

Funktionalisierung von Silikonoberflächen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Chemiker Jan Roth

geboren am 26.03.1980 in Saalfeld/Saale

Gutachter: Prof. Dr. Brigitte Voit (Dresden)
Prof. Dr. Manfred Stamm (Dresden)
Prof. Dr. Stefan Spange (Chemnitz)

Eingereicht am: 17.10.2008

Tag der Verteidigung: 21.01.2009

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Grundlagen	
2.1 Poly(dimethylsiloxan)	5
2.2 Adhäsion	7
2.3 Modifizierung von Polymeroberflächen	10
2.3.1 Niederdruckplasmabehandlung von Polymeroberflächen	11
2.3.2 Anbindung funktioneller Polymerketten	14
2.4 Messmethoden	
2.4.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	16
2.4.2 Benetzung	18
2.4.3 Zetapotential	21
2.4.4 Ellipsometrie	24
2.4.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	25
2.5 Stand der Literatur: Oberflächenmodifizierung von PDMS	26
3 Zielstellung	32
4 Verbesserung der Adhäsion von PDMS-Oberflächen	34
4.1 Sauerstoffplasmabehandlung von PDMS-Oberflächen	36
4.2 Ammoniakplasmabehandlung von PDMS-Oberflächen	45
4.3 Adhäsion zwischen plasmabehandelten PDMS-Oberflächen und einem Epoxidharz	50
5 Verbesserung der Langzeitstabilität von plasmabehandelten PDMS-Oberflächen	
5.1 Zielstellung und Modifizierungsschema	54
5.2 Oberflächenmodifizierung auf der Basis von epoxidhaltigen Polymeren	58
5.2.1 Oberflächenmodifizierung mit Poly(glycidylmethacrylat) und Poly(methacrylsäure)	60
5.2.1.1 Oberflächencharakterisierung	61
5.2.2 Oberflächenmodifizierung mit epoxidhaltigen Methacrylcopolymeren	
5.2.2.1 Synthese epoxidhaltiger Methacrylcopolymere	69
5.2.2.2 Charakterisierung epoxidhaltiger Methacrylcopolymere	72
5.2.2.3 Oberflächencharakterisierung von PDMS nach der Anbindung epoxidhaltiger Methacrylcopolymere	79

5.3 Oberflächenmodifizierung auf der Basis von Poly(ethylen- <i>alt</i> -maleinsäureanhydrid)	95
5.3.1 Oberflächencharakterisierung von PDMS nach der Anbindung von Poly(ethylen- <i>alt</i> -maleinsäureanhydrid) und weiteren Umsetzungen	97
5.3.2 Adhäsion zwischen Poly(ethylen- <i>alt</i> -maleinsäureanhydrid) modifizierten PDMS-Oberflächen und einem Epoxidharz	105
6 Zusammenfassung	107
7 Experimenteller Teil	
7.1 Chemikalien und Materialien	112
7.2 Geräte und Methoden	
7.2.1 Plasmabehandlung	114
7.2.2 Oberflächencharakterisierung	114
7.2.3 Schichtpräparation	118
7.2.4 Polymercharakterisierung	118
7.2.5 Messung der Abreißfestigkeit: „Pull-Off“-Test	120
7.3 Synthese	
7.3.1 Synthese von N-(N-Boc-Aminopropyl)methacrylamid	120
7.3.2 Polymersynthese	121
7.4 Schichtpräparation	
7.4.1 Herstellung von PDMS-Schichten	128
7.4.2 Beschichtung von PDMS-Oberflächen mit einem fotostrukturierbaren Epoxidharz	128
7.4.3 Anbindung von Poly(glycidylmethacrylat) und Poly(methacrylsäure)	129
7.4.4 Anbindung von Methacrylcopolymeren	129
7.4.5 Abspaltung der tert.-Butyl- und Boc-Schutzgruppen	130
7.4.6 Anbindung von Poly(ethylen- <i>alt</i> -maleinsäureanhydrid), 1,4-Butandiamin und Poly(vinylamin)	130
8 Abkürzungen und Symbole	132
9 Literaturverzeichnis	135

Danksagung

Versicherung

1 Einleitung

Silikonelastomere, basierend auf Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), sind Materialien, die in vielen Bereichen Verwendung finden. Sei es als Dichtungs- oder Formmasse oder in modernen Technologien wie der Mikrofluidik [McDonald2002, Fujii2002, Lee2005], der Softlithographie [Xia1998, Childs2005] und der Biomedizin [Abbasi2001, Curtis2003]. Im letztgenannten Anwendungsgebiet haben sie sich dank ihrer Bioverträglichkeit (Biokompatibilität) als Implantate [Quinn1988], Katheter, wie auch als Material für Intraocularlinsen [Newman1986, Chehade1997] bewährt. Besonders in der Elektronikindustrie [Wacker1], in der das Leistungsprofil der Werkstoffe immer komplexeren Anforderungen genügen muss, gewinnt PDMS als Isolationsmaterial zum Schutz von elektronisch empfindlichen Bauteilen gegenüber äußeren Einflussfaktoren mehr und mehr an Bedeutung. Ausschlaggebend ist neben der wasserabweisenden Wirkung die Beständigkeit gegenüber Temperaturschwankungen, UV-Strahlung und einer Reihe von (oxidierenden) Chemikalien, wie Ozon, sowie eine hohe Lebensdauer bei elektrischer Beanspruchung. In Kombination mit den niedrigen Kosten und der einfachen Verarbeitung ergeben sich daraus eine Fülle von Einsatzgebieten, die von der Hochspannungstechnik über Kabelgarnituren [Weißberg1998, Gorur1990, Lambrecht2003] bis hin zur Kommunikationstechnik und der Automobilindustrie [Wacker1] reichen.

