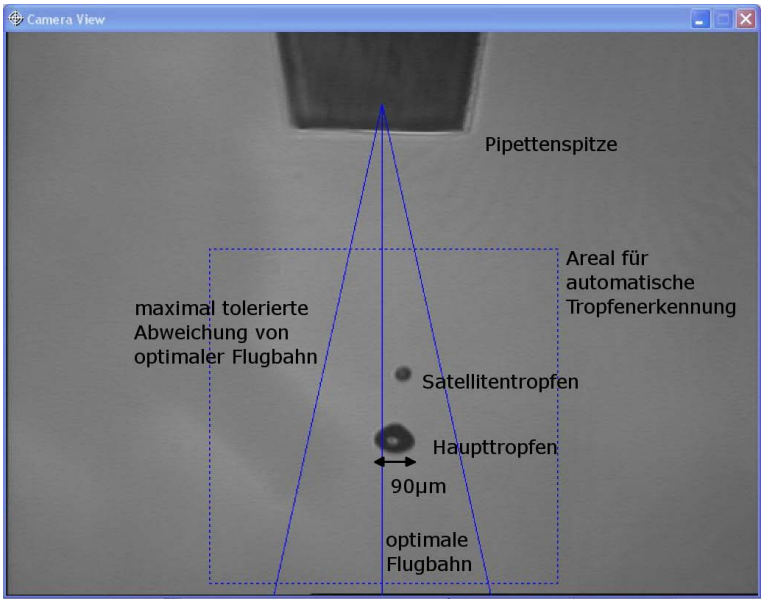


Abbildung 3.7: Stroboskoptest zur Überprüfung der Tropfenform

Um optimale Druckergebnisse mit diesem System erzielen zu können muss die zu plottende Lösung jedoch unbedingt einige Eigenschaften aufweisen, was die Einsatzfähigkeit des Systems einschränken kann:

- Die zu plottende Lösung darf keinerlei ungelöste Rückstände enthalten
- Die zu plottende Lösung muss eine Viskosität ähnlich der von Wasser aufweisen. Ist diese wesentlich höher, genügt der vom Piezoaktuator aufgebrachte Druck nicht, um die Lösung aus der Pipette auszustoßen.

3.6 Ellipsometrie

Die „Ellipsometrie“ ist eine optische, zerstörungsfreie Untersuchungsmethode, die seit den 1980er Jahren standardmäßig in der Halbleiterindustrie dazu verwendet wird, dünne Schichten zu untersuchen. Die Ellipsometrie macht sich hierbei die Interaktion einer Oberfläche mit polarisiertem Licht zu nutze, was sich vor allem in einer Änderung des Polarisationszustandes bemerkbar macht.[56,57] Mit Hilfe neuerer Entwicklungen können damit nicht nur die Filmdicke, die Rauigkeit oder der Brechungsindex der interessierenden Schicht untersucht werden, sondern auch Werte wie die Kristallinität berechnet oder mittels abbildenden Verfahren Brechungsindex-sensitive Bilder ausgegeben werden.[58]

Allgemein besteht Licht als elektromagnetische Welle aus einem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ und einem magnetischen Feldvektor $\vec{M}$. Beide oszillieren mit gleicher Frequenz und Amplitude orthogonal zueinander und zu der Ausbreitungsrichtung der Welle im Raum. Zur vollständigen Beschreibung der Welle genügen daher Aussagen über einen der Vektoren. Da der elektrische Anteil $\vec{E}$ die ausgeprägtere Wechselwirkung mit der Materie aufweist, wird meist dieser zur Beschreibung der Welle sowie deren Polarisation verwendet.

Der elektrische Feldstärkevektor $\vec{E}$ kann wiederum in einen zur Referenzoberfläche parallelen Anteil $\vec{E}_p$ sowie senkrechten Anteil $\vec{E}_s$ aufgespalten werden. Beide Teilwellen können ebenfalls eine Phasenverschiebung $\Delta\xi$ aufweisen (siehe Abbildung 3.8).

Hierbei können verschiedene Grenzfälle unterschieden werden: Ist die Phasenverschiebung $\Delta\xi = 0°$ und oszilliert $\vec{E}$ lediglich parallel zur Ausbreitungsrichtung, so spricht man von linear polarisiertem Licht. Beträgt die Phasenverschiebung $\Delta\xi = 90°$ und die Teilvektoren $\vec{E}_p$ und $\vec{E}_s$ oszillieren mit gleichen Amplituden, so resultiert zirkular polarisiertes Licht. Treffen beide Spezialfälle nicht zu, so spricht man ganz allgemein von elliptisch polarisiertem Licht, worauf sich der Name der Untersuchungsmethode begründet.

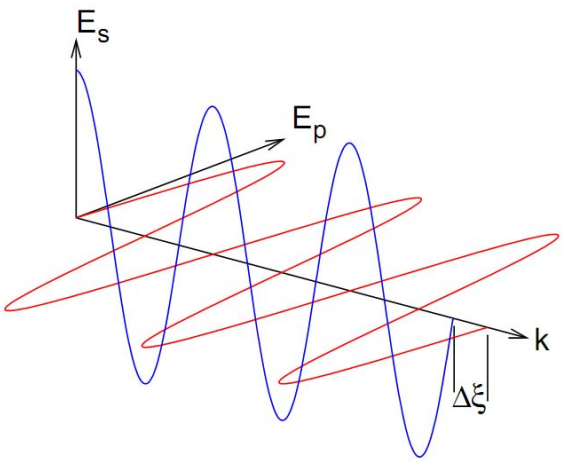


Abbildung 3.8: Verdeutlichung der Aufspaltung des elektrischen Feldvektors $\vec{E}$ in parallelen und senkrechten Anteil[59]

Interagiert ein eintreffender, polarisierter Lichtstrahl E^i nun mit einer transparenten Schicht auf einem reflektierenden Substrat, wird sich abhängig von der Filmdicke und dessen Brechungsindex, aber auch von der verwendeten Wellenlänge sowie dem Einfallswinkel, der Polarisationszustand des Lichtes ändern. Der reflektierte Strahl E^r besitzt demnach eine unterschiedliche Phasenverschiebung $\Delta\xi$ und ein anderes Amplitudenverhältnis $\vec{E}_p/\vec{E}_s$ als der eintreffende Strahl.

Die erhaltenen Messgrößen sind somit:

- die Änderung der Amplitudenverhältnisse $\vec{E}_p/\vec{E}_s$ zwischen eintreffendem Strahl E^i und reflektiertem Strahl E^r, ausgedrückt durch das Verhältnis der totalen Reflexionskoeffizienten R_p, R_s und den ersten ellipsometrischen Winkel Ψ.
- die Änderung des Phasenunterschiedes $\Delta\xi$ der Teilwellen zwischen eintreffendem Strahl E^i und reflektiertem Strahl E^r, ausgedrückt durch den zweiten ellipsometrischen Winkel Δ.

Mathematisch ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Werten:

$$tan\,(\Psi) = \frac{\left|E_p^r\right| \cdot \left|E_p^i\right|}{\left|E_s^r\right| \cdot \left|E_s^i\right|} = \frac{|R_p|}{|R_s|} \tag{3.3}$$

$$\Delta = \left(\xi_p^r - \xi_s^r\right) - \left(\xi_p^i - \xi_s^i\right) \tag{3.4}$$

Dies führt zusammengefasst zu der Fundamentalgleichung der Ellipsometrie:

$$tan\,(\Psi)\,e^{(i\Delta)} = \frac{R_p}{R_s} \tag{3.5}$$

Für das vorliegende Projekt wurde ein *Polarizer-Compensator-Sample-Analyser-Null-Ellipsometer* verwendet. Diese Bauart stellt den meist verbreitetsten Typ von Ellipsometern dar und ist nach der Reihenfolge der optischen Bauteile im Strahlengang (siehe Abbildung 3.9) benannt.

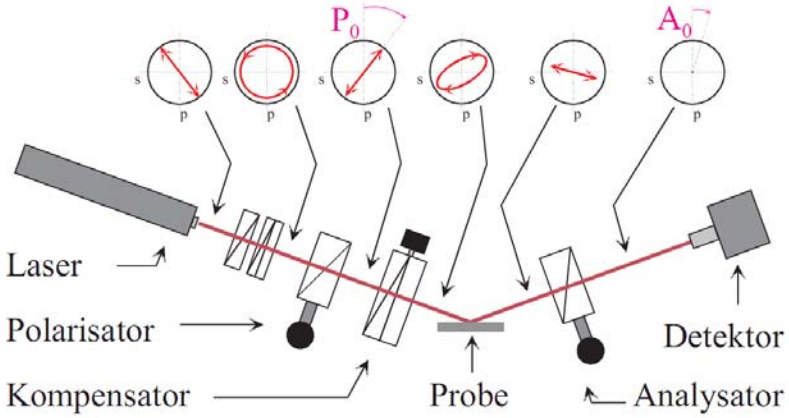


Abbildung 3.9: Aufbau eines PCSA-Null-Ellipsometers[59]

Linear polarisiertes Licht einer Lichtquelle (im verwendeten Gerät ein Laser mit $\lambda = 532\,\text{nm}$ oder eine Xenonlampe mit $403\,\text{nm} \leq \lambda \leq 1000\,\text{nm}$) wird im Polarisator zirkular polarisiert. Dieses Licht trifft auf die Oberfläche und fällt durch den Analysator auf den Detektor. Der Analysator wird hierbei so gedreht, dass kein Licht mehr auf den Detektor fällt (daher „Null-Ellipsometer“). Diese Auslöschung des Lichtstrahls ist bei genau zwei Einstellungen erfüllt, bei welchen die Drehwinkel von Polarisator und Analysator quasi „entgegengesetzt“ beziehungsweise „vertauscht“ stehen. Durch den zusätzlichen Einsatz eines Kompensators, dessen Winkel fest auf $\pm 45°$ eingestellt ist, erweitern sich hierbei die Möglichkeiten auf insgesamt vier Winkelpaare, die zur Auslöschung des reflektierten Strahles führen. Durch die Messung all dieser vier Winkelpaare, man spricht hier von der sogenannten „4-Zonen-Messung“, können die Winkelmessfehler minimiert werden.

Wird, wie im verwendeten Gerät, eine flächensensitive CCD-Kamera anstelle eines einfachen Detektors verwendet, können so Brechungsindexunterschiede auf der Oberfläche unverzüglich sichtbar gemacht und ausgewertet werden. Ebenfalls können auch bestimmte Bereiche im Fokus mittels der sogenannten „Region of Interest“ (=ROI) ausgewählt werden, innerhalb welcher über die betreffenden Pixel der CCD-Kamera gemittelt wird.

Allerdings ist die Ellipsometrie eine indirekte Messmethode, das heißt den gemessenen ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ muss ein Modell aus Schichten mit zugehörigen Brechungsindizes zugrunde gelegt werden, um absolute Schichtdicken zu erhalten. Das Modell muss dem vermessenen System bezüglich Schichtdicken und Brechungsindizes möglichst exakt entsprechen. In Abschnitt 4.2 wird das in diesem Projekt verwendete Modell dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die abbildende Ellipsometrie verwendet um, mittels den Unterschieden der Brechungsindizes, mit Polymer belegte Bereiche der Substrate sichtbar zu machen. Durch die Vergrößerungsoptik und das Auswählen der entsprechenden Bereiche des Detektors konnte so die Schichtdicke der funktionalisierten Bereiche bestimmt werden.

4 Experimentelles

4.1 Materialien

- 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat ([Bmim][PF_6], Strukturformel siehe Abbildung 4.4, Sigma-Aldrich, $\geq$ 97,0%) und N,N-Dimethylformamid (DMF, Sigma-Aldrich, $\geq$ 99,8%) wurden eingesetzt wie erhalten.
- Kupfer(I)bromid (Sigma-Aldrich, $\geq$ 99,0%) wurde durch heißes Abfiltrieren aus einer siedenden Mischung aus Milli-Q Wasser/Essigsäure (1:1vol%) gereinigt. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen, anschließend für 24 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet.
- N, N', N', N'', N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA, siehe Abbildung 4.5) wurde vor Verwendung bei vermindertem Druck destillativ gereinigt und unter Argon bei 4 °C gelagert.
- Methylmethacrylat (MMA, Acros Organics, $\geq$ 99,0%) und Ethylmethacrylat (EMA, Acros Organics, $\geq$ 99,0%) wurden vor Verwendung zum Entfernen des Inhibitors über eine Säule von Aluminiumoxid gegeben, anschließend unter vermindertem Druck destilliert und unter Argon bei −17 °C gelagert.
- Der ATRP-Starter 3-[(2-Bromisobutyryl)propyl]-dimethylchlorsilan (siehe Abbildung 4.3) wurde nach Vorschrift[60] synthetisiert (Edukte ohne weitere Reinigung eingesetzt), unter vermindertem Druck destillativ gereinigt und unter Argon im Exsikkator über Silica Gel gelagert.
- Triethylamin (NEt_3) wurde vor Verwendung bei vermindertem Druck destillativ gereinigt und unter Argon gelagert.
- Extra trockenes Toluol (Acros Organics, $\geq$ 99,8%) wurde wie erhalten verwendet.
- Silizium Wafer wurden bezogen von Si-Mat, Kaufering, Deutschland.
- Verwendetes Milli-Q® Wasser: 18,2 MΩ bei 25 °C, TOC<10ppb nach Reinigung durch Millipore® Filteranlage.
- sofern nicht anders erwähnt: sämtliche anderen Chemikalien und Lösungsmittel wurden mindestens in HPLC-Reinheit kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4.2 Verwendete Geräte

Nanoplotter

- Hersteller: Gesellschaft für Silizium-Mikrosysteme mbH (GeSIM), Grosserkmannsdorf, Deutschland
- Typenbezeichnung: Nano-Plotter® NP 2.0
- Dispensierfläche: 302 × 410 mm (b×t)
- Wiederholungsgenauigkeit: Positionierung ±10 µm; Tropfenvolumen ±2%
- Positionierungsgeschwindigkeit: $0 - 50\ \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$
- Mikropipette: Piezoelektrische Nano-Tip®, Tropfenvolumen ∼ 400 pL
- Steuersoftware: NPC16 V.2.14 und SpotFrontEnd V. 1.5

Ellipsometer

- Hersteller: Nanofilm Technologies GmbH, Göttingen, Deutschland
- Typenbezeichnung: Imaging Spectroscopic Ellipsometer EP^3
- Lichtquelle: Messungen auf Silizium-Substraten: Festkörperlaser ($\lambda = 532$ nm); Messungen auf Mikrocantilevern: Xenonlampe ($\lambda = 403 - 1000 \pm 6 - 12$ nm) genutzt bei $\lambda = 403{,}5$ nm
- Detektor: CCD-Kamera, 768 × 572pixel
- Objektive:
  - 10× Nikon WD20.3, NA 0.21
  - 20× CF Plan EPI SLWD, NA 0.35
  - 50× CF Plan EPI SLWD, NA 0.45
- Lichteinfallswinkel (Angle of Incident, AOI): 60°
- Steuersoftware: EP3View V. 2.33
- Modell: Substrat aus dotiertem Silizium (Brechungsindex $n = 4{,}1132$), SiO_2-Schicht ($n = 1{,}4603$), Monolage des ATRP-Initiators ($n = 1{,}46$), PMMA-Bürsten ($n = 1{,}49$) beziehungsweise PEMA-Bürsten ($n = 1{,}485$).[36,61] Brechungsindizes resultieren aus Messungen der flüssigen Phasen und amorphen Polymerphasen. Daher Annahme eines Fehlers von ±1 nm aufgrund Differenzen der Brechungsindizes zwischen flüssiger und fester Phase und amorpher und Bürstenform im Fall der Polymere.