Die genannten Eigenschaften sind auch in der Mikroelektronik von großer Bedeutung, in der PDMS innerhalb der „Packaging“-Technologie von Chips (Gehäusetechnik) zunehmend eine wichtige Rolle einnimmt. Ein wesentlicher Vorteil liegt in seiner hervorragenden Elastizität, wodurch es als Zwischenschicht bei hohen Temperaturbeanspruchungen Deformationen und Spannungen zwischen Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wie dem Siliziumchip und der Leiterplatte (Leiterplattenpolymer), minimieren kann [Meynen2004, Meyer2004]. Die daraus resultierende Vermeidung von elektrischen Ausfällen ist ein wichtiger Faktor für einen beständigen Einsatz von Chips in mikroelektronischen Bauteilen.

Eine Anwendungsmöglichkeit der „Entkopplung“ zwischen Chip und einem Material mit unterschiedlichem Ausdehnungskoeffizienten ist in dem von der Firma Qimonda AG entwickelten ELAS Tec®-Prozess („Elastic Bump on Silicon Technology“), basierend auf der „Wafer-Level Packaging“-Technologie, gegeben [Meyer2004, Hennig2006, Hedler2007]. Hierbei bilden elastische Silikonhügel, die sogenannten Silikon-Bumps (Abbildung 1.1), die

Verbindung zwischen Chip und Leiterplatte. Die elektrischen Kontakte werden dabei von einer Leiterbahn mit einer Kontaktfläche, die sich auf den Silikon-Bumps befindet, hergestellt.

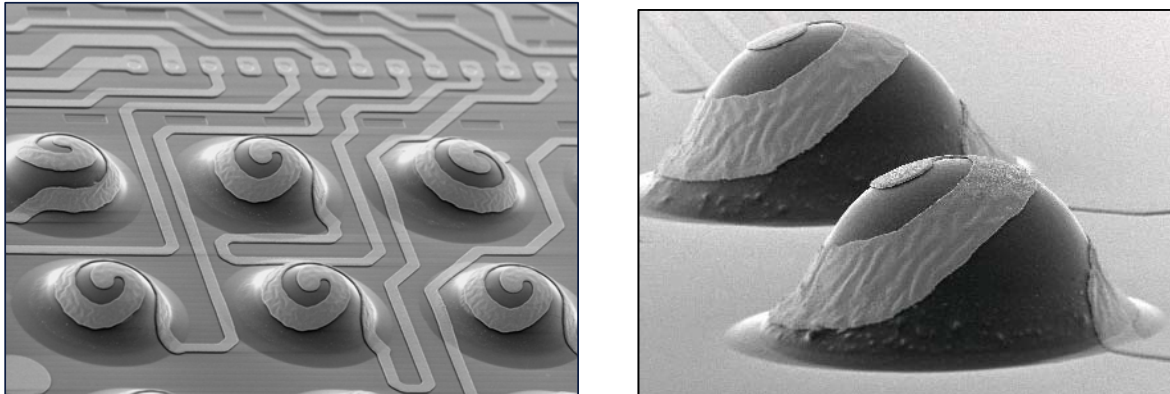


Abbildung 1.1 Darstellung von elastischen Silikonhügeln (Silikon-Bumps), die in dem ELASTec®-Prozess von Qimonda AG eine „Entkopplung“ des verschiedenen Ausdehnungsverhaltens von Siliziumchip und Leiterplatte gewährleisten

Bei Packages mit Silikonschichten tritt aber immer das Problem auf, dass andere Materialien auf Silikonoberflächen nur schlecht oder gar nicht haften. Für ein zuverlässiges Package ist jedoch die gute Adhäsion aller Materialien aufeinander Voraussetzung. Grund für die unzureichenden Adhäsionseigenschaften ist die niedrige freie Oberflächenenergie von PDMS mit $19,9 \text{ mJ/m}^2$ [Wu1987], die eine ausgesprochen schlechte Benetzung zur Folge hat, sowie das Fehlen von reaktiven Gruppen. Zwei grundlegende Eigenschaften von PDMS, die schlechte Benetzbarkeit und das chemisch inerte Verhalten, gestalten sich in diesem Zusammenhang als problematisch.

Hier liegt die Motivation der vorliegenden Arbeit, die sich eine gezielte Funktionalisierung von PDMS-Oberflächen als Aufgabe gesetzt hat.