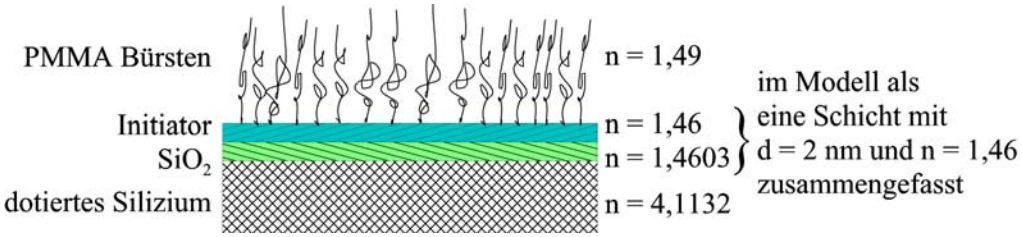


Abbildung 4.1: Schichtmodell zur Ellipsometrieauswertung für das verwendete System bestehend aus dotiertem Silizium (n = 4,1132), SiO_2 (n = 1,4603), ATRP-Initiator (n = 1,46) und PMMA-Bürsten (n = 1,49)

Dunkelfeldstereomikroskop

- Hersteller: Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland
- Typenbezeichnung: Leica S6 D
- Beleuchtung: Leica LED Ringlicht
- CCD-Kamera, 1600 × 1200pixel, Hersteller: The Imaging Source Europe GmbH; Bremen, Deutschland
- Software: WinTV2k V. 4.12.24054 und ImageJ V. 1.43u

Konfokalmikroskop

- Hersteller: NanoFocus AG, Oberhausen, Deutschland
- Typenbezeichnung: µSurf Weißlicht Konfokal-Profilometer

Kontaktwinkelmessung

- Hersteller: KRÜSS GmbH, Hamburg, Deutschland
- Typenbezeichnung: Tropfenkonturanalyse-System DSA10 Mk2
- integriertes Zoom-Objektiv und Videosystem
- Messkonditionen: Raumtemperatur und Luftatmosphäre

Rasterkraftmikroskopie

- Hersteller: Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland
- Typenbezeichnung: Dimension 3100 CL und Dimension 3100
- Cantilever: Olympus OMCL-AC160TS-W2, non-contact mode

Elektronenmikroskopie

- Hersteller: FEI, Hillsboro, USA
- Typenbezeichnung: FEI Nova 600 Nanolab Focused Ion Beam Dualbeam

Microcantilever zur Funktionalisierung

- Hersteller: Micromotive GmbH, Mainz, Deutschland
- Typenbezeichnung: Octosensis Mikrocantilever
- Maße: siehe Schema Abbildung 4.2

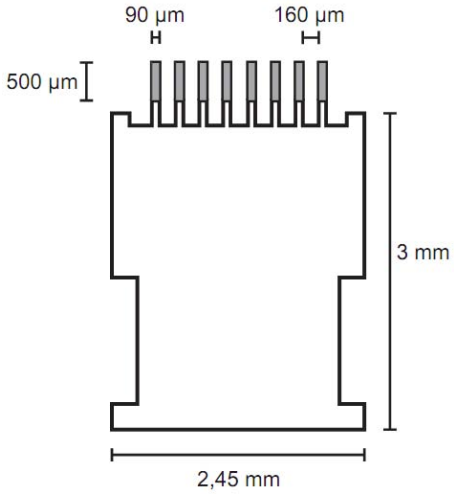


Abbildung 4.2: Schematische Zeichnung der verwendeten Mikrocantileverarrays[62]

4.3 Reinigung der Siliziumsubstrate

Aus einseitig polierten Siliziumwafern wurden 2,4 × 2,4 cm große Substrate geschnitten und nach einer Variation des „RCA-Cleaning“ gereinigt.[63] Hierzu wurden die Substrate 10 min im Ultraschallbad in Dichlormethan und anschließend 30 min in einer Lösung von 100 ml MilliQ-Wasser, 8 ml $NH_{3\,(aq)}$ (25%*ig*) und 8 ml $H_2O_{2\,(aq)}$ (35%*ig*) bei 80 °C gehalten. Anschließend wurden die Substrate mit Milli-Q Wasser abgespült, im N_2 Strom gewissenhaft getrocknet und unverzüglich weiterverwendet.

4.4 Immobilisierung des ATRP-Starters

Die zuvor gereinigten Substrate wurden unter Schutzgasatmosphäre in eine Lösung aus 25 ml trockenem Toluol, 0,4 ml Triethylamin und 0,2 ml 3-[(2-Bromisobutyryl)propyl]-dimethylchlorsilan gegeben und bei Raumtemperatur circa 20 h reagieren lassen. Anschließend wurden die Substrate für 6 h mit Dichlormethan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, getrocknet und bis zur Weiterverwendung staubfrei gelagert.

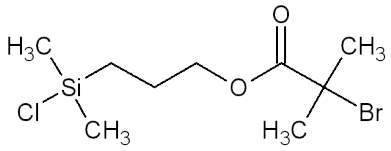


Abbildung 4.3: $3-[(2-\text{Bromisobutyryl})\text{propyl}]-\text{dimethylchlorsilan}$

4.5 Herstellung und Druck der Katalysatorlösungen

Für die zu plottende Katalysatorlösung werden 0,5 ml 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat ([Bmim][PF_6], siehe Abbildung 4.4), 0,5 ml N,N-Dimethylformamid (DMF), 8 mg ($\widehat{=}$ 5,58 $\cdot$ 10^{-5} mol) Kupfer(I)bromid und 12 µL ($\widehat{=}$ 10 mg $\widehat{=}$ 5,73 $\cdot$ 10^{-5} mol) N, N', N', N'', N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA, siehe Abbildung 4.5) bei Raumtemperatur zur Bildung des Kupferkomplexes 30 min rühren lassen. Die Katalysatorlösung wird unverzüglich verwendet. Ausgehend von der Annahme des kompletten Verdampfens des DMF im Anschluss an das Drucken der Lösung (siehe Kapitel 3.3.1) entspricht dies einer Konzentration des katalytisch aktiven Kupferkomplexes in [Bmim][PF_6] von 0,11 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Die Katalysatorlösung wird durch den Nanoplotter mit den Systemparametern U = 80 V, P = 50 µs, F = 100 Hz auf die Substrate aufgebracht. Die verwendeten Punktmuster variieren je nach Fragestellung, ein exemplarisches Punktmuster siehe Abbildung 4.6. Die auf das Substrat aufgebrachten Mikroreaktoren weisen einen Kontaktwinkel von circa 18° auf (siehe Abbildung 4.7).

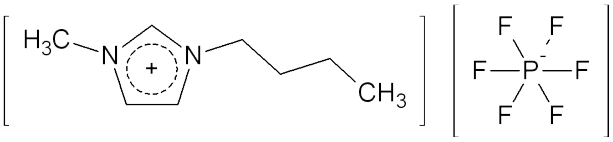


Abbildung 4.4: 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat ([Bmim][PF_6])

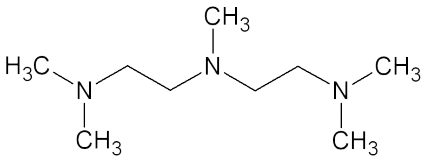


Abbildung 4.5: N, N', N', N'', N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)

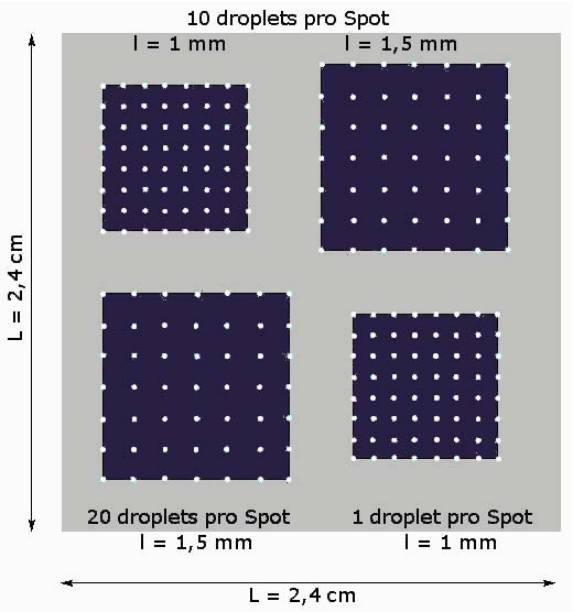


Abbildung 4.6: Beispiel eines Musters auf ein Substrat aufgebrachter Mikroreaktoren: Bestehend aus zwei 7×7 und zwei 8×8 Flächen, l ist der mittels Nanoplotter festgesetzte Abstand zwischen zwei Punkten

Abbildung 4.7: Aufnahme zur Auswertung des Kontaktwinkels der ionischen Flüssigkeit auf einem funktionalisierten Silizium-Substrat

4.6 Durchführung der Polymerisation

Auf dem Boden des Exsikkators wird eine Glasschale mit circa 5 ml MMA platziert, die Siliziumsubstrate mit darauf aufgebrachten Mikroreaktoren werden auf der Porzelanexsikkatorplatte über dem Monomer platziert. Der Exsikkator wird dicht verschlossen und mittels einer Membranpumpe circa 30 s evakuiert. Unter Beibehaltung des Unterdrucks wird der Exsikkator verschlossen und in einen vorgeheizten Wärmeschrank transferiert. Nach Ende der Reaktionszeit wird der Exsikkator aus dem Wärmeschrank entnommen, mit Sauerstoffatmosphäre belüftet und die Substrate 6 h mit DCM extrahiert.

5 Ergebnisse

5.1 Optimierung der Polymerisationsbedingungen

Das erste Ziel des vorliegenden Projektes war die reproduzierbare Polymersynthese. Dazu mussten zunächst die Syntheseparamter des Systems wie Temperatur und Polymerisationsdauer angepasst werden. Da sich Erfahrungswerte für Polymerisationen in diesem System auf rein flüssige Systeme beziehen[21] mussten zunächst die Syntheseparameter für das Flüssig-Gasförmige System festgelegt werden.

5.1.1 Eignung des Systems für die Applikation mit dem Nanoplotter

Wie schon in Kapitel 3.5 beschrieben, stellt das verwendete Nano-Plotter-System Bedingungen an die zu druckende Lösung. Damit diese mit dem Nano-Plotter aufgebracht werden kann, muss die Lösung einphasig sein, keinerlei ungelöste Rückstände aufweisen, eine Viskosität nahe der von Wasser, sowie einen Siedepunkt von über 100 °C besitzen. Nett et al. beschreiben ein solches System, bestehend aus [Bmim][PF_6], DMF als hochsiedendem Kosolvenz zur Erniedrigung der Viskosität sowie dem Polymerisationskatalysator in Form eines CuBr/PMDETA-Komplexes.[21] Diese Lösung erlaubt die Herstellung beliebiger Punktmuster mit den Pipettierparametern des Nano-Plotters von $U = 80\,\mathrm{V}$, $P = 50\,\mu\mathrm{s}$, $F = 100\,\mathrm{Hz}$ (siehe Abbildung 5.1).

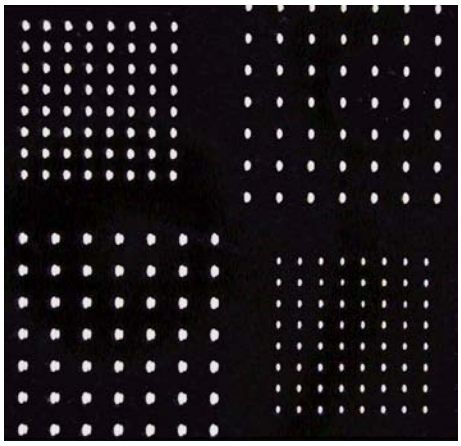


Abbildung 5.1: Siliziumsubstrat mit darauf gedruckten Mikroreaktoren

Der hier verwendete Druckvorgang kann nur durch sehr hohen apparativen Aufwand unter Schutzgasatmosphäre stattfinden. Da Sauerstoff von einer lebenden Polymerisation in Lösung jedoch unbedingt fernzuhalten ist, wurde analysiert, ob Sauerstoffkontakt für

Polymerisationen in Mikroreaktoren ebenfalls vollständig vermieden werden muss. Dies ist aus folgenden Gründen nicht der Fall:

1. Die Löslichkeit von Sauerstoff in [Bmim][PF_6] ist sehr gering.[64] Da die Löslichkeiten von Gasen in ionischen Flüssigkeiten vor allem in Bezug auf Atmosphärenchemie untersucht wurden, beziehen sich die meisten Vergleichswerte auf Atmosphärengase. So löst sich zum Beispiel Wasserdampf bei Raumtemperatur um den Faktor 20 000 besser in der ionischen Flüssigkeit, als Sauerstoff. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf 50 °C verfünffacht sich das Lösungsvermögen von Sauerstoff in [Bmim][PF_6].[64] Zu dem Zeitpunkt, zu welchem das System diesen Temperaturen ausgesetzt wurde, war allerdings schon jeglicher Sauerstoff aus dem System entfernt. Die entsprechenden Henry-Konstanten, welche als Maß der Gaslöslichkeit in einer Flüssigkeit fungieren können, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Daraus folgt, dass trotz Sauerstoffkontakt von einigen Minuten bei Raumtemperatur die Löslichkeit des Sauerstoffs in der ionischen Flüssigkeit so gering ist, dass die eindiffundierende Menge nicht ausreicht sämtlichen Katalysator zu oxidieren und die Reaktion damit unmöglich zu machen.

	10 °C	25 °C	50 °C
H_2O	$0{,}09 \pm 0{,}02$	$0{,}17 \pm 0{,}02$	$0{,}45 \pm 0{,}05$
CO_2	$38{,}7 \pm 0{,}4$	$53{,}4 \pm 0{,}3$	$81{,}3 \pm 0{,}5$
O_2	23.000 ± 15.000	8.000 ± 5.400	1550 ± 170
N_2	> 20.000	> 20.000	> 20.000

Tabelle 5.1: Henry-Konstanten ausgewählter Gase in [Bmim][PF_6] bei verschiedenen Temperaturen in bar[64]

2. Speziell aufgrund ihrer hohen Viskosität sind Redoxreaktionen in ionischen Flüssigkeiten gegenüber der gleichen Reaktion zum Beispiel in Wasser um den Faktor 100 langsamer.[65] Durch die Minimierung der Kontaktzeit der Lösung mit Sauerstoff ist daher die Zeitspanne für die Oxidation des katalytisch aktiven Kupfer(I)-Komplexes zu gering, um die Polymerisation dadurch zu unterbinden.
3. Im Vergleich zu Polymerisationen in Lösung wurde im vorliegenden Projekt mit einer sehr hohen Konzentration des Katalysators gearbeitet. Nach den gängigen Publikationen werden Initiator und Katalysator für die ATRP in equimolarem Verhältnis eingesetzt.[43] Um ein Verhältnis von Initiator zu Katalysator für das vorliegende System angeben zu können, muss die Menge der von einem Mikroreak-

tor bedeckten Initiatormoleküle im Verhältnis zu der im Reaktor gelösten Anzahl Katalysatormoleküle berechnet werden. Ausgehend von einem Tropfen mit dem Durchmesser von $d = 200\,\mu m$ folgt eine belegte Fläche von $A = 3{,}14 \cdot 10^{10}\,nm^2$. Unter Annahme des Platzbedarfs dicht gepackter Silane in einer Monolage von $A_{Si} = 0{,}59\,nm^2$ pro Molekül[66] resultieren damit $n_1 = 5{,}32 \cdot 10^{10}$ Initiatormoleküle unter einem Mikroreaktor, entsprechend $n_1 = 8{,}84 \cdot 10^{-14}$ mol. Mit der Katalysatorkonzentration von $c = 0{,}11\,\frac{mol}{L}$ in der ionischen Flüssigkeit (siehe Kapitel 4.5) bei einem Tropfenvolumen von $V = 0{,}4\,nL$ (siehe Kapitel 3.5) befinden sich $n_2 = 2{,}2 \cdot 10^{-11}$ mol des Katalysatorkomplexes im betreffenden Mikroreaktor. Daraus ergibt sich ein fast 250facher Überschuss an Katalysator. Daher existiert im vorliegenden System ein genügend hoher Überschuss des Katalysators, um die Polymerisation zu ermöglichen, selbst bei partieller Oxidation des Katalysators durch in die Mikroreaktoren eindiffundierten Luftsauerstoff.

Dennoch wurde versucht das System weiterzuentwickeln, um eine Sauerstofftoleranz auch bei geringerem Katalysatoreinsatz zu ermöglichen. Dazu wurden von Matyjaszewski verschiedene Techniken entwickelt, die alle auf der gleichzeitigen Anwesenheit eines Reduktionsmittels in der Reaktionslösung beruhen.[46,67,68] Dieses kann entweder der Generierung der aktiven Katalysatorspezies dienen oder die Regeneration der aktiven Katalysatorspezies nach deren Oxidation durch Sauerstoffkontakt bewirken (siehe auch Kapitel 3.2). Als Reduktionsmittel werden dazu vor allem eingesetzt:[69]

- milde organische Reduktionsmittel, vor allem Natriumascorbat,[67]
- Metallsalze wie Zinn(II)-2-ethylhexanoat,[68]
- metallische Form des eingesetzten Katalysatorsalzes, hier Cu^0-Pulver.[46]

Sämtliche dieser Möglichkeiten wurden getestet, wobei verschiedene Probleme zum Tragen kamen:

In den meisten Fällen wurden aus den Reagenzien keine homogene Mischung erhalten. Außer der verwendeten Kombination von ionischer Flüssigkeit [Bmim][PF_6] und DMF wurden weitere Lösungen ausgetestet. Insbesondere aus [Bmim][BF_4] und den möglichen Kosolventen Wasser, Acetonitril, Methanol, Aceton, DMF und Toluol wurde versucht eine druckbare Lösung herzustellen. Zudem wurden die Kombinationen aus [Bmim][PF_6] und den erwähnten Kosolventen hergestellt. Neben der letztendlich genutzten Mischung ergab lediglich die Kombination aus [Bmim][BF_4] mit Wasser eine einphasige Lösung, welche sich bei Zugabe von Natriumascorbat jedoch wieder in zwei Phasen trennte. Keine der anderen Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit Kosolventen ergab eine

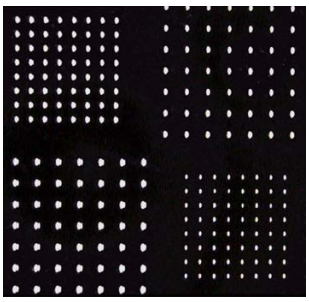
druckbare, einphasige Lösung.

Da das Zinnsalz ebenfalls eine ionische Flüssigkeit darstellt, wurde versucht Lösungen aus dem Reduktionsmittel mit einem Kosolvenz zu produzieren. Von den oben erwähnten Kosolventen ergab lediglich die Mischung aus Zinn(II)-2-ethylhexanoat mit Methanol ein homogenes Gemisch. Aufgrund des zu geringen Siedepunktes von Methanol konnte diese Lösung jedoch nicht mit dem Nanoplottersystem auf das Substrat aufgebracht werden. Das gleiche Problem ergab sich bei Lösungen des Zinnsalzes in Ethanol oder Isopropanol. Eine Lösung des Reduktionsmittels in 1,4-Dioxan konnte auf Grund des hohen Siedepunktes des Kosolvenz von 101,5 °C[70] zwar problemlos mit Hilfe des Nanoplotters aufgebracht werden, allerdings ist der katalytische Kupferkomplex in dieser Mischung nicht löslich.

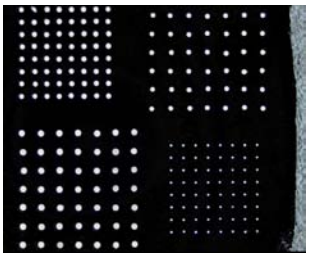
Für sämtliche Polymerisationen wurde daher ein System aus [Bmim][PF_6], DMF als hochsiedendem Kosolvenz sowie dem Polymerisationskatalysator in Form eines Kupferbromid/PMDETA-Komplexes eingesetzt.[21]

5.1.2 Synthese von Polymerbürsten in Mikroreaktoren von ionischer Flüssigkeit

Mit einer Reaktionszeit von 72 h bei 60 °C können in einem Exsikkator reproduzierbar Polymerbürsten mit Schichtdicken von circa 20 nm in Mikroreaktoren bestehend aus Tropfen einer ionischer Flüssigkeit synthetisiert werden. Die aufgebrachten Punktmuster der Mikroreaktoren werden dabei präzise in Punktmuster von mit Polymerbürsten belegten Flächen übertragen (siehe Abbildung 5.2). Die Radien der Polymerflächen spiegeln dabei direkt die Radien der verwendeten Mikroreaktoren wieder. Auch die zuvor festgelegten Abstände zwischen den Mikroreaktoren ergeben die entsprechenden Abstände zwischen den mit Polymer bedeckten Flächen.



(a) Siliziumsubstrat mit darauf gedruckten Mikroreaktoren



(b) Gereinigtes Siliziumsubstrat mit Polymerbürsten

Abbildung 5.2: Dunkelfeld-Lichtmikroskopaufnahmen von Siliziumsubstraten

Ellipsometeraufnahmen der Polymerbereiche bestätigen, dass lediglich *in* den Mikroreaktoren Polymerbürsten gebildet werden, während das umliegende Substrat frei von Polymer bleibt (siehe Abbildung 5.3). Das gezeigte Bild erweckt den Eindruck einer kreisförmigen Ausdünnung der Polymerbürsten am Rand des Bereichs, dies konnte mittels Rasterkraftmikroskopaufnahmen und Konfokaloberflächenabtastung jedoch nicht bestätigt werden und ist damit der Abbildungstechnik des Ellipsometers zuzuschreiben.

Auch mittels höhenabbildenen Methoden wie dem verwendeten Konfokalmikroskop ist es möglich die kreisrunde Polymerbelegung zu bestätigen (siehe Abbildung 5.4).

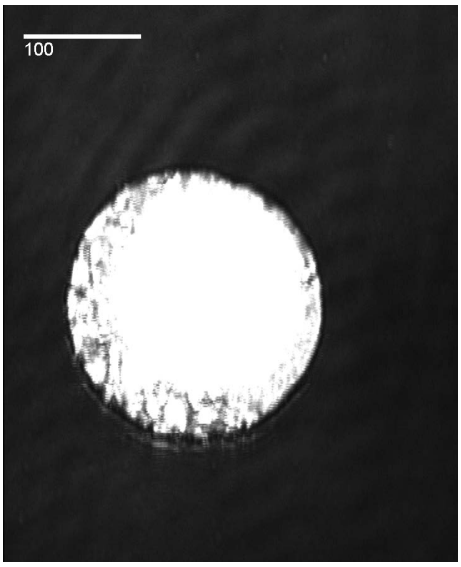


Abbildung 5.3: Ellipsometeraufnahme eines Polymerbereichs

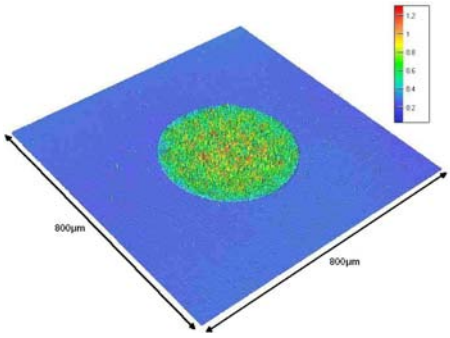


Abbildung 5.4: 3D Aufnahme einer mit Polymerbürsten belegten Fläche, aufgenommen mittels Konfokalmikroskop

Komplexe Punktmuster können so ebenfalls in Muster aus Polymerbürsten überführt werden, wie in Abbildung 5.5 gezeigt.

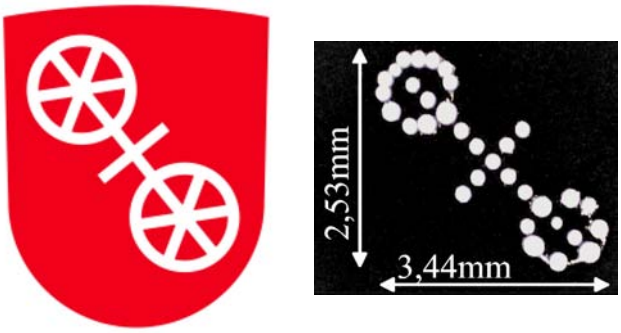


Abbildung 5.5: Bereich von Polymerbürsten in Form des Mainzer Stadtwappens

Höher auflösende Methoden wie die Elektronenmikroskopie zeigen, dass die Form der Mikroreaktoren von einer optimalen Kreisform abweicht (siehe Abbildung 5.6). Auch eine ungleiche Oberflächenbeschaffenheit des mit Polymer belegten Bereiches ist erkennbar, es lässt sich jedoch keine grundlegende Tendenz innerhalb verschiedener Tropfen erkennen.

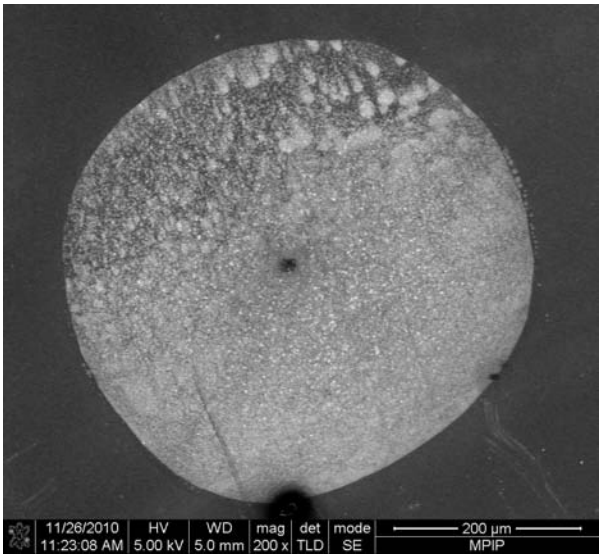


Abbildung 5.6: Abbildung einer mit Polymerbürsten belegten Fläche mittels Elektronenmikroskopie

Eine Oberflächenabtastung mittels Rasterkraftmikroskopie offenbart große lokale Unterschiede mit extremen Höhenausprägungen, die von den Messungen der Ellipsometrie so nicht wahr genommen werden. Das Phasenbild indes zeigt eine eher homogene Belegung der Fläche mit gleichem Material, in diesem Fall PMMA-Bürsten. Dennoch zeigt sich auch hier eine nicht vollständig belegte Oberfläche. Die Annahme, dass die erreichbare „grafting density“, also die Anzahl der verankerten Polymerketten pro Substratfläche, bei der hier angewendeten Methode ähnlich hoch ist wie bei einer Oberflächenfunktionalisierung in Lösung, erweist sich also als falsch.

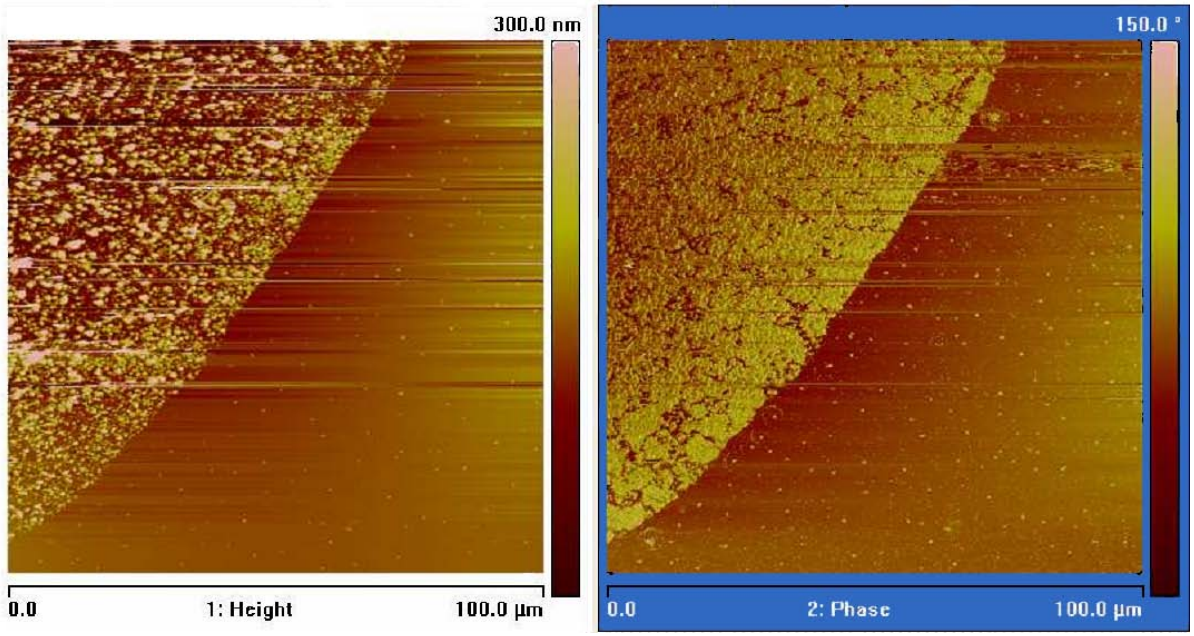


Abbildung 5.7: Abbildung einer mit Polymerbürsten belegten Fläche mittels Rasterkraftmikroskop (links: Höhenbild; rechts: Phasenbild)

5.1.3 Einfluss der Temperatur auf die Schichtdicke

ATRP-Reaktionen in organischen Lösungsmitteln werden im allgemeinen bei Raumtemperatur durchgeführt und Kinetikuntersuchungen selten länger als 24 h ausgeführt.[71] In ionischen Flüssigkeiten durchgeführte Polymerisationen sind aufgrund des hoch polaren Mediums noch schneller beendet und führen schon nach 20 min zur Gelierung.[21,72] Bei Raumtemperatur konnte im hier verwendeten System jedoch keine Polymerisation erzielt werden und erst bei Reaktionszeiten von mehr als 48 h werden mit der hier beschriebenen Methode Schichtdicken größer als die Messungenauigkeit erreicht.

Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, lässt sich mittels der Formel zur Berechnung der Pfropfdichte, von der Schichtdicke auf das Molekulargewicht der Polymerbürsten rückschließen. Die hierzu benötigte grafting density kann für das untersuchte System jedoch nur geschätzt werden, weshalb diese theoretisch berechneten Werte als nicht verlässlich angesehen werden müssen. Auch ein Ablösen der Polymerketten von der Oberfläche zur anschließenden Analyse kommt aufgrund der Probenmengen im Nanogramm-Bereich nicht in Frage. Daher wird sich die vorliegende Arbeit lediglich auf die direkt messbaren Schichtdicken beziehen.

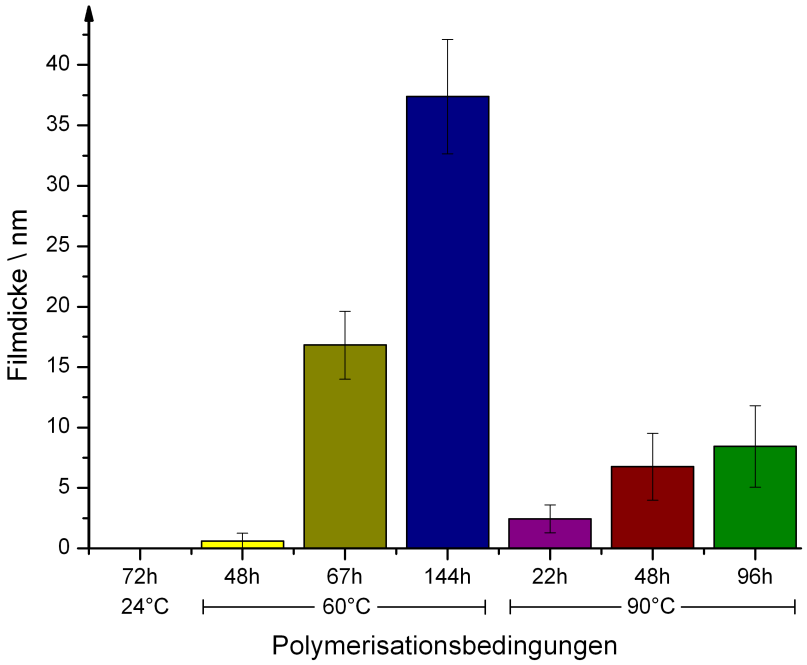


Abbildung 5.8: Mittels Ellipsometrie gemessene Filmdicken bei verschiedenen Polymerisationsbedingungen

Wie in Abbildung Abbildung 5.8 zu sehen, stellt die in diesem Projekt standardmäßig verwendete Temperatur von 60 °C einen optimalen Wert dar, bei welcher Schichtdicken von bis zu 35 nm synthetisiert werden können. Wird eine wesentlich niedrigere Temperatur gewählt, ist der Dampfdruck des Monomers zu gering (siehe Abbildung 5.9). Im Glasgefäß steht dann keine ausreichende Monomerkonzentration für eine Polymerisation zur Verfügung. Auch steigt bei erhöhter Temperatur die Polymerisationsgeschwindigkeit, in die Mikroreaktoren diffundiertes Monomer wird entsprechend schnell polymerisiert und das Gleichgewicht wird auf Seiten der Polymerbürsten gezogen.