2 Grundlagen

2.1 Poly(dimethylsiloxan)

Poly(dimethylsiloxan), das einfachste Silikon, ist aus alternierenden Si-O-Einheiten in der Hauptkette mit jeweils zwei Methylgruppen an jedem Siliziumatom aufgebaut (Abbildung 2.1). Es kann in Form von Flüssigkeiten (Ölen), vernetzten Elastomeren sowie Harzen hergestellt werden [Greenwood1990]. Durch die Kombination aus sowohl anorganischen und organischen Strukturmerkmalen [Colas2004] kommen besondere Eigenschaften zum Tragen, die sich von denen der rein organischen Polymere unterscheiden.

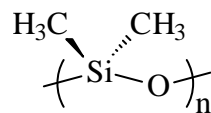


Abbildung 2.1 Poly(dimethylsiloxan) Grundeinheit

Die Elektronegativitätsdifferenz von 1,7 zwischen Silizium und Sauerstoff sorgt für einen polaren Charakter der Si-O-Bindung, die mit einer Bindungsenergie von 444 KJ/mol stärker als die C-C-Bindung (356 KJ/mol) ist [Dow Corning]. Obwohl die Si-C-Bindung mit 314 KJ/mol schwächer ist, erfährt sie anhand der elektronenschiebenden Methylgruppen eine Verfestigung [Elias1992B]. Besonders die Stärke der Si-O-Bindung verleiht PDMS eine hohe Temperatur- (bis zu 250°C) und UV-Beständigkeit, eine schwere Entflammbarkeit und eine gute Chemikalienresistenz gegenüber oxidierenden Verbindungen [Lambrecht2003]. In Anwesenheit von sauren- und basischen Katalysatoren kann allerdings die Si-O-Bindung hydrolysiert werden [Dow Corning].

Begünstigt durch einen offenen Si-O-Si-Bindungswinkel von 130 - 150° [Smith1991], einer niedrigen Rotationsbarriere um die Si-O-Kette [Grigoras1992] und schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten, zeichnet sich PDMS durch eine hohe Kettenbeweglichkeit und in Folge dessen durch eine ausgezeichnete Elastizität aus, die auch bei niedrigen Temperaturen, für Elastomere bis zu -100°C, erhalten bleibt. Unpolare Methylgruppen können sich durch die ausgeprägte Bewegungsfreiheit (an Luft) leicht zur Oberfläche orientieren und schirmen die anorganische Kette ab, so dass PDMS eine sehr niedrige freie Oberflächenenergie zukommt, einhergehend mit einer stark hydrophoben, wasserabweisenden Wirkung. Zudem ermöglicht die offene, helixartige Struktur der Hauptkette im Vergleich zu anderen Polymeren eine ausgesprochen gute Gasdurchlässigkeit.

PDMS-Elastomere haben jedoch den Nachteil einer zu geringen mechanischen Stabilität. Für den technischen Einsatz ist deshalb ein Zusatz, z.B. von Siliziumdioxid, notwendig, wodurch infolge der Wechselwirkung mit dem Polymer eine Verfestigung erreicht wird [Elias1992A].

Herstellung von PDMS-Elastomeren

Elastomere des PDMS werden über die Vernetzung (Vulkanisation) von funktionalisierten, linearen PDMS-Kautschuken zu dreidimensionalen Netzwerken hergestellt. Zur Synthese der linearen Silikone ist auf die angegebene Literatur verwiesen [Smith1991, Colas2004, Lambrecht2003, Chojnowski2000].

Es werden drei Vernetzungsmechanismen unterschieden [Lambrecht2003, Colas2004]:

- ⇒ Kondensationsvernetzung
- ⇒ Peroxidvernetzung
- ⇒ Additionsvernetzung

Da in dieser Arbeit das letztere Vernetzungssystem relevant war, wird in diesem Abschnitt ausschließlich auf dieses eingegangen (Abbildung 2.2). Das Prinzip beruht auf der Additionsreaktion von Silangruppen (Si-H) eines Vernetzermoleküls mit den Vinylgruppen eines linearen PDMS-Kautschuks, initiiert über einen Platinkomplex als Katalysator [Faglioni2002]. Generell kommt auf jedes 100. – 1000. Siliziumatom eine Vernetzungsstelle [Greenwood1990].