Wird die Temperatur erheblich höher gewählt, in diesem Fall wurden Polymerisationen bei 90 °C durchgeführt, ist die Reaktion nicht mehr kontrolliert. So polymerisiert bei diesen Bedingungen auch abseits von Mikroreaktoren auf das Substrat kondensiertes Monomer und verhindert die Ausbildung wohl abgegrenzter, mit Polymer belegter Bereiche (siehe Abbildung 5.10). Einheitliche Schichtdicken sind bei einer derart beschleunigten Polymerisationsrate ebenfalls nicht zu erreichen. Auch die Polymerbildung zwischen dem Substrat und dem Glasgefäß oder an sonstigen Orten des Glasgefäßes wird bei derart erhöhten Temperaturen durch die bloße thermische Aktivierung des Monomers beobachtet. Sämtliche Polymerisationen wurden daher bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt.

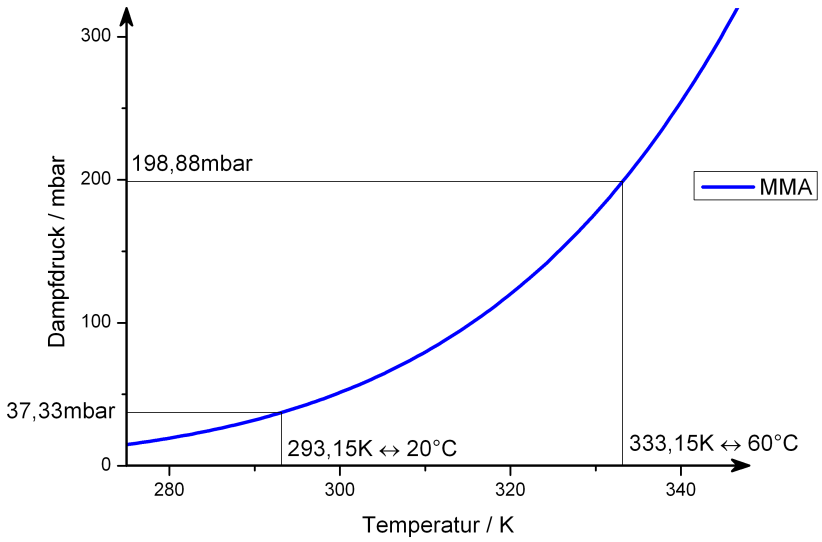


Abbildung 5.9: Dampfdruckkurve von MMA nach Clausius-Clapeyron im Bereich $275\,\mathrm{K} < T < 350\,\mathrm{K}$ [70]

Im vorliegenden Projekt wurden erst bei Polymerisationszeiten von mehr als 48 h Schichtdicken gefunden, die größer als die Messungenauigkeit sind. Die Substrate wurden daher zumeist 72 h im Monomerdampf belassen.

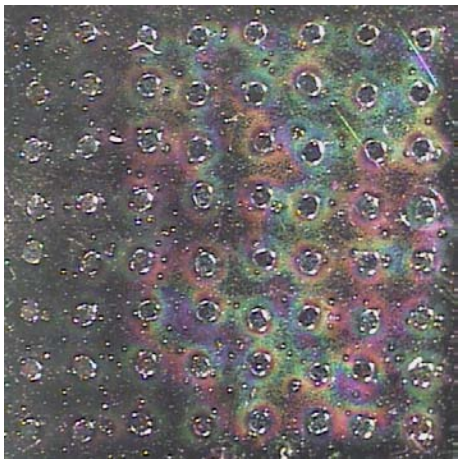


Abbildung 5.10: Vollständig mit Polymer überzogenes Punktmuster, polymerisiert bei 90 °C für 96 h. Die ursprünglichen Mikroreaktoren sind noch als Einbuchtungen in der Polymerschicht zu erkennen.

5.2 Abhängigkeit der Polymerisation von der Zeit

Um die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerbürsten näher beschreiben zu können wurde eine Kinetikuntersuchung durchgeführt. Dazu wurden mehrere Proben bei 60 °C mit den Polymerisationszeiten $t = 24, 48, 72$ und 144 h angefertigt und die jeweils resultierenden Schichtdicken bestimmt. Die gemessenen Werte sind Tabelle 5.2 zu entnehmen, die Auftragung der Werte ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Jede angegebene Schichtdicke resultiert dabei aus einer Mittlung von 64 vermessenen Polymerflächen, die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung.

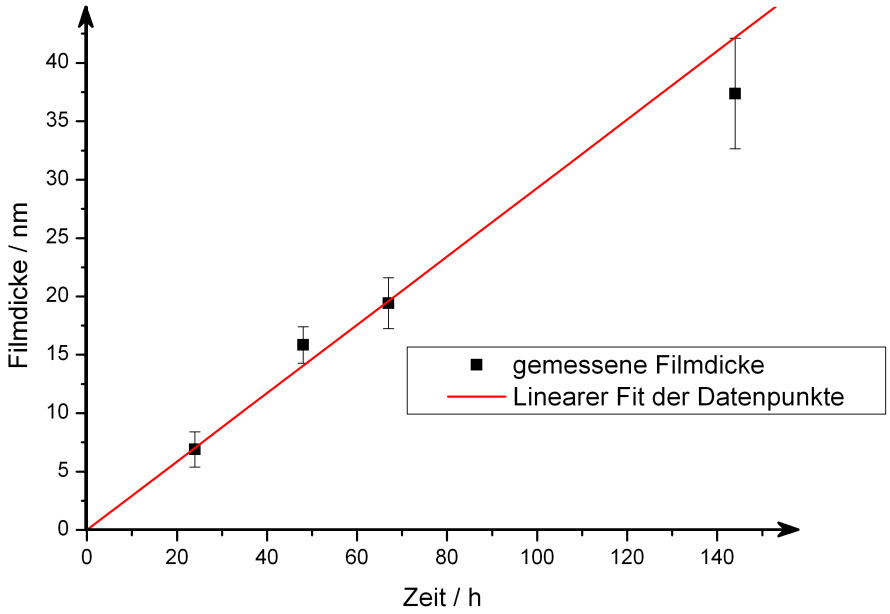


Abbildung 5.11: Auftragung der Filmdicke gegen die Reaktionszeit

t / h	h / nm	Δh / nm	Δh / %
24	6,89	1,5	22
48	15,84	1,5	10
67	19,42	2,0	11
144	37,38	5,0	13

Tabelle 5.2: Gemessene Schichtdicken bei 60 °C

Da wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt das Molekulargewicht der Polymerbürsten linear mit der Schichtdicke steigt, zeigt Abbildung 5.11 den erwarteten linearen Zusammenhang des Wachstums der Schichtdicke mit der Zeit. Somit bestätigt sich auch für das beschriebene System, dass auch für ATRP-Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten die gebildeten Schichtdicken einen linearen Zusammenhang mit der Zeit zeigen.[21]

Da ohne den entsprechenden Starter und das Katalysatorsystem keine Schichtdicken von mehr als 2 nm gebildet werden, ist davon auszugehen, dass eine kontrollierte Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus stattfindet. Dies wird ebenfalls bestätigt, da keine Inhibierungszeit oder ein sprunghafter Anstieg der Schichtdicke zu verzeichnen, wie es für unkontrollierte Reaktionen der Fall wäre.[73]

5.3 Einfluss des Tropfenabstandes auf die Schichtdicke

Um in diesem System auftretende Diffusionsprozesse untersuchen zu können, wurde der Abstand zwischen zwei Mikroreaktoren von 0,25 mm bis zu 1,5 mm variiert. Die gewählten Abstände entsprechen zwischen des einfachen bis zum über siebenfachen des genutzten Tropfendurchmessers. Alle Proben wurden bei identischen Bedingungen von 60 °C für 72 h polymerisiert und die Schichtdicke der resultierenden Polymerbürstenbereiche in Abhängigkeit des Abstandes zwischen zwei Mikroreaktoren aufgetragen (siehe Abbildung 5.12). Die Fehlerbalken der Auftragung ergeben sich aus der Standardabweichung der ausgewerteten Statistik von 64-100 vermessenen Polymerbereichen pro Datenpunkt. Bei gleichen Polymerisationsbedingungen und konstanten Durchmessern von 200 µm resultieren dabei Schichtdicken von 4,0 nm bis zu 12,3 nm mit stark schwankenden relativen Fehlern abhängig vom Tropfenabstand. Die gemessene Schichtdicke strebt ein Maximum bei einem Tropfenabstand von 1 mm an. Auf eine theoretische Beschreibung des Verlaufs der Datenpunkte wurde verzichtet, da mit lediglich sechs Datenpunkten von keiner verlässlichen Beschreibung auszugehen ist.

Die Auftragung weist drei Bereiche auf:

- Einen Bereich sehr geringer Schichtdicken für sehr enge Tropfenabstände,
- einen Bereich geringer Schichtdicken für sehr große Tropfenabstände,
- sowie einen Bereich großer resultierender Schichtdicken für einen mittleren Tropfenabstand.

Daher müssen verschiedene abstandsabhängige Phänomene auftreten, welche bei Tropfenabständen kleiner als 0,5 mm und größer als 1,25 mm die Polymerisation behindern.

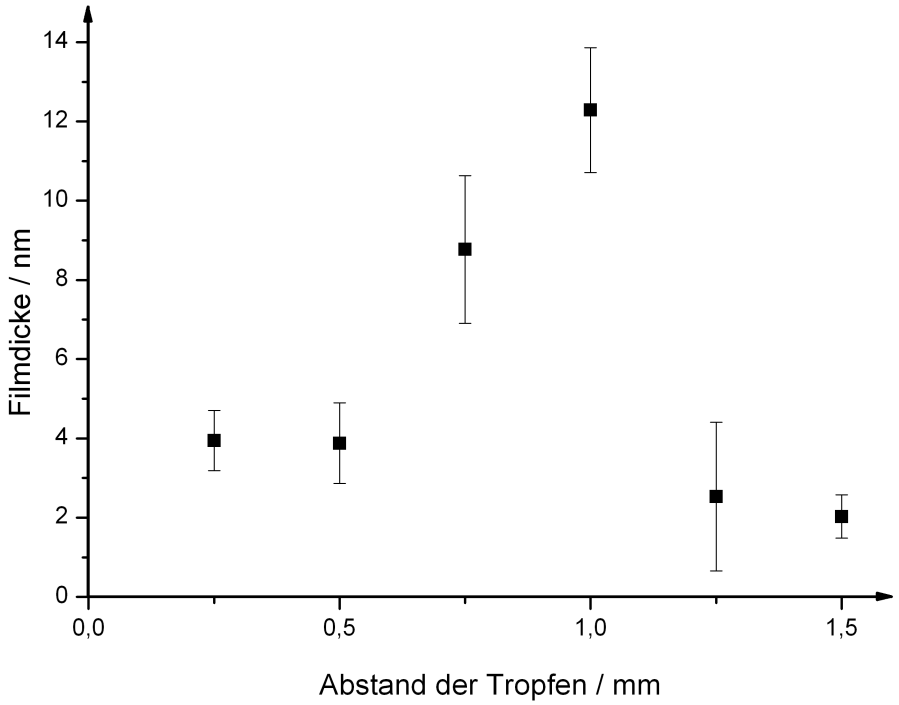


Abbildung 5.12: Auftragung der Filmdicke gegen den Abstand zwischen den Mikroreaktoren

Da die Einkondensation des Monomers in die Mikroreaktoren den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, ist vermutlich diese bei verschiedenen Abständen verlangsamt oder beschleunigt.

Für kleine Abstände ist die Konkurrenz zweier Mikroreaktortropfen um den gleichen lokalen Gasraum ein limitierender Faktor. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, findet die Einkondensation des Monomers am schnellsten am Rand des Tropfens statt. Daher herrscht am Tropfenrand eine weit geringere lokale Konzentration des Monomers. Liegen zwei Tropfen sehr nahe beieinander, überschneiden sich die Gasräume, aus welchem die Einkondensation am schnellsten in die Tropfen stattfindet. In diesem Bereich wird also die lokale Konzentration von gleich zwei Mikroreaktoren vermindert. Auch ist dieser Gasraum umso kleiner, je näher die Mikroreaktoren beieinander liegen. Dies erschwert zusätzlich eine Diffusion von Monomer in diesen. So gilt für die in Abbildung 5.13 angedeuteten Konzentrationen $c_1 >> c_2$. Die Einkondensation des Monomers in jeden einzelnen Mikroreaktor ist also genau dort am meisten verhindert, wo sie am schnellsten stattfinden könnte. Dieser Effekt limitiert die erreichbare Schichtdicke ab einem Abstand der Mikroreaktoren von $l = 0{,}5\,\mathrm{mm}$ den experimentellen Daten zu Folge. Dies entspricht ungefähr 2,5 bis 3 mal des gewählten Tropfendurchmessers. Wird der

Tropfenabstand noch geringer gewählt, resultiert bei verschiedenen Abständen und gleichen Polymerisationsbedingungen eine nahezu konstante Schichtdicke von 4,0 nm. Diese Schichten werden vermutlich durch die Einkondensation des Monomers vor allem über die verbleibenden, substratfernen Bereiche der Tropfenoberfläche bestimmt. Hier, über dem höchsten Punkt jedes Mikroreaktors, ist die lokale Monomerkonzentration auch bei kleiner werdenden Tropfenabständen annähernd konstant. Die Rate der Einkondensation ist durch diese Oberflächensegmente jedoch wesentlich geringer, weswegen auch bei optimaler Monomerkonzentration nur geringe Schichtdicken erhalten werden.

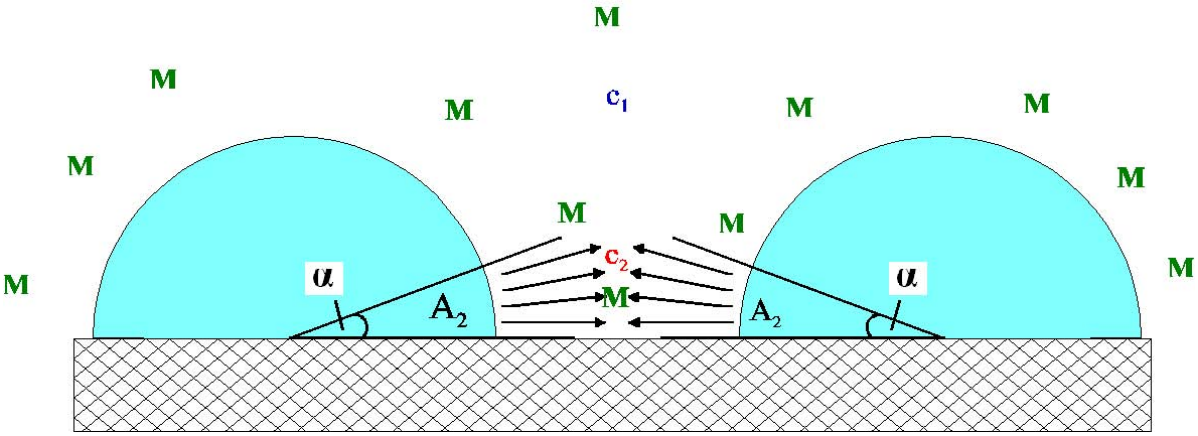


Abbildung 5.13: Verdeutlichung der lokalen Konzentrationen aufgrund der anisotropen Einkondensation (siehe Abbildung 3.4) mit den Konzentrationen $c_1 >> c_2$ des gasförmigen Monomers M

Wird der Abstand zwischen zwei Mikroreaktoren größer als $l = 1\,\mathrm{mm}$ gewählt, also mehr als dem Fünffachen des verwendeten Tropfendurchmessers, fällt die erreichbare Schichtdicke wiederum rapide ab. Möglicherweise basiert diese Limitierung auf einer direkten Kondensation des gasförmigen Monomers auf dem Substrat. Daraus würde sich ein Film reinen Monomers zwischen zwei ausreichend voneinander entfernten Mikroreaktoren bilden. Aufgrund des fehlenden Katalysatorsystems formt das Monomer hier bei den genutzten Temperaturen jedoch keine Polymerketten. Daher würde sich über diesem Film im Laufe der Polymerisation lediglich ein weiteres dynamisches Gleichgewicht bilden, bestehend aus der Kondensation und Verdampfung des Monomerfilmes. Da die Kondensation des Monomerfilmes, aufgrund gleicher intermolekularer Wechselwirkungen, leichter abläuft als die Einkondensation in die ionische Flüssigkeit, senkt auch dieses Gleichgewicht die lokale Monomerkonzentration am Tropfenrand. Schematisch wird dies in Abbildung 5.14 gezeigt, womit auch hier wieder gilt $c_1 >> c_2$. Für wesentlich kleinere Tropfenabstände wird dieses Phänomen nicht beobachtet, da hier weniger freie

Substratoberfläche für die Kondensation zur Verfügung steht. Auch die Verminderung der lokalen Konzentration über der Substratoberfläche durch die nahen Mikroreaktoren vermindert die Wahrscheinlichkeit einer Kondensation des Monomergases. Erst bei größeren Tropfenabständen steht eine ausreichend hohe Monomerkonzentration über einer ausreichend großen Substratoberfläche zur Verfügung, um die Kondensation des Monomers auf dieser zu ermöglichen. Die stark unterschiedlichen und zum Teil sehr großen statistischen Schwankungen der resultierenden Polymerschichten sprechen dafür, dass hier lokal sehr unterschiedliche Bedingungen herrschen können. Wie nahe der kondensierte Monomerfilm an den Mikroreaktor heranreicht und wie groß dementsprechend die Interaktion dieser beiden Systeme ist, könnte sich lokal stark unterscheiden und die so beobachteten Schwankungen erklären.

Da der Monomerfilm jedoch kein Polymer bildet und nach vollendeter Polymerisation im Rahmen der Probenaufbereitung abgewaschen wird (siehe Kapitel 4.6), besteht im verwendeten System keine Möglichkeit des Beweises dieser Theorie. Als Indiz kann angeführt werden, dass die geschlossene Filmbildung zwischen verschiedenen Mikroreaktoren in ein Zusammenlaufen und damit zur Zerstörung der definierten Tropfenmuster führen muss. Diese Zerstörung der Tropfenmuster wurde in verschiedenen Ausprägungen tatsächlich beobachtet, jedoch war es nicht möglich diese mit einem bestimmten Tropfenabstand oder Polymerisationsbedingungen zu korrelieren. Generell wurden mit zunehmender Reaktionsdauer öfter und in extremerer Ausprägung verlaufene Punktmuster beobachtet. Bei einer Reaktionsdauer von über 96 h gingen so geschätzte 5% aller Proben verloren.

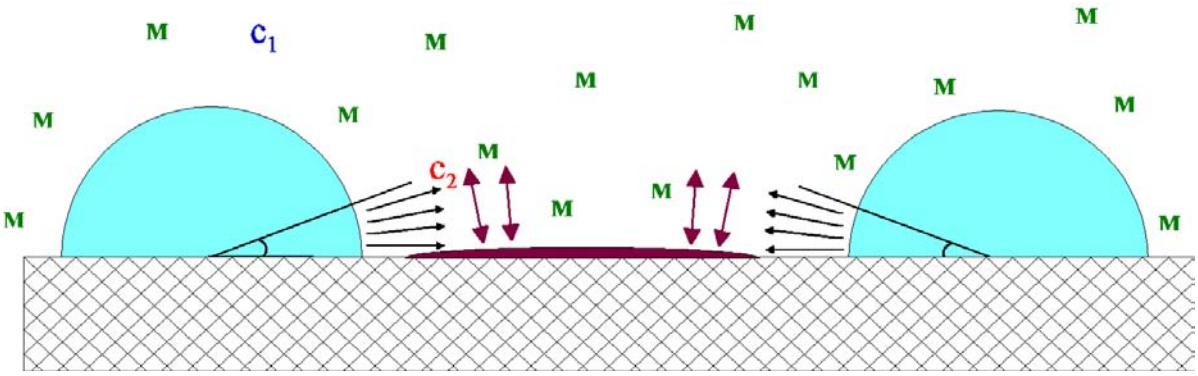
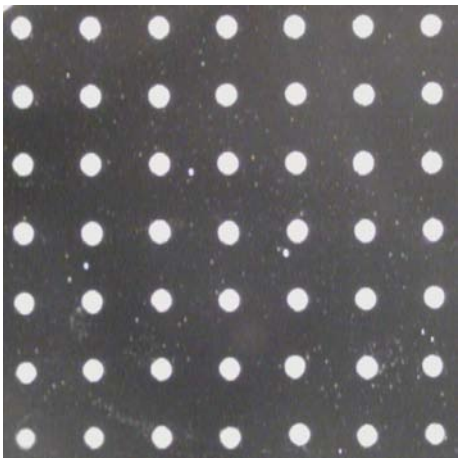
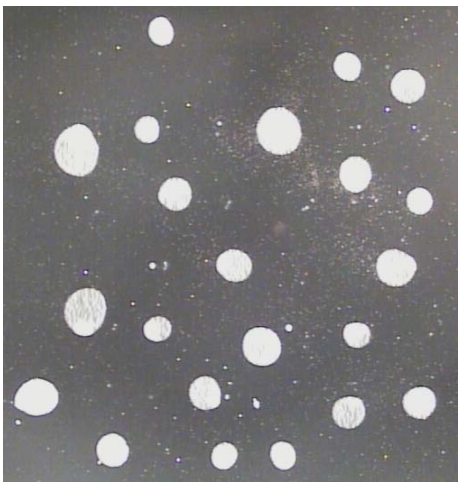


Abbildung 5.14: Verdeutlichung der Kondensation des Monomers auf das Substrat und resultierende lokale Konzentrationen $c_1 >> c_2$ des gasförmigen Monomers M



(a) Punktmuster von Tropfen ionischer Flüssigkeit vor der Polymerisation



(b) Durch Zusammenlaufen zerstörtes Punktmuster nach der Polymerisation

Abbildung 5.15: Lichtmikroskopaufnahmen eines Punktmusters vor und nach der Polymerisation

Während die oben angeführten Phänomene also die Limitierung der Schichtdicke mit sehr großem oder sehr kleinen Tropfenabstand erklären, resultiert das vorhandene Maximum der erreichbaren Filmdicken aus der Abwesenheit beider angesprochener Phänomene. Bei einem Tropfenabstand um 1 mm ist also die lokale Monomerkonzentration um jeden einzelnen Tropfen ausreichend groß und die Einkondensation des Monomers wird weder durch benachbarte Tropfen, verminderte Gasdiffusion noch durch anderweitige Phänomene vermindert. Die dennoch vergleichsweise hohen statistischen Schwankungen weisen darauf hin, dass es sich um eine Kombination vieler beteiligter Prozesse handelt. Auch kleine Variationen um das Optimum der verwendeten Systemparameter spiegeln sich daher in deutlich messbaren Schwankungen der erreichbaren Schichtdicken wieder.

Ein Einfluss der Position der Mikroreaktoren innerhalb eines Punktmusters, also ob sich ein Tropfen in der Mitte oder am Rand eines Musters befindet, konnte dagegen nicht gefunden werden. Die Abwesenheit umgebender Tropfen an den Ecken eines Musters wird von anderen Effekten, wie der möglichen Kondensation des Monomeres außerhalb des Punktmusters, ausgeglichen. In der Folge resultiert eine, im Rahmen statistischer Abweichungen, konstante erreichbare Filmdicke über das gesamte Punktmuster.

5.4 Reduktion des Volumens der Mikroreaktoren

Um die Durchmesser der zunächst erhaltenen Mikroreaktoren von circa 200 µm zu reduzieren und kleinere mit Polymerbürsten belegte Bereichen zu erhalten, wurden drei Strategien verfolgt:

1. Die Verwendung einer kleineren Mikropipette. Das Volumen der ausgestoßenen Tropfen kann so mit einem Wechsel der Systemkomponenten verringert werden.
2. Das weitere Verdünnen der ionischen Flüssigkeit mit DMF, damit 70%, 99% oder noch höhere Volumenprozent des gedruckten Tropfens verdampfen. Das verbleibende, nicht verdampfende Volumen der ionischen Flüssigkeit soll so möglichst gering gestaltet werden.
3. Die Erhöhung des Abstandes zwischen dem Pipettierkopf und des Siliziumsubstrates, damit das vorhandene Kosolvenz DMF schon während der Flugphase des Tropfens auf das Substrat verdampft. Der zurückbleibende Tropfen der ionischen Flüssigkeit auf dem Substrat sollte so kleinere Durchmesser annehmen.

Strategie Nummer (1) wurde unmittelbar verworfen, da sie mit zweierlei Problemen behaftet ist: Erstens sind kleinere Pipettenspitzen wesentlich anfälliger gegenüber nicht optimal zu plottenden Lösungen. Das heißt, sie verstopfen zum Beispiel leichter durch auskristallisierende Bestandteile an der Pipettenspitze. Außerdem ist die Kraft des Piezos geringer, so dass die Pipettierparameter wesentlich schwieriger angepasst werden können um ein reproduzierbares Druckergebniss zu erhalten. Die Problematik der erhöhten Viskosität der zu druckenden Lösung wirkt sich also um so stärker für kleinere Pipettenspitzen aus. Das gewichtigste Argument liefert jedoch, dass die Verwendung von „Pico-Tip A“®-Pipetten, welche ein Volumen von circa 0,05 nL ausstoßen, gegenüber den standardmäßig verwendeten „Nano-Tip“®-Pipetten, welche ein Volumen von circa 0,4 nL ausstoßen, lediglich eine Verringerung des Volumens um den Faktor 10 bedeutet.[19] Der Radius des zu erwartenden Tropfens, bei einer Annahme des ruhenden Tropfens auf dem Substrat als Halbkugel, skaliert mit $V \propto r^3$. Also resultiert die Verringerung des Volumens um den Faktor 10 in der Verringerung des Durchmessers mit $1/\sqrt[3]{10}$, also um circa die Hälfte. Für das Erreichen wesentlich kleinerer Durchmesser als circa 100 µm ohne die gleichzeitigen experimentellen Nachteile müssen daher andere Strategien angewandt werden.

Strategie (2) liefert die erhofften Ergebnisse, ohne weitere experimentelle Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Auf Grund der oben erwähnten geometrischen Zusammenhänge lässt sich vorhersagen, dass durch eine Mischung von 99vol% DMF und 1vol% ionischer

Flüssigkeit eine Reduktion der resultierenden Tropfendurchmesser, bei angenommenem konstanten Kontaktwinkel, auf 20% des Ursprungsvolumens eintreten sollte. Selbstverständlich lässt sich durch weiteres Verdünnen das Mischungsverhältnis von DMF zu [Bmim][PF_6] beliebig erhöhen und damit die Tropfendurchmesser weiter verringern. Bis zu einer Verdünnung der ionischen Flüssigkeit durch DMF von 1:10.000 Volumenteilen lässt sich diese Methode problemlos anwenden und es können Tropfen der ionischen Flüssigkeit mit Durchmessern bis zu circa 14 µm produziert werden (siehe Tabelle 5.3). Werden noch höhere Verdünnungen gewählt, verdampfen die flüchtigen Anteile derart, dass nicht *ein* kleiner Tropfen von ionischer Flüssigkeit, sondern mehrere isolierte Tropfenfragmente entstehen. Die so synthetisierten, mit Polymer bedeckten Flächen können zwar auf Durchmesser von circa 7 µm reduziert werden, jedoch resultieren unvorhersehbare Anzahlen und Größen von Mikroreaktoren. Die Standardabweichung der gemessenen Durchmesser bei sehr hohen Verdünnungen ist dementsprechend erheblich größer (siehe Tabelle 5.3). Werden die Verdampfungsbedingungen anders gewählt, die Verdampfung des DMF mit entsprechenden Temperaturen und Atmosphärenbedingungen sehr langsam eingestellt, sollte es möglich sein, kleinere Mikroreaktoren reproduzierbar und wohldefiniert herzustellen. Da diese Tropfen jedoch aus geplotteten Tropfen mit Durchmessern von ungefähr 200 µm resultieren, ist für alle erheblich kleineren Tropfen mit einem zusätzlichen Positionierungsfehler zu rechnen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass mittels des hier beschriebenen Systems definierte Mikroreaktoren mit Durchmessern von d <10 µm experimentell zugänglich sind. Ebenfalls sind die erhaltenen Schichtdicken für alle genannten Durchmesser im Rahmen der statistischen Abweichungen konstant. Wie auch in Kapitel 5.5 gezeigt, hat die Mikroreaktorgröße keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktionskinetik (siehe Tabelle 5.4 und Abbildung 5.17).

In einer Auftragung der Durchmesser gegen die gewählte Verdünnung lässt sich eine Funktion der Form $y \propto x^{1/3}$ an die erhaltenen Messwerte anpassen (siehe Abbildung 5.16). Hierdurch bestätigt sich die zu Anfang getätigte Annahme, die Tropfen als Halbkugeln zu betrachten.

Verdünnung	1:10^2	1:10^3	1:10^4	1:10^6
d / µm	57,87	31,05	14,50	7,11
Δd / µm	5,86	2,20	2,02	2,32
Δd / %	10	7	14	33

Tabelle 5.3: Gemessene Tropfendurchmesser bei verschiedenen Verdünnungen der Katalysatorlösung

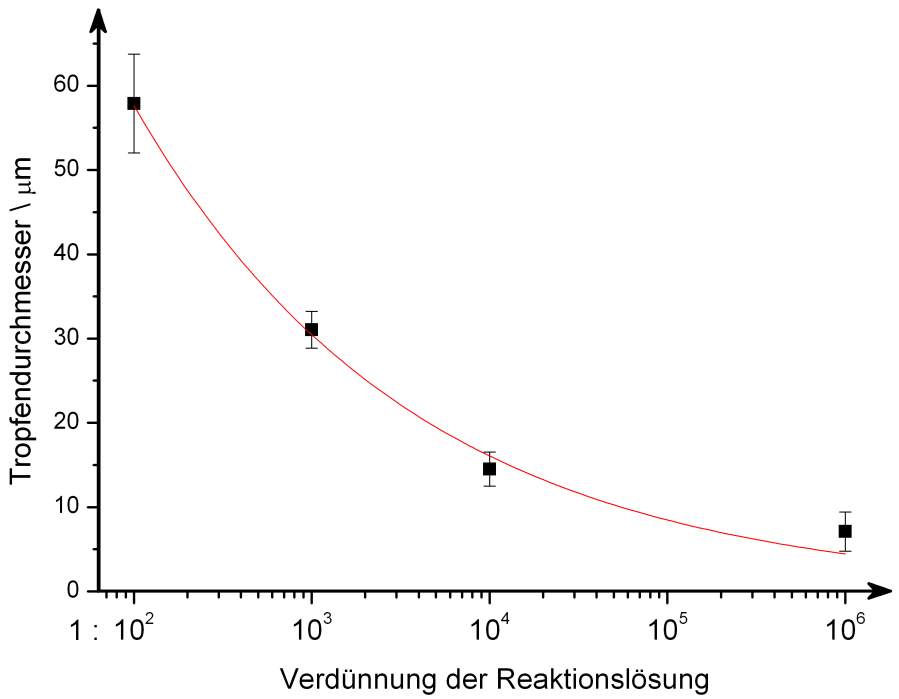


Abbildung 5.16: Auftragung der resultierenden Tropfendurchmesser gegen die Verdünnung der Katalysatorlösung mit angefitteter Exponentialfunktion