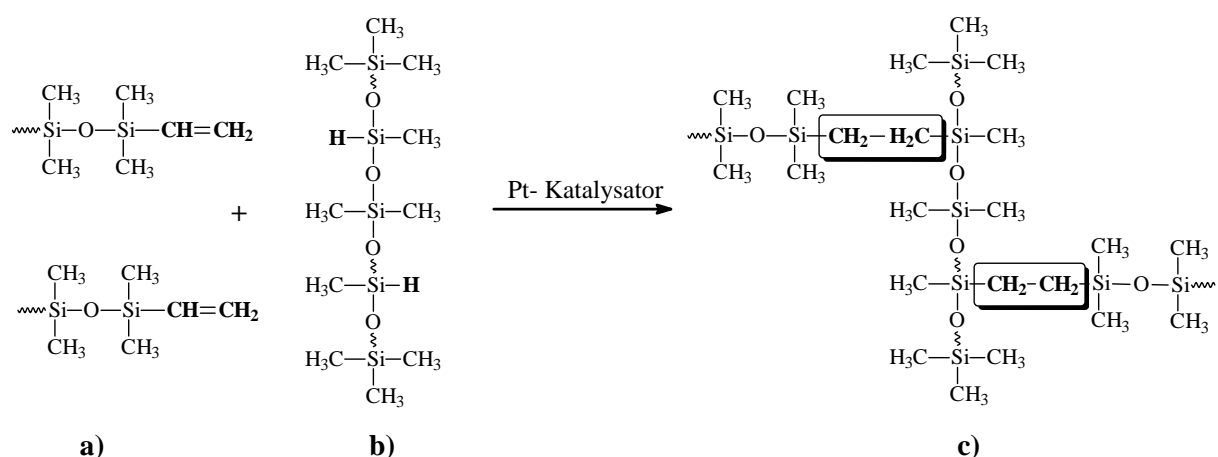


Abbildung 2.2 Additionsvernetzender Mechanismus zur Vulkanisation eines a) vinyl-terminierten linearen PDMS-Kautschuks mit einem b) Silanvernetzer in Gegenwart eines Platinkatalysators zu einem c) PDMS-Elastomer

Ein Vorteil dieses Mechanismus ist eine schnelle Aushärtung, die mit einem geringen Schrumpf verbunden ist, sowie die Vermeidung von Nebenprodukten.

In der Regel werden 2-Komponentensysteme verwendet, die über eine Dosieranlage vermischt werden und unter Raumtemperatur vulkanisieren (RTV-2). Aus prozesstechnischen Gründen werden aber häufig auch 1-Komponenten- PDMS-Kautschuke eingesetzt, die alle Bestandteile schon enthalten und bei denen der Katalysator erst bei höheren Temperaturen die Vernetzung startet, wodurch das (aufwendige) Mischen der einzelnen Bestandteile entfällt [Wacker1].

2.2 Adhäsion

Die Adhäsion ist ein komplexes Phänomen, das auftritt, wenn zwei Materialien in engen Kontakt zueinander gebracht werden. Sie führt zum Haften der Materialien untereinander. Der Begriff Adhäsion beschreibt einerseits die Bildung von Wechselwirkungskräften an deren Grenzfläche, wird aber auch als die mechanische Kraft bezeichnet, die aufgebracht werden muss, um die Materialien/einen Verbund zu trennen [Schultz2001].

Bei der Trennung kann zwischen dem Adhäsionsbruch (an der Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Materialien), dem Kohäsionsbruch (in einem Material) und dem Mischbruch unterschieden werden.

Nach Mittal [Mittal1978] kann eine Einteilung in die fundamentale und die praktische Adhäsion vorgenommen werden. Während die fundamentale Adhäsion die Summe aller Wechselwirkungen an einer Grenzfläche ist, stellt die praktische Adhäsion die experimentell gemessene Adhäsionskraft dar und ist eine Funktion der fundamentalen Adhäsion und anderer Einflussfaktoren (z.B. Spannungsverhältnisse in der Beschichtung, Schichtdicke, mechanische Eigenschaften des Substrats, Versagensarten).

Zur theoretischen Erklärung der (fundamentalen) Adhäsion existieren verschiedene Theorien [Schultz2001], wobei keine für sich alleine den Prozess hinreichend beschreibt, vielmehr ergänzen oder überschneiden sich die einzelnen Modellvorstellungen.

In erster Linie kann zwischen mechanischer und spezifischer Adhäsion unterschieden werden. Die mechanische Adhäsion (**Theorie der mechanischen Verankerung**) [McBain1925] ist eine makroskopische Betrachtungsweise, die auf der Verankerung bzw. Verzahnung rauer Materialien untereinander beruht. Als Beispiel kann das Eindringen und Aushärten eines

Klebstoffes in die Poren oder Kapillaren eines Feststoffes genannt werden. Diese Theorie stammt allerdings aus den Anfangszeiten der wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit dem Thema Adhäsion und hat in der heutigen Zeit an Bedeutung verloren.

Die spezifische Adhäsion indes basiert auf zwischenmolekularen und chemischen Wechselwirkungen auf atomarer und molekularer Ebene, hervorgerufen durch verschiedene Bindungskräfte, die zwischen zwei Stoffen auftreten können. Es kann generell eine Einteilung in Hauptvalenz- und Nebenvalenzbindungskräfte getroffen werden, die sich hinsichtlich ihrer Energien voneinander unterscheiden (Tabelle 2.1).

Hauptvalenzbindungskräfte existieren bei rein chemischen Bindungen, wie kovalenten, ionischen oder Metallbindungen. Speziell die Ausbildung kovalenter Bindungen wird aufgrund der hohen Energien für die Verbesserung der Adhäsion von Polymeren zu anderen Materialien angestrebt (**chemische Bindungstheorie**) [Fourche1995, Baghdachi1997].