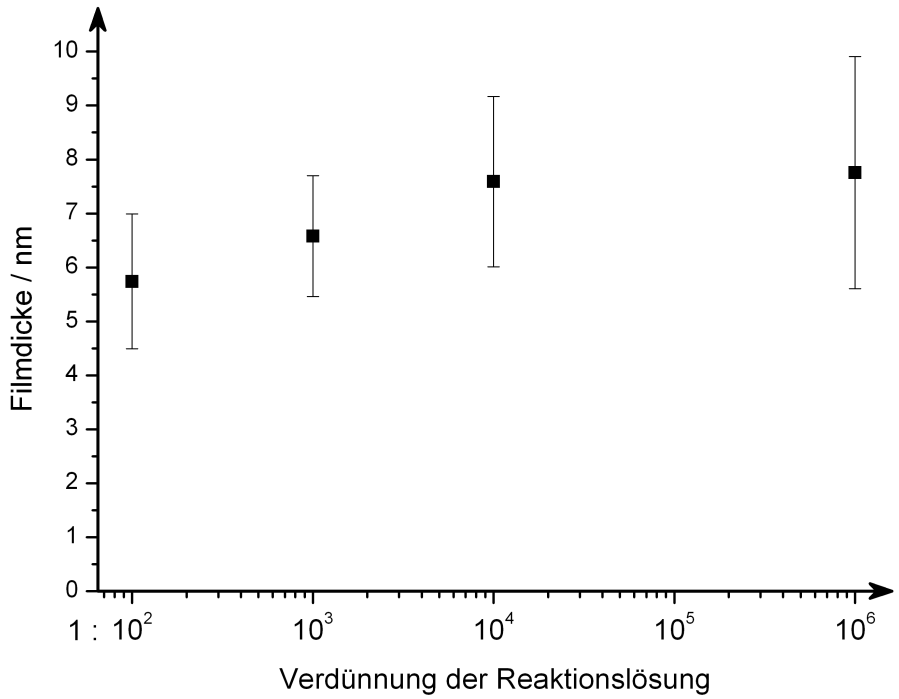


Abbildung 5.17: Auftragung der resultierenden Filmdicke gegen verwendete Verdünnung der Katalysatorlösung

Verdünnung	1:10^2	1:10^3	1:10^4	1:10^6
h / nm	5,74	6,58	7,59	7,76
Δh / nm	1,25	1,12	1,58	2,15
Δh / %	22	17	21	28

Tabelle 5.4: Gemessene Filmdicken bei verschiedenen Verdünnungen der Katalysatorlösung

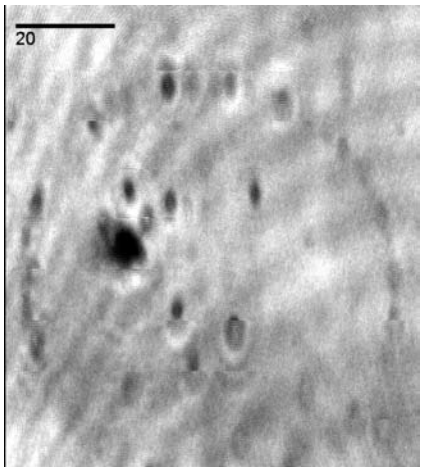


Abbildung 5.18: Ellipsometeraufnahme eines Polymerbereichs, entstanden aus einem Tropfen der Verdünnung 1:10^6 (Maßstab in µm)

Mittels Strategie (3), dem Erhöhen des Abstandes zwischen Pipettenspitze und Substrat, konnte keine Volumenreduktion erreicht werden. Auf Grund des experimentellen Aufbaus des verwendeten Nanoplotter-Systems lässt sich der Abstand zwischen Pipettenkopf und Substrat während des Pipettiervorgangs variabel zwischen 0 und 48 mm einstellen. Alle Druckvorgänge wurden standardmäßig bei einem Abstand von ungefähr 0,5 mm durchgeführt. So wurde sichergestellt, dass die empfindliche Pipettenspitze weit genug vom Substrat entfernt ist, um nicht beschädigt zu werden. Gleichzeitig bleibt die Tropfenflugstrecke aber kurz genug, damit sich kleine Abweichungen von der Tropfenflugbahn möglichst wenig auswirken und so auch enge Punktmuster unter Beibehaltung des programmierten Abstands gedruckt werden können. Speziell das letztgenannte Problem stellte sich bei Entfernungen von über 30 mm zwischen dem Substrat und der Pipettenspitze als fatal heraus. Bei diesen großen Abständen war es nicht mehr möglich, aufgelöste Punktmuster mit kleinen Punktabständen selbst bei optimalen Plottereinstellungen zu drucken. Schon kleine Abweichungen im Flugwinkel des ausgestoßenen Tropfens potenzierten sich auf Grund des Flugweges derart, dass Punkte aufeinander

fielen. Bei Vermessungen der erhaltenen Tropfendurchmesser stellte sich außerdem heraus, dass die erhaltenen Tropfen bei allen Flugstrecken eine ähnliche Größe annehmen. Der Unterschied, ob das Kosolvenz aus dem ruhenden Tropfen auf dem Substrat oder aus dem fliegenden Tropfen verdampft, spiegelt sich lediglich in der Standardabweichung der Größenverteilung wieder. Diese Standardabweichung ist für längere Flugstrecken weit größer. Die Erhöhung des Abstandes zwischen Pipettenspitze und Substrat bietet also keinerlei Vorteile aber viele Nachteile.

5.5 Einfluss der Tropfengröße auf die Schichtdicke

Nachdem reproduzierbar gezeigt werden konnte, dass aus Mikroreaktoren eines bestimmten Durchmessers direkt eine mit Polymer belegte Fläche des gleichen Durchmessers resultiert, wurde untersucht, ob der gewählte Durchmesser des Mikroreaktors einen Einfluss auf die resultierende Schichtdicke zeigt. Dazu wurden Proben bei 60 °C über 72 h angefertigt, auf welchen Mikroreaktoren verschiedener Größen mit einem konstanten Abstand von 1 mm zwischen zwei Reaktoren positioniert wurden. Die Fehlerbalken der Auftragung ergeben sich aus der Standardabweichung der ausgewerteten Statistik von 64-100 vermessenen Polymerbereichen pro Datenpunkt. Die resultierende Schichtdicke kann über weite Bereiche der Durchmesser als, im Rahmen der statistischen Fehler, konstant angesehen werden.

Würde die Größe des Mikroreaktors einen Einfluss auf die erreichbare Schichtdicke ausüben, wäre die Diffussion des gelösten Monomers durch den Mikroreaktor ein wesentlicher Schritt. Da Abbildung 5.19 dem widerspricht, muss sowohl die Polymerisation als auch die Kondensation des gasförmigen Monomers in die Mikroreaktoren erheblich langsamer sein, als die Diffusion des gelösten Monomers durch die Mikroreaktoren. Auch die Oberfläche der mit Polymerbürsten belegten Fläche müsste eine Limitierung der Diffusion widerspiegeln, was ebenfalls nicht der Fall ist. Da die Einkondensation des Monomers am Tropfenrand am schnellsten stattfindet, sollte hier auch die Schichtdicke erhöht sein, im Fall einer langsamen Diffusion des gelösten Monomers durch den Mikroreaktor. Es konnte allerdings mittels Rasterkraftmikroskopie und Konfokalmikroskopie (siehe Abbildung 5.4) gezeigt werden, dass die Polymerbürsten eine homogene Substratbelegung ohne erhöhte Filmdicke am Rand der Mikroreaktoren aufweisen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Diffusion des Monomers durch die Mikroreaktoren weit schneller abläuft, als die Polymerisation und die Einkondensation. Die Größe der Mikroreaktoren hat daher keinen Einfluss auf die erreichbare Schichtdicke und der re-

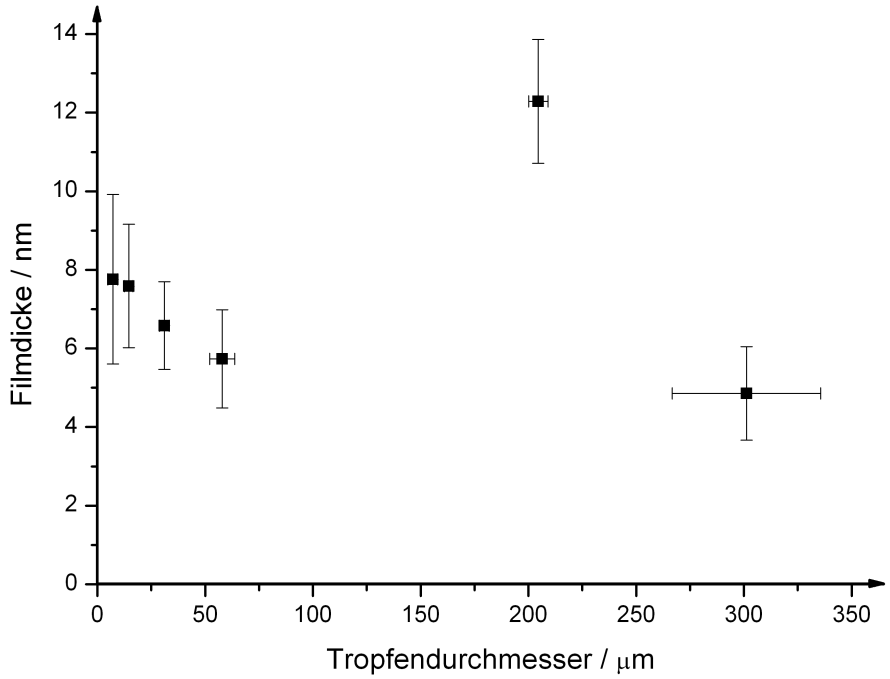


Abbildung 5.19: Auftragung der resultierenden Filmdicke gegen den Durchmesser der Mikroreaktoren

sultierende mit Polymer bedeckte Bereich zeigt keine topographischen Besonderheiten, die auf eine Limitierung der Diffusion hinweisen würden.

Auch die beobachteten statistischen Abweichungen der Schichtdicke sind für alle betrachteten Durchmesser der Mikroreaktoren konstant. Lediglich bei sehr kleinen Mikroreaktoren sind die Abweichungen höher. Dies ist jedoch mit der sehr geringen Anzahl aktiver Radikale in sehr kleinen Mikroreaktoren und die dementsprechende Anfälligkeit ablaufender Polymerisationen zu begründen. Größere Mikroreaktoren wurden im Rahmen dieses Projektes eher untergeordnet untersucht, da es Zielsetzung war möglichst kleine mit Polymerbürsten belegte Areale zu produzieren. Zusätzlich ist die Diffusionskinetik in sehr großen Mikroreaktoren sehr unterschiedlich von der in sehr kleinen Mikroreaktoren. Erhaltene Daten wären daher auch nur begrenzt miteinander vergleichbar. Abbildung 5.19 zeigt ebenfalls, dass die statistische Schwankung der Durchmesser der hergestellten Mikroreaktoren mit steigender Größe stark ansteigt. Da für die Herstellung größerer Mikroreaktoren mehrere kleine Tropfen der ionischen Flüssigkeit auf die gleiche Stelle aufgebracht werden, addieren sich die methodisch bedingten Volumenabweichungen.

Auffällig in Abbildung 5.19 ist die erheblich erhöhte Schichtdicke in Reaktoren mit

Durchmessern um 200 µm. Eine mögliche Erklärung dessen liefert die Methode der Positionierung: Wird am Nanoplotter ein Abstand zwischen zwei Tropfen von 1 mm vorgegeben, bezieht sich dies auf den Abstand zwischen den *Mittelpunkten* der gedruckten Tropfen. Bei einem Tropfenradius von 200 µm sind die Ränder zweier Tropfen effektiv also nur 0,6 mm von einander entfernt. Diese Diskrepanz zwischen vorgegebenen Druckparametern und resultierendem effektivem Abstand macht sich bei größeren Tropfendurchmessern demnach um so stärker bemerkbar. Für alle Werte der Abbildung 5.19 mit Tropfendurchmessern kleiner als 75 µm kann dieser Effekt daher vernachlässigt werden und die hier erreichbare Schichtdicke wird, im Rahmen der statistischen Abweichungen, durch die Größe der Mikroreaktoren nicht beeinflusst.

Die Schichtdicken der hier untersuchten Mikroreaktoren mit Durchmessern von mehr als 100 µm werden dagegen von den starken Einflüssen des Abstandes zwischen zwei Tropfen bestimmt (siehe Kapitel 5.3). Sie lassen daher keinen Rückschluss auf den direkten Einfluss der Mikroreaktorgröße auf die erreichbare Schichtdicke zu. Dieses kann umgangen werden, wenn nicht mit einem festen Abstand zwischen den Mikroreaktoren gearbeitet wird sondern die Tropfen mit einem bereinigten Abstand gedruckt werden, in welchen die Radien der genutzten Mikroreaktoren eingerechnet werden.

5.6 Einfluss des Reaktionsgefäßes auf die Schichtdicke

Im Rahmen der Versuche zu den optimalen Polymerisationsbedingungen wurde festgestellt, dass in verschiedenen Glasgeräten, bei ansonsten identischen Polymerisations- und Probenparametern, verschiedene Ergebnisse beobachtet wurden.

Die verantwortliche Parameter der Glasgeräte, welche einen Einfluss auf das Ergebnis der Polymerisation ausüben, sind dabei:

1. Die zur Verfügung stehende Oberfläche des flüssigen Monomerreservoirs A_M
2. Die zur Verfügung stehende Querschnittsfläche, durch welche das gasförmige Monomer zum Substrat diffundieren kann A_D
3. Der zur Verfügung stehende Gasraum V_G

Der Abstand zwischen dem Reservoir des flüssigen Monomers und dem Substrat wurde nicht in die Überlegungen miteinbezogen, da dieser Abstand für alle verfügbaren Geräte zwischen 2 cm und 10 cm beträgt. Ausgehend von der kinetischen Gastheorie und dem Ausdruck für die durchschnittliche Geschwindigkeit eines Teilchens von $\bar{v} = \sqrt{\frac{3\,k_b\,T}{m}}$ mit der Temperatur von $T = 377{,}15\,\mathrm{K}$, der Molmasse des untersuchten Gasmoleküls,

hier des Monomers MMA, von $m = 0{,}100\,12\,\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ und der Boltzmannkonstante mit $k_b = 8{,}314\,47\,\text{J/molK}$ ergibt sich hierbei eine durchschnittliche Geschwindigkeit der gasförmigen Monomermoleküle von $288{,}1\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$.[74] Unterschiede der Diffusionsstrecken im Bereich von wenigen Zentimetern sowie die unterschiedlichen Volumina der verwendeten Systeme können daher vernachlässigt werden.

Sämtliche in Frage kommenden Glasgeräte müssen folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Räumliche Separation des flüssigen Monomerreservoirs vom der plan liegenden Probe,
2. Temperaturbeständigkeit bis circa 100 °C, sowie
3. die Möglichkeit das Glasgerät dicht zu Evakuieren mit nachfolgendem, über mehrere Tage beständigem Unterdruck bei erhöhter Temperatur.

Diese Anforderungen erfüllen Exsikkatoren, Schlenckrohre mit eingefügtem Glaseinsatz sowie speziell angefertigte Reaktoren. Die Maße der zur Verfügung stehenden Glasgeräte finden sich in Tabelle 5.5.

	Exsikkator	Reaktor	Schlenckrohr
Oberfläche Monomerreservoir A_M / cm^2	63,62	12,57	0,95
Diffusionsquerschnittsfläche A_D / cm^2	7,07	0,13	3,32
Gasraum V_G / cm^3	2400,00	100,00	48,00

Tabelle 5.5: Maße der verwendeten Glasgeräte

Das Schlenckrohr sowie der Glasreaktor erlauben dabei zwar das Arbeiten mit geringem Raumbedarf und Monomerverbrauch, eine Polymerisation kommt aufgrund verschiedener Limitierungen jedoch in beiden Geräten nicht in Gang. Während im Reaktor zwar eine ausreichend große Oberfläche des Monomerflüssigkeitsspiegels zur Verfügung steht, ist hier die Diffusion des gasförmigen Monomers zum Substrat durch den Teflon-einsatz, welcher das Substrat vom Monomerreservoir trennt, sehr stark eingeschränkt. Auch ist die Gummidichtung und das Schließsystem dieser Spezialanfertigung nicht in der Lage bei erhöhten Temperaturen den Unterdruck über Tage hinweg stabil zu halten.

Im Schlenckrohr ist kein temperaturempfindliches Bauteil vorhanden und auch die Diffusion des gasförmigen Monomers zum Substrat ist hier nicht behindert. Allerdings ist die Oberfläche des flüssigen Monomerreservoirs auf Grund des geringeren Innenradius und des Glaseinsatzes zur Substratablage enorm eingeschränkt. So kann sich nur schwer ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase des Monomers

Abbildung 5.20: Schlenckrohr mit Glaseinsatz

Abbildung 5.21: Glasreaktor mit Tefloneinsatz

ausbilden und wenig gasförmiges Monomer im Gasraum für die Polymerisation bereit gestellt werden.