Nebenvalenzbindungskräfte hingegen beruhen auf schwächeren physikalischen Wechselwirkungen, wie sie bei Lewis-Säure-Base- (inkl. Wasserstoffbrückenbindungen) und den Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu finden sind. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind zusätzlich zu unterscheiden in:

- ⇒ Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Dipolen
- ⇒ Dispersionswechselwirkung zwischen polarisierbaren Molekülen
- ⇒ induzierte Dipolwechselwirkungen zwischen Dipolen und polarisierbaren Molekülen

Tabelle 2.1 Bindungsarten und Bindungsenergien [Paul2002]

Wechselwirkungsart	Typ	Bindungsenergie [KJ/mol]
kovalente Bindung	Primär	60 - 700
ionische Bindung	Primär	580 - 1050
metallische Bindung	Primär	110 - 350
Lewis-Säure-Base- Wechselwirkung*	Sekundär	< 50
Wasserstoffbrückenbindung	Sekundär	< 50
Dipol-Dipol- Wechselwirkungen	Sekundär	< 20
Dispersionswechselwirkungen	Sekundär	< 40
induzierte Dipolwechsel- wirkungen	Sekundär	< 2

* nach [Tirell1986]

Auf Fowkes [Fowkes1987] geht die Auffassung zurück, dass die Dipolwechselwirkungen im Vergleich zu den anderen Wechselwirkungskomponenten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dagegen üben Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen (Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen) inklusive der Wasserstoffbrückenbindungen einen sehr großen Einfluss auf die Adhäsionseigenschaften von Polymeroberflächen aus (**Säure-Base-Konzept**).

Da die Bindungskräfte auf wenige Nanometer begrenzt sind, ist für eine gute Haftung der direkte Kontakt der Materialien untereinander eine notwendige (aber keine hinreichende) Bedingung. Dieser Ansatz ist die Grundlage der **thermodynamischen Adhäsionstheorie** [Sharpe1963]. Voraussetzung dafür ist die Anwesenheit von Van-der-Waals- und Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen an der Grenzfläche.

Eine wesentliche Beziehung zur Bestimmung der thermodynamischen Adhäsion ist nach Dupré:

$$W_{12}a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.1)$$

Die reversible thermodynamische Adhäsionsarbeit $W_{12}a$ ist somit von den freien Oberflächenenergien der beteiligten Phasen (γ_1 , γ_2) und deren Grenzflächenenergie γ_{12} abhängig. Für fest/flüssig Systeme ist die Benetzung bzw. der Kontaktwinkel eine entscheidende Größe, für deren theoretischen Hintergrund auf Kapitel 2.4.2 verwiesen wird.

Ein anderes Modell, welches in Bezug auf die Adhäsion zwischen Polymeren angewendet wird, ist die **Diffusionstheorie** [Voyutskii1993]. Haftung ist hier das Resultat von Verschlaufungen während des Durchdringens von beweglichen, zueinander verträglichen Polymerketten an deren Grenzfläche.

Ein Problem bei der Haftung kann die Ausbildung einer an der Grenzfläche schwach gebundenen Zwischenschicht sein, da diese zum Versagen des Verbundes führen kann, beschrieben durch das **Weak Boundary Layer Modell (WBL)** [Bikermann1961]. Diese Theorie geht davon aus, dass ein Bruch immer an der Schwachstelle in der Phasengrenzfläche zwischen den Materialien stattfindet. Ursache können Lufteinschlüsse zwischen den Phasen, Verunreinigungen, wie die Migration niedermolekularer Verbindungen an die Grenzfläche oder auch die Bildung von Reaktionsprodukten in der Grenzfläche sein.

2.3 Modifizierung von Polymeroberflächen

Nicht nur PDMS, wie eingangs erläutert, sondern auch eine Reihe weiterer Polymere haben durch eine zu geringe freie Oberflächenenergie (Tabelle 2.2) ein schlechtes Benetzungsverhalten. In Verbindung mit der Abwesenheit reaktiver Oberflächengruppen treten dadurch Probleme bei der Haftung zu anderen Materialien auf. Poly(ethylen) und Poly(propylen) z.B. sind in der Verpackungsindustrie unabhömmliche Materialien, die aber mit ihrer unbehandelten Oberfläche schlecht bedruckt oder lackiert werden können. Für eine industrielle Verwendung ist deshalb die Erhöhung der freien Oberflächenenergie und der Reaktivität durch die Einführung polarer, reaktiver, funktioneller Gruppen notwendig [Lahti2004, Mesic2006].

Tabelle 2.2 Freie Oberflächenenergien ausgewählter Polymere [Wu1987]

Polymer	freie Oberflächenenergie [mJ/m ²]
Poly(dimethylsiloxan)	19,9
Poly(tetrafluorethylen)	23,9
Poly(ethylen)	35,7
Poly(ethylenterephthalat)	42,1
Poly(vinylchlorid)	42,9

Andere Anwendungen verlangen ultrahydrophobe Eigenschaften für schmutzabweisende Oberflächen [Lee2007] oder biokompatible Eigenschaften für den Einsatz als Implantate im menschlichen Organismus [Ikada1994]. Um die gewünschten Profile einstellen zu können, stehen vielfältige Verfahren zur Modifizierung von Polymeroberflächen zur Verfügung. Zu den wichtigsten sind zu zählen:

- Niederdruckplasma
- Koronaentladung [Sun1999]
- Beflammung [Pijpers2001]
- Strahlungsmodifizierung (UV-, γ -, Elektronenstrahlen) [MacManus1999]
- Ozon [MacManus1999]
- Nasschemische Verfahren (Behandlung mit Säuren und Basen [Zeronian1990])
- Pfropfreaktionen mit funktionellen Polymeren („Grafting to“ und „Grafting from“-Technik)

- Anbindung von Haftvermittlern [Mittal2007]

In den folgenden Abschnitten wird ein allgemeiner Überblick über die Niederdruckplasma-modifizierung und die Anbindung von Polymeren über die „Grafting“-Technik gegeben.

Da die Verfahren sich auf die Modifizierung der Oberfläche beschränken, ohne die Bulk-Eigenschaften zu beeinflussen, können für deren Charakterisierung u.a. folgende oberflächensensitive Methoden verwendet werden:

- Photoelektronenspektroskopie (XPS)
- (dynamische) Kontaktwinkelmessung
- Strömungspotentialmessung
- Ellipsometrie
- Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Diese werden im Anschluss genauer vorgestellt.

2.3.1 Niederdruckplasmabehandlung von Polymeroberflächen

Als Plasma wird ein reaktives, angeregtes, teilweise ionisiertes Gas bezeichnet, das aus Elektronen, Ionen, und ggf. aus Radikalen, Neutralteilchen und Photonen besteht, welche untereinander in Wechselwirkung stehen.

Plasmen werden in zwei Arten unterteilt, den Atmosphären- und den Niederdruckplasmen. Während im Atmosphärenplasma meist ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Teilchen existiert, ist im Niederdruckplasma kein thermisches Gleichgewicht vorhanden. Die Temperatur der Elektronen (T_e einige 10000 K) ist viel höher als die Temperatur der schwereren Ionen und Neutralteilchen ($T_i, T_n \approx 300$ K). Es wird aus diesem Grund als „kaltes Plasma“ bezeichnet und kann, im Gegensatz zum Atmosphärenplasma, zur Polymer-modifizierung eingesetzt werden, da es keine thermische Schädigung des Materials verursacht.

Technisch können Niederdruckplasmen über eine elektrische Gasentladung erzeugt werden. Typische Bedingungen sind Drücke von 1 – 100 Pa und z.B. das Anlegen eines elektrischen Feldes, das die Beschleunigung freier Elektronen bewirkt. Stoßen diese mit einer ausreichend hohen kinetischen Energie mit neutralen Molekülen oder Atomen zusammen, so kommt es zur Anregung, Ionisierung und Fragmentierung der Gasteilchen. Dafür werden in

der Regel hochfrequente Spannungen im MHz- (HF-Plasma) oder im GHz-Bereich (Mikrowellenplasma) verwendet. Eine genauere Erläuterung dieser Vorgänge wird in [Conrads2000, Hammer1999] gegeben.

Bei dem Kontakt eines Polymers mit einem Plasma ermöglicht die hohe Energie der beschleunigten Elektronen, aber besonders der beschleunigten Ionen und der emittierten Vakuum-UV-Strahlung (wird durch Relaxationsvorgänge angeregter Teilchen in den Grundzustand freigesetzt) das Aufbrechen chemischer Bindungen auf der Polymeroberfläche und in einem ersten Schritt die Bildung von Radikalen. Mehrere Modifizierungseffekte sind im Anschluss möglich [Yasuda1990, Liston1994, Chan1994]:

⇒ 1) **Ätzen und Reinigung**

Abtrag von Material und Verunreinigungen in Form flüchtiger Bestandteile

⇒ 2) **Oberflächenfunktionalisierung**

Einführung funktioneller Gruppen an die Oberfläche durch die Reaktion von Radikalen mit reaktiven Spezies des Plasmas sowie Vernetzung durch die Reaktion von Radikalen untereinander und Ausbildung von C=C-Bindungen

⇒ 3) **Beschichtung: Plasmapolymerisation**

Bildung von hochvernetzten Polymerfilmen durch die Verwendung organischer, niedermolekularer Verbindungen als Prozessgase, wie Allylamin, Acrylsäure, Hexafluorethan, Ethan oder Hexamethyldisiloxan [Lin2003, Guerrouani2007, Choi2007, Jacoby2006]

Diese auftretenden Effekte sind überwiegend von den verwendeten Prozessgasen abhängig. In Tabelle 2.3 sind die wichtigsten Gase mit den Auswirkungen auf die Oberfläche zusammengestellt. Für 1) und 2) wird unterschieden zwischen:

- inerten Gasen (Edelgase)
- reaktiven Gasen (sauerstoff- und stickstoffhaltig, ...)

Obwohl unter Verwendung von Edelgasen oder stickstoffhaltigen Gasen unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet wird, ist der Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen auf die Polymeroberfläche zu beobachten. Zurückzuführen ist dieser Befund durch das Vorhandensein von (nicht abreagierten) Radikalen, die nach dem Öffnen der Plasmakammer an Luft mit Sauerstoff z.B. zu Peroxiden und Hydroperoxiden reagieren können.