Auch wenn vergleichsweise große Monomermengen von ungefähr 5 mL für die Präparation der Proben im Exsikkator benötigt werden, so ermöglicht der Exsikkator als Reaktionsgefäß als einziges der zur Verfügung stehenden Systeme reproduzierbare Polymerisationen. Aufgrund einer großen Oberfläche des Monomerreservoirs mit gleichzeitig ausreichender Möglichkeit der Diffusion des gasförmigen Monomers zum Substrat liegt im Exsikkator eine ausreichend hohe Konzentration gasförmigen Monomers um die Mikroreaktoren vor. Sämtliche Polymerisationen wurden daher in Exsikkatoren durchgeführt.

5.7 Einseitige Funktionalisierung von Mikrocantilevern

Die auf funktionalisierten Siliziumsubstraten reproduzierbare Synthese wurde auf funktionalisierten Mikrocantilevern wiederholt, um die Möglichkeiten der punktgenauen Modifikation von Mikrocantilevern zu demonstrieren. Da die Mikrocantilever ebenfalls aus

Silizium gefertigt werden, können diese analog zu den Siliziumsubstraten gereinigt und allseits mit Initiator funktionalisiert werden (siehe Kapitel 4.3 und 4.4). Anschließend wurde die Katalysatorlösung (siehe Kapitel 4.5) mit einem modifiziertem Druckprogramm gezielt auf die Cantilever aufgetragen und die Polymerisation bei 60 °C für 72 h durchgeführt (siehe Kapitel 4.6). Dabei wurden Chips mit je acht Cantilevern verwendet, die Fläche jedes Cantilevers beträgt 500 × 90 µm, mit einem Abstand von 160 µm zwischen zwei Cantilevern (siehe Abbildung 5.22). Dabei wurden die Größen und Positionen der auf den einzelnen Cantilevern aufgetragenen Mikroreaktoren variiert (siehe Abbildung 5.24a), sowie durch das Aufbringen eines durchgängigen Filmes ionischer Flüssigkeit eine großflächige Funktionalisierung erreicht (siehe Abbildung 5.24b).

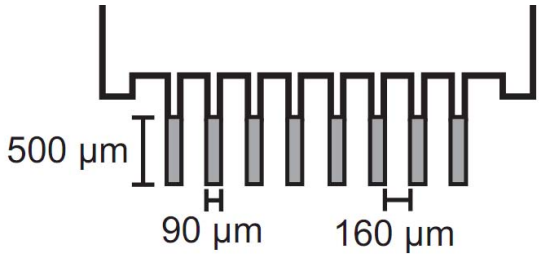


Abbildung 5.22: Schematische Zeichnung der verwendeten Mikrocantilever[62]

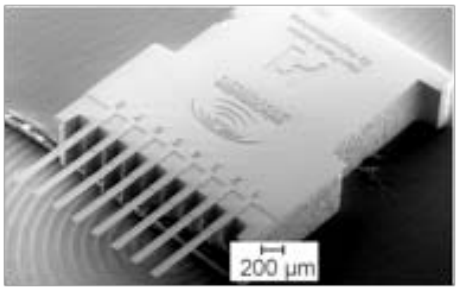
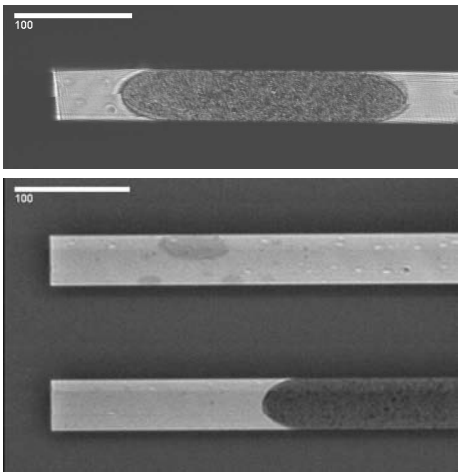
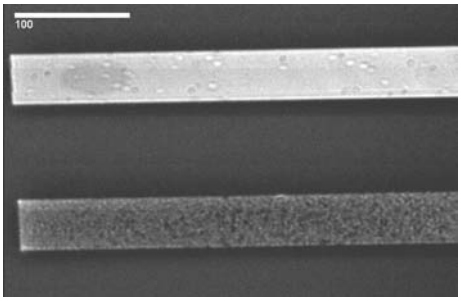


Abbildung 5.23: SEM-Aufnahme eines Mikrocantileverarrays



(a) Mikrocantilever modifiziert mit örtlich begrenzten Bürstenflächen in verschiedenen Größen und an verschiedenen Positionen



(b) Mikrocantilever modifiziert mit örtlich begrenztem Bürstenflächen und großflächiger Bürstenbelegung

Abbildung 5.24: Ellipsometeraufnahmen einseitig funktionalisierter Mikrocantilever (Maßstäbe in µm)

Die resultierenden Schichtdicken zeigten dabei Variationen von unter 5 nm bis über 20 nm. Dies ist durch folgende Faktoren zu erklären, welche so in Polymerisationen auf durchgängigen Substraten nicht zum Tragen kommen:

- Für geschlossene Filme (siehe 5.24b, unten) resultieren Filmdicken von lediglich ungefähr 5 nm. Größere Schichtdicken werden unzugänglich, da der Mikroreaktor nicht mehr die Tropfenform mit großem Oberfläche zu Volumen Verhältnis aufweist, sondern ebenfalls als Film vorliegt. Daher liegt wesentlich weniger Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und dem umgebenden Monomergas vor, wodurch die Einkondensation des Monomers erheblich langsamer abläuft, verglichen mit kleinen Tropfen. Die geringeren Schichtdicken bei gleichen Polymerisationsbedingungen spiegeln dies wieder.
- In separierten Mikroreaktoren mit Durchmessern von ungefähr 15 µm resultieren Schichtdicken von circa 7 nm. Dies entspricht im Rahmen des Fehlers der Schichtdicke, die auch bei Polymerisationen auf Silizium gefunden werden. Um ähnliche Schichtdicken auf Siliziumsubstraten zu erreichen sind jedoch wesentlich größere Tropfenabstände von 750 µm nötig (siehe Kapitel 5.3), als sie auf Cantilevern mit Tropfenabständen von circa 250 µm realisiert werden können (siehe Abbildung 5.22). Dies wird durch die zusätzliche Gasdiffusion zwischen zwei Cantilevern erklärt, welche auf einem durchgängigen Substrat so nicht gegeben ist. Durch diesen kann ein erheblich besserer Gassaustausch im Gasraum zwischen zwei Mikroreaktoren stattfinden, als es im Fall eines durchgängigen Substrates möglich ist. Auch kann keine Monomerkondensation auf dem Substrat zwischen zwei Tropfen auf Cantilevern stattfinden, wodurch sich das zusätzliche, konkurrierende Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem Monomerfilm nicht ausbilden kann (siehe Kapitel 5.3). Daher wirkt der Zwischenraum zwischen zwei Cantilevern als Separator zwischen zwei Mikroreaktoren und ermöglicht so Schichtdicken, wie sie auf durchgängigen Substraten nur bei erheblich größerem Tropfenabstand bei gleichen Polymerisationsbedingungen zugänglich sind.
- Werden die Mikroreaktoren bis an die Kante des Substrates aufgebracht, resultieren mit bis zu ungefähr 25 nm erheblich größere Schichtdicken, als im Fall von Mikroreaktoren mit gewissem Abstand zur Substratkante. Diese Beschleunigung ist auf die anisotrope Einkondensation des Monomers in die Tropfen zurückzuführen, welche am Tropfenrand ungleich schneller stattfindet (siehe Kapitel 3.3.2). Durch die fehlende Substratbegrenzung und den damit gewonnenen zusätzlichen Gasraum kann dieser Effekt noch weiter ausgenutzt werden. So kann in der gleichen

Zeitspanne erheblich mehr Monomergas in die Mikroreaktoren eindiffundieren als im Fall der nicht direkt an der Kante platzierten Tropfen von ionischer Flüssigkeit (siehe Abbildung 5.25). So resultieren bei gleichen Polymerisationsbedingungen fast doppelt so hohe Schichtdicken der direkt am Substratrand befindlichen Tropfen. Dieser Effekt ist auch dafür verantwortlich, dass im Falle der durchgängigen Filme von ionischer Flüssigkeit, welche sich ebenfalls bis zur Substratgrenze erstrecken, noch eine Schichtdicke von circa 5 nm erhalten wird.

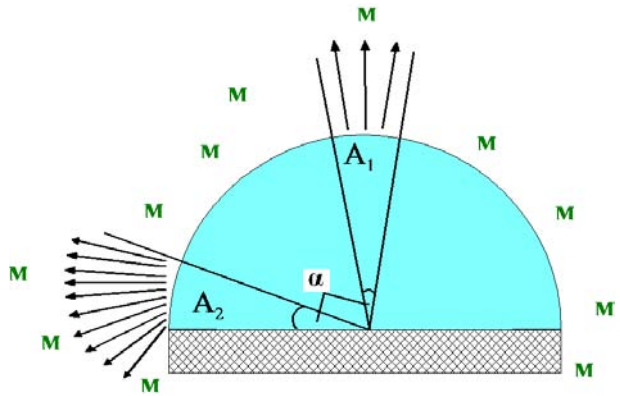


Abbildung 5.25: Ausbreitungsrichtung der Verdampfung aus dem Tropfenrand und dem Tropfenzentrum eines ruhenden Tropfens für eine Tropfenposition an der Substratkante (vergleiche Abbildung 3.4) mit dem gasförmigen Monomer M

5.8 Polymerisation von Ethylmethacrylat (EMA)

Nachdem die reproduzierbare Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) gezeigt wurde, wurde bewiesen, dass die beschriebene Synthesestrategie nicht auf die Polymerisation von MMA beschränkt ist. Dazu wurden analog vorbereitete Substrate über einem Reservoir von flüssigem Ethylmethacrylat (EMA) bei 60 °C für 72 h polymerisiert. Ellipsometermessungen und die Auswertung von Mikroskopbildern bestätigen, dass Bürstenflächen aus PEMA mit Durchmessern zwischen 200 und 440 µm mit Filmdicken von im Durchschnitt 4,02±1,79 nm in den gedruckten Punktmustern polymerisiert werden können.

Während MMA einen Siedepunkt von 100,5 °C bei 1013 mbar und einen Dampfdruck von 39,3 mbar bei 20 °C aufweist, besitzt EMA einen Siedepunkt von 117 °C bei 1013 mbar und einen Dampfdruck von 21,3 mbar bei 20 °C.[70] Bei den verwendeten Polymerisationsbedingungen von 60 °C lässt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung

errechnen, dass bei diesen Bedingungen MMA einen Dampfdruck von 199 mbar hat, während EMA einen Dampfdruck von 125 mbar besitzt (siehe Abbildung 5.26).

Die um 40% verminderte Monomerkonzentration, bedingt durch den verminderten Dampfdruck im Vergleich zu MMA, erklärt, warum bei identischen Bedingungen eine Schichtdicke von PEMA von im Durchschnitt unter 5 nm resultiert. Polymerisationen von MMA ergeben bei gleichen Bedingungen Schichtdicken von über 10 nm (siehe Kapitel 5.2). Da die Reaktivitäten von EMA und MMA als annähernd konstant angesehen werden können[75] und auch die Löslichkeit von EMA gegenüber MMA in [Bmim][PF_6] annähernd identisch ist, ist die verminderte Schichtdicke bei gleichen Konditionen auf den verminderten Dampfdruck und damit auf die verminderte Verfügbarkeit des Monomers im System zurückzuführen.

Damit zeigt die durchgeführte Polymerisation von EMA:

- Die beschriebene Polymerisationstechnik ist nicht auf PMMA beschränkt, sondern auch für andere Methacrylat-Monomere geeignet.
- Je nach Eigenschaften der verwendeten Monomere müssen die Reaktionsbedingungen wie Zeit und Temperatur angepasst werden um vergleichbare Schichtdicken zu erreichen.
- Die erreichbaren Schichtdicken sind primär abhängig von der Kondensation des Monomers in die Mikroreaktoren, in diesem Fall beschränkt durch den niedrigeren Dampfdruck des EMA. Im Umkehrschluss sollte eine Polymerisation gleich welchen Monomers unter erhöhtem Druck schneller ablaufen.

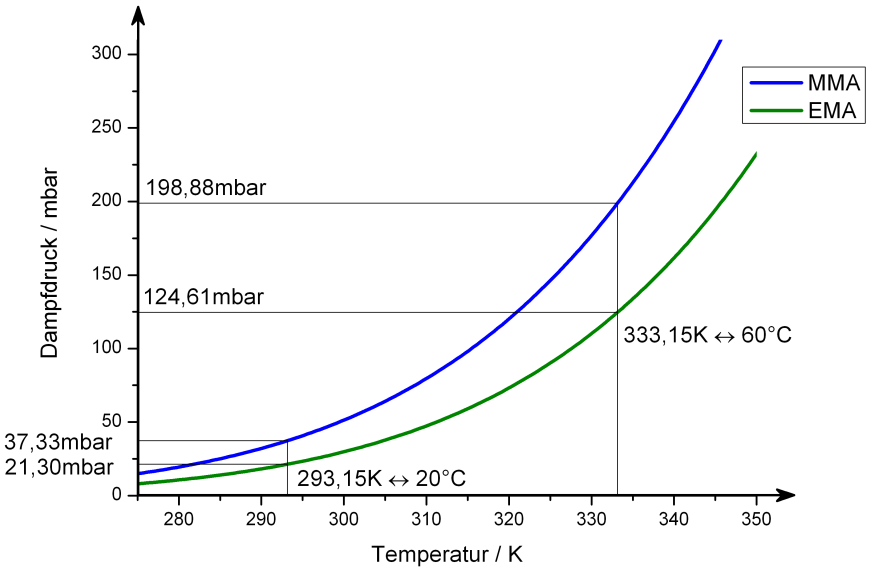


Abbildung 5.26: Dampfdruckkurven von EMA und MMA nach Clausius-Clapeyron im Bereich 275 K< T <350 K

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Tropfen von ionischen Flüssigkeiten als Mikroreaktoren zu verwenden. Weiterhin konnte demonstriert werden, dass das Problem des verdampfenden Monomers aus den Mikroreaktoren umgangen werden kann, wenn in einer Gasphase des betreffenden Monomers gearbeitet wird.

Mittels eines Nano-Plotters wurden Tropfen der ionischen Flüssigkeit [Bmim][PF_6] mit darin gelöstem Katalysatorsystem in Punktmustern auf, zuvor mit einem ATRP-Initiator funktionalisierte, Siliziumsubstrate aufgebracht. Die Substrate wurden in einen Exsikkator über einem Reservoir des flüssigen Monomers MMA platziert und mehrere Tage bei erhöhter Temperatur gehalten. Dabei resultieren Schichtdicken zwischen 4 nm und 35 nm, steuerbar mittels der Polymerisationsdauer, in Bereichen mit 15 µm bis 450 µm Durchmesser, steuerbar mittels den verwendeten Druckparametern.

Anschließend wurden die verwendeten Punktmuster variiert, um die Einflüsse des Abstandes zwischen den Mikroreaktoren und die Größe der Mikroreaktoren auf die resultierende Schichtdicke zu untersuchen. Dadurch konnten Diffusionsprozesse identifiziert werden, welche bei dieser speziellen Art der Polymerisation einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Abschließend wurde gezeigt, dass mit der hier vorgestellten Methode Mikrocantilever einseitig und räumlich eng begrenzt mit Polymerbürsten funktionalisiert werden können. Die erfolgreiche Polymerisation von EMA als Monomer beweist, dass das vorgestellte System nicht auf MMA beschränkt ist.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es möglich ist, in Mikroreaktoren aus einer ionischen Flüssigkeit unter Verwendung eines gasförmigen Monomers mit einer Einschrittsynthese Substrate räumlich eng begrenzt mit Polymerbürsten zu funktionalisieren. Doch einige Punkte bleiben nach Abschluss dieser Arbeit unbeantwortet beziehungsweise bieten die Möglichkeit zur weiteren Untersuchung:

- Die noch offene Frage der Kondensation des reinen Monomers auf dem Substrat: Mit dem verwendeten System konnte nicht bewiesen werden, ob ein solches Phänomen tatsächlich die Polymerbildung bei großen Abständen zwischen den Mikroreaktoren beschränkt. Eine weitere Untersuchung dieser Theorie könnte die Abhängigkeit der Polymerisation mit dem Abstand der Mikroreaktoren genauer erklären.