Andere Faktoren, welche die Wirkung des Plasmas beeinflussen, sind Leistung, Behandlungszeit, Gasfluss und -druck, Anregungsquelle (MW- oder HF-Plasma) und die Geometrie der Plasmakammer [Nitschke2008].

Tabelle 2.3 Prozessgase und deren Wirkung bei der Oberflächenmodifizierung von Polymeren

Prozessgas	Modifizierung/Auswirkung	Literatur
H ₂ , He, Ne, Ar	<ul style="list-style-type: none"> - Erzeugung von Radikalen, die unter Vernetzung miteinander reagieren, sowie Bildung von C=C-Bindungen - Entfernung von niedermolekularen Verbindungen von der Oberfläche (Ätzen) oder Umwandlung in höhermolekulare Verbindungen (CASING) - Einführung sauerstoffhaltiger Gruppen 	[Paynter2004] [Tamada1993] [Sheu1992] [Hegemann2003] [Liston1994]
sauerstoffhaltige Gase		
O ₂ , H ₂ O, CO ₂ , CO	<ul style="list-style-type: none"> - Einführung sauerstoffhaltiger Gruppen an die Oberfläche (C-OH, C-O, C=O, O-C=O, C-O-O, ...) - besonders O₂ zeigt simultan zur Funktionalisierung Ätztvorgang - Hydrophilierung und Verbesserung der Adhäsion 	[Inagaki1997] [Manenq1999] [Nowak1993] [Long2006]
stickstoffhaltige Gase		
N ₂ , NH ₃	<ul style="list-style-type: none"> - Einbau stickstoffhaltiger Gruppen an die Oberfläche (NH₂, NHR, C=N, C≡N, aber auch R₂N-C=O, O-C=O) - Anteil der NH₂-Gruppen vom Gesamtstickstoffgehalt bei maximal 15 – 20 % - Verbesserung der Adhäsion z.B. gegenüber Epoxiden, Verbesserung der Biokompatibilität 	[Chappel1991] [Plath2003] [Markkula2002] [Bhat2000] [Hegemann2003] [Lin2005]
fluorhaltige Gase		
CF ₄ , SF ₆	<ul style="list-style-type: none"> - Ätzprozess und Plasmapolymersation (Hydrophobierung) simultan möglich, abhängig von der chemischen Zusammensetzung und den Versuchsparametern 	[Manca2008] [Tserepi2006]

2.3.2 Anbindung funktioneller Polymerketten

Ein Nachteil der Niederdruckplasmabehandlung, aber auch anderer (physikalischer und chemischer) Verfahren, liegt in derer heterogener Oberflächenfunktionalisierung, d.h. in dem Einbau einer Reihe unterschiedlichster Funktionalitäten [Markkula2002]. Ein weiterer Nachteil ist eine geringe Stabilität der Funktionalisierung durch Reorientierungsprozesse, ersichtlich an einem zeitlich veränderlichen Benetzungsverhalten der Oberfläche [Weikart2000, Földes2000].

Ein Weg für eine kontrollierte, stabile Modifizierung stellt die kovalente Anbindung funktioneller Polymerketten auf die Oberfläche (Pfropfen, „grafting“) dar, wodurch spezielle Eigenschaften, wie das Adhäsionsvermögen, das Benetzungsverhalten (hydrophil, hydrophob), Säure-Base-Eigenschaften (Polyelektrolyte) oder die biologische Verträglichkeit durch die Wahl eines geeigneten Polymersystems gezielt einstellbar sind.

Es können zwei Arten unterschieden werden, die Anbindung von bereits synthetisierten Polymeren („Grafting to“) und die Pfropfpolymerisation von Monomeren an der Oberfläche („Grafting from“). Voraussetzung sind jeweils reaktive Zentren, die eine Anbindung ermöglichen bzw. eine Polymerisation starten.

„Grafting to“

Abbildung 2.3 zeigt die kovalente Anknüpfung von Polymerketten an funktionelle Gruppen eines Substrates. Die Polymere können entweder über a) funktionelle Seitenketten verfügen oder sind b) an einem Kettenende mit einer funktionellen Gruppe versehen.

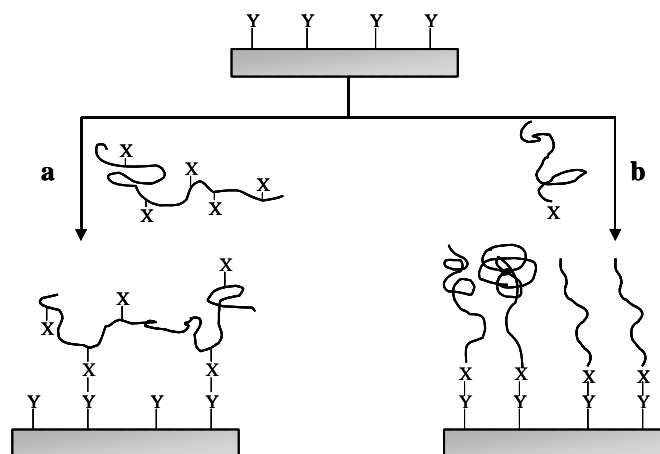


Abbildung 2.3 „Grafting to“ Methode zur Modifizierung von Polymeroberflächen mit a) seitenketten- und b) endfunktionalisierten Polymerketten