- Die Optimierung des Reaktionsgefäßes: Es wurde gezeigt, dass die Möglichkeit der Gasdiffusion innerhalb des Gefäßes einen Einfluss auf die resultierende Schichtdicke besitzt. Daher könnte eine schnellere Polymerisation durch ein optimiertes Reaktionsgefäß erreicht werden. Auch in dem Gefäß aufgebaute Temperaturgradienten könnten die Polymerisation beschleunigen: So könnte das Substrat zum Beispiel auf einer geringfügig niedrigeren Temperatur gehalten werden als die umgebende Monomeratmosphäre, um die Einkondensation zu beschleunigen. Die Erhöhung des Druckes des Monomergases könnte eine weitere Möglichkeit darstellen um die Reaktion zu beschleunigen.
- Die weitere Verkleinerung der resultierenden, mit Bürsten belegten Bereiche: Mit dem verwendeten System können Mikroreaktoren mit einem minimalen Durchmesser von circa 15 µm produziert werden. Besteht die Möglichkeit der Kontrolle der Umgebungsparameter während der Fabrikation der Mikroreaktoren, sollten diese auch mit kleineren Durchmessern zugänglich sein.
- Es können völlig neue Systeme aus ionischer Flüssigkeit, Katalysatorkomplex und Kosolvenz eingeführt werden. So wäre mit der vorgestellten Technik die Polymerisation weiterer Monomere möglich, welche mit dem hier verwendeten System aus Löslichkeits- oder Reaktivitätsgründen nicht zugänglich sind.
- Copolymerisationen können in verschiedenen Weisen untersucht werden: Mit dem vorgestellten System können Muster aus Bürsten verschiedener Polymere produziert werden. Befinden sich verschiedene gasförmige Monomere gleichzeitig im Gasraum der Mikroreaktoren, sind auch Bürsten aus statistischen Copolymeren zugänglich. Mit entsprechenden Aufbauten wären so, mittels einer genauen Kontrolle der Atmosphäre, alle Möglichkeiten bis hin zur automatisierten Synthese von Block-Copolymerbürsten zugänglich.
- Veränderungen am Substrat, wie einer Variation des Spacers des verwendeten Starters, können auf ihre Auswirkungen auf die erhaltenen Schichten hin untersucht werden.
- Durch die Anpassung der Ankergruppe des Initiators kann das hier vorgestellte System für die Funktionalisierung von zum Beispiel Goldoberflächen angepasst werden. Auch andere Materialien könnten so mit der hier gezeigten Methode funktionalisiert werden.
- Durch die Variation der Startergruppe des Initiators können verschiedene Polymerisationsmethoden mit der hier gezeigten Technik durchgeführt werden. RAFT-

Polymerisationen, photoaktivierte Polymerisationen oder andere wären so zugänglich.

Die hier vorgestellte Strategie erlaubt also, wie zu Beginn des Projektes erhofft, die einstufige, einseitige und räumlich eng begrenzte Funktionalisierung von Substraten mit Polymerbürsten und kann gleichzeitig als Ausgangspunkt gesehen werden, das hier vorgestellte System auf andere Fragestellungen und Zielsetzungen hin zu optimieren.

7 Literaturverzeichnis

[1] W. Neubauer, in *Intelligent Robots and Systems '94. 'Advanced Robotic Systems and the Real World', IROS '94. Proceedings of the IEEE/RSJ/GI International Conference*, Bd. 2, Bd. 2, S. 1178–1185 vol.2.

[2] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Sensors & sensory systems for an electronic nose*, Kluwer Academic, **1992**.

[3] M. K. Baller, H. P. Lang, J. Fritz, C. Gerber, J. K. Gimzewski, U. Drechsler, H. Rothuizen, M. Despont, P. Vettiger, F. M. Battiston, J. P. Ramseyer, P. Fornaro, E. Meyer, H. J. Güntherodt, A cantilever array-based artificial nose, *Ultramicroscopy* **2000**, *82*(1-4), 1–9.

[4] M. S. Freund, N. S. Lewis, A chemically diverse conducting polymer-based "electronic nose", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1995**, *92*(7), 2652–2656.

[5] H. P. Lang, M. K. Baller, R. Berger, C. Gerber, J. K. Gimzewski, F. M. Battiston, P. Fornaro, J. P. Ramseyer, E. Meyer, H. J. Güntherodt, An artificial nose based on a micromechanical cantilever array, *Analytica Chimica Acta* **1999**, *393*(1-3), 59–65.

[6] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, Electronic Noses. Principles and Applications, *Measurement Science and Technology* **2000**, *11*(7), 1087.

[7] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühe, *Polymer brushes: synthesis, characterization, applications*, Wiley-VCH, **2004**.

[8] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polym Eng Sci* **1998**, *38*(12), 2039–2045.

[9] C.-C. Yang, J. Y. Josefowicz, L. Alexandru, Deposition of ultrathin films by a withdrawal method, *Thin Solid Films* **1980**, *74*(1), 117–127.

[10] C. J. Lawrence, The mechanics of spin coating of polymer films, *Physics of Fluids* **1988**, *31*(10), 2786–2795.

[11] F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*(4), 394–412.

[12] S. A. Emr, A. M. Yacynych, Use of polymer films in amperometric biosensors, *Electroanalysis* **1995**, *7*(10), 913–923.

[13] N. V. Lavrik, M. J. Sepaniak, P. G. Datskos, Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors, *Review of Scientific Instruments* **2004**, *75*(7), 2229–2253.

[14] R. Raiteri, M. Grattarola, H.-J. Butt, P. Skládal, Micromechanical cantilever-based biosensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *79*(2-3), 115–126.

[15] Micromotive GmbH, Mainz, *Datasheet Duo - / Octosensis Micro- Cantilever Arrays*, **2011**.

[16] C. Ziegler, Cantilever-based biosensors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004-08-17**, *379*(7), 946–959.

[17] F. M. Battiston, J. P. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, H. J. Güntherodt, A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *77*(1-2), 122–131.

[18] H. P. Lang, M. Hegner, C. Gerber, Cantilever array sensors, *Materials Today* **2005**, *8*(4), 30–36.

[19] Gesellschaft für Silizium-Mikrosysteme mbH, *Nano-Plotter NP 2.1*, **2009**.

[20] S. G. J. Emmerling, L. B. N. Langer, S. A. Pihan, P. Lellig, J. S. Gutmann, Patterning of a Surface Immobilized ATRP Initiator with an Inkjet Printer, *Macromolecules* **2010**, *43*(11), 5033–5042.

[21] S. K. Nett, G. Kircher, J. S. Gutmann, PMMA Brushes Prepared in an Ionic Liquid, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*(11), 971–976.

[22] P. Dubois, G. Marchand, Y. Fouillet, J. Berthier, T. Douki, F. Hassine, S. Gmouh, M. Vaultier, Ionic Liquid Droplet as e-Microreactor, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*(14), 4909–4917.

[23] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews* **1999**, *99*(8), 2071–2084.

[24] J. Lu, F. Yan, J. Texter, Advanced applications of ionic liquids in polymer science, *Progress in Polymer Science* **2009**, *34* (5), 43–448.

[25] P. Kubisa, Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes, *Progress in Polymer Science* **2004**, *29* (1), 3–12.

[26] S. T. Milner, Polymer Brushes, *Science* **1991**, *251* (4996), 905–914.

[27] A. Halperin, M. Tirrell, T. Lodge, in *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties*, Bd. 100 von *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin / Heidelberg, **1992**, S. 31–71.

[28] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, Polymer brushes via surface-initiated polymerizations, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (1), 14–22.

[29] B. Zhao, W. J. Brittain, Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules, *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (5), 677–710.

[30] P. G. de Gennes, Conformations of Polymers Attached to an Interface, *Macromolecules* **1980**, *13* (5), 1069–1075.

[31] M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, Controlled grafting of a well-defined polymer on a porous glass filter by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Polymer* **2001**, *42* (16), 6811 – 6815.

[32] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1997**.

[33] O. W. Webster, Living Polymerization Methods, *Science* **1991**, *251* (4996), 887–893.

[34] M. Szwarc, "Living" Polymers, *Nature* **1956**, *178* (4543), 1168–1169.

[35] K. Matyjaszewski, *Macromolecular engineering : precise synthesis, materials properties, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[36] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook (4th Edition)*, John Wiley & Sons, **1999**.

[37] J.-L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski, Kinetic Study of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules* **1997**, *30* (21), 6507–6512.

[38] J. Xia, K. Matyjaszewski, Controlled / "Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands, *Macromolecules* **1997**, *30*(25), 7697–7700.

[39] A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert-Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA, *Macromolecules* **2003**, *36*(4), 1039–1046.

[40] M. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. G. Fane, Star-polymer synthesis via radical reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*(16), 2777–2783.

[41] K. A. Davis, H.-j. Paik, K. Matyjaszewski, Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, *Macromolecules* **1999**, *32*(6), 1767–1776.

[42] M. A. Semsarzadeh, A. Mirzaei, E. Vasheghani-Farahani, M. Nekoomanesh Haghighi, Atom transfer radical polymerization of (meth)acrylates and their novel block copolymers with vinyl acetate, *European Polymer Journal* **2003**, *39*(11), 2193–2201.

[43] K. Matyjaszewski, J. Xia, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chemical Reviews* **2001**, *101*(9), 2921–2990.

[44] N. Chan, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, Reducing ATRP Catalyst Concentration in Batch, Semibatch and Continuous Reactors, *Macromolecular Reaction Engineering* **2010**, *4*(6-7), 369–380.

[45] J. Xia, K. Matyjaszewski, Controlled / "Living" Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Using AIBN as the Initiator, *Macromolecules* **1997**, *30*(25), 7692–7696.

[46] K. Matyjaszewski, H. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, A. Kusumo, Grafting from Surfaces for "Everyone" - ARGET ATRP in the Presence of Air, *Langmuir* **2007**, *23*(8), 4528–4531.

[47] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, AGET ATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*(8), 594–598.

[48] M. Sokuler, G. K. Auernhammer, C. J. Liu, E. Bonaccurso, H.-J. Butt, Dynamics of condensation and evaporation: Effect of inter-drop spacing, *EPL (Europhysics Letters)* **2010**, *89*(3), 36004.

[49] V. A. Kuz, A vapor pressure equation for droplets, *Langmuir* **1993**, *9*(12), 3722–3723.

[50] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.

[51] R. G. Picknett, R. Bexon, The evaporation of sessile or pendant drops in still air, *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, *61*(2), 336–350.

[52] H.-J. Butt, D. S. Golovko, E. Bonaccurso, On the Derivation of Young's Equation for Sessile Drops: Nonequilibrium Effects Due to Evaporation, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*(19), 5277–5283.

[53] F. Schönfeld, K.-H. Graf, S. Hardt, H.-J. Butt, Evaporation dynamics of sessile liquid drops in still air with constant contact radius, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2008**, *51*(13-14), 3696 – 3699.

[54] H. Hu, R. G. Larson, Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*(6), 1334–1344.

[55] A. Heintz, Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*(6), 525–535.

[56] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, S. S. Ballard, Ellipsometry and Polarized Light, *Physics Today* **1978**, *31*(11), 72–72.

[57] H. Tompkins, *A users guide to Ellipsiometry*, Academic Press, **1993**.

[58] Nanofilm Technologie GmbH, *Principles of Nulling and Imaging Ellipsometry*, **2004**.

[59] M. Wolkenhauer, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2002**.

[60] A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, J. Rühe, Controlled Growth of PMMA Brushes on Silicon Surfaces at Room Temperature, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*(10-11), 612–616.

[61] S. K. Nett, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2009**.

[62] S. G. J. Emmerling, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2010**.

[63] G.-G. Bumbu, G. Kircher, M. Wolkenhauer, R. Berger, J. S. Gutmann, Synthesis and Characterization of Polymer Brushes on Micromechanical Cantilevers, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*(13), 1713–1720.

[64] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*(29), 7315–7320.

[65] D. Behar, P. Neta, C. Schultheisz, Reaction Kinetics in Ionic Liquids as Studied by Pulse Radiolysis: Redox Reactions in the Solvents Methyltributylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and N-Butylpyridinium Tetrafluoroborate, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*(13), 3139–3147.

[66] J. D. Miller, H. Ishida, Quantitative monomolecular coverage of inorganic particulates by methacryl-functional silanes, *Surface Science* **1984**, *148*(2-3), 601–622.

[67] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, Use of Ascorbic Acid as Reducing Agent for Synthesis of Well-Defined Polymers by ARGET ATRP, *Macromolecules* **2007**, *40*(6), 1789–1791.

[68] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*(27), 4482–4486.

[69] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wei, B. E. Woodworth, Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen, *Macromolecules* **1998**, *31*(17), 5967–5969.

[70] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*, CRC, **2007**.

[71] P. Lellig, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2008**.

[72] T. Sarbu, K. Matyjaszewski, ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*(17), 3379–3391.

[73] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2002**.

[74] P. Atkins, J. De Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2006**.

[75] H.-D. Hwu, Y.-D. Lee, Monomer Effects on Emulsion Polymerization with ASR as the Surfactant, *Journal of Polymer Research* **2002**, *9*, 183–188.

8 Abkürzungsverzeichnis

A_D	Querschnittsfläche des Diffusionsweges im Glasgefäß
A_M	Oberfläche des Monomerreservoirs
AGET	Activators Generated by Electron Transfer
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
AOI	Angle of Incident
ARGET	Activators Regenerated by Electron Transfer
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
[Bmim][BF_4]	1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat
[Bmim][PF_6]	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat
c	Konzentration
CCA	Constant Contact Angle
CCR	Constant Contact Radius
d	Durchmesser eines Mikroreaktors
Δ und Ψ	ellipsometrische Winkel
$\Delta\xi$	Phasenverschiebung
dA	Oberflächensegment
$d\alpha$	Öffnungswinkel
DCM	Dichlormethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
$\vec{E}$	elektrischer Feldvektor
EMA	Ethylmethacrylat
F	Frequenz
Γ	Pfropfdichte
h	Schichtdicke
I	Initiator
IL	Ionische Flüssigkeit
$k_{t,p,akt,deakt}$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient
λ	Wellenlänge
l	Abstand zwischen Zentren zweier Mikroreaktoren
M	Monomer
$\vec{M}$	magnetischer Feldvektor
MCS	Mikrocantileversensor
milliQ-H_2O	gereinigtes und deionisiertes Wasser

MMA	Methylmethacrylat
M_N	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_t^n	n Atome Metall der Oxidationsstufe t
M_W	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
TEA	Triethylamin
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
P	Pulsbreite
p_0	Dampfdruck
PDI	Polydispersität
PEMA	Polyethylmethacrylat
PMDETA	N, N', N', N'', N''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
R	Universelle Gaskonstante
r	Radius
ρ	Dichte
$R^{\cdot}$	wachsende Polymerkette mit radikalischem Reaktionszentrum
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization
ROI	Region of Interest
$\|R_{p,s}\|$	Reflexionskoeffizienten
R−X	Halogenalkan oder halogenfunktionalisierte Polymerkette
σ	Oberflächenspannung
T	Temperatur
U	Spannung
V	Volumen
V_G	Volumes des Gasraums
V_M	molares Volumen

9 Danksagung

Zum Schluss möchte ich nicht unerwähnt lassen, ohne wen diese Arbeit nie zu Stande gekommen wäre. Mein herzlichster Dank geht im besonderen an:

... Prof. Dr. Jochen Gutmann und PD Dr. habil. Patrick Theato für das interessante Thema und die stets hilfsbereite Betreuung.

... Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt für die Möglichkeit, die Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen.

... Jannis Ochsmann und Sebastian Emmerling für die Einweisungen und stete Hilfsbereitschaft am Nano-Plotter und am Ellipsometer.

... Gunnar Kircher für die Hilfe und Betreuung im Labor.

... Helma Burg, Maren Müller und Andreas Best für die Messungen am SPM, SEM und am Konfokalmikroskop.

... Daniela Fell , Rabea Keller, Jannis Ochsmann, Ali Golriz und Roland Staff für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

... Rabea Keller, Ting Liu, Jannis Ochsmann und Ali Golriz für die entspannte Stimmung und stete Hilfe im Büro.

... der „AK-Butt Kaffeeecke“ für die Entspannung an langen Arbeitstagen.

... allen Freunden, die mich treu begleiten, besonders Roland, Michael und Gregor.

... meiner Familie, Rosi Collet und natürlich meinen Eltern für ihre immerwährende Hilfe in Rat und Tat.