Während in a) die Polymerkette unter Bildung einer schlaufen- bzw. knäuelartigen Struktur mehrere Möglichkeiten hat, an die Oberfläche anzuknüpfen, besitzt in b) die Kette nur einen Angriffspunkt. Je nach Pfropfdichte, Kettenlänge und chemischer Natur können sich die Polymerketten in Form eines exakt ausgerichteten Bürstensystems („Polymerbrushes“) von der Oberfläche wegstrecken [Minko2008].

„Grafting from“

Ausgangspunkt für eine Pfropfpolymerisation sind Initiator-moleküle auf der Oberfläche, die z.B. durch die Freisetzung von Radikalen eine radikalische Polymerisation eines Monomers auslösen können (Abbildung 2.4). Dafür werden Foto- und thermische Initiatoren auf der Oberfläche verankert. Zum Beispiel wurden Azo- [Jung2002] und Fotoinitiatoren [Ma2000] in einem ersten Schritt an die Oberfläche fixiert, um in einem zweiten Schritt in Gegenwart von Monomeren (zumeist in verdünnten Lösungen) bei entsprechender Behandlung eine Polymerisation auszulösen.

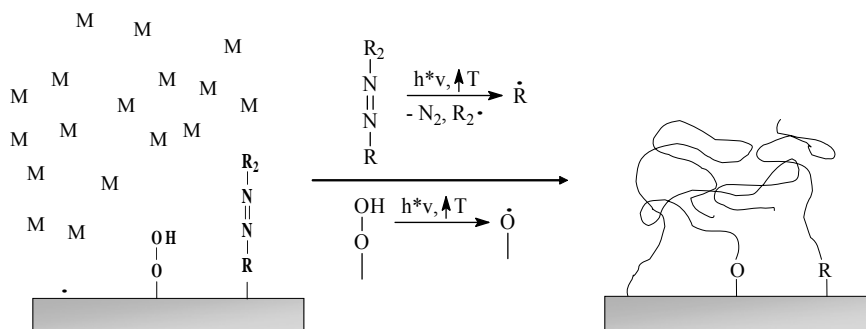


Abbildung 2.4 „Grafting from“ Verfahren zur Modifizierung von Polymeroberflächen durch eine radikalische Pfropfpolymerisation von Monomeren, initiiert durch Radikale, die in situ oder durch den Zerfall von thermo- und fotolabilen funktionellen Gruppen erzeugt werden können

Auch die Erzeugung von relativ stabilen Hydroperoxiden nach einer Plasmabehandlung (Sauerstoff, Argon, Koronaentladung) oder bei UV- und Elektronenbestrahlung sind ein häufig verwendeter Weg, um Radikale bei erhöhten Temperaturen oder einer UV-Bestrahlung auf Polymeroberflächen zu erzeugen [Pesetskii2002, Luo2004]. Eine andere Möglichkeit stellt die direkte Pfropfpolymerisation von Monomeren in der Gasphase an in situ erzeugten Radikalen nach einem Argonplasma oder einer hochenergetischen Bestrahlung (γ-, UV-Strahlung) dar [Avny1978, Meichsner1981, König2002].

2.4 Messmethoden

2.4.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, XPS) ist eine oberflächensensitive Methode zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Elementarzusammensetzung einer oberflächennahen Schicht [Chan1994, Bubert2002, Simon2008]. Für einige Elemente erlauben moderne Spektrometer auch die Bestimmung der Bindungszustände und Oxidationszahlen. Das Messprinzip beruht auf dem photoelektrischen Effekt.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \phi \quad (2.2)$$

Bei der Behandlung mit elektromagnetischer Strahlung (Röntgenstrahlung, meist $K\alpha_{1,2}$ Strahlung von Magnesium (Mg) oder Aluminium (Al)) einer Energie $h\nu$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Frequenz der Strahlung) kommt es zu einer Anregung von kernnahen Rumpfelektronen. Ist die Energie $h\nu$ höher als die Bindungsenergie (E_B , bezogen auf das Fermi-Niveau E_F) und die Austrittsarbeit ϕ (Energie zwischen E_F und Vakuumniveau E_{Vac} , ist bekannt), so gibt es eine Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen aus dem Atomverband abgelöst werden und ins Vakuum eintreten. Diesen sogenannten Photoelektronen verbleibt eine kinetische Energie E_{kin} (Abbildung 2.5). Das Röntgen-Photoelektronenspektrometer ermöglicht das experimentelle Bestimmen der kinetischen Energie. Ist diese bekannt, kann die Bindungsenergie der emittierten Elektronen aus Gleichung (2.2) berechnet werden. Die Bindungsenergie ist charakteristisch für die energetische Lage des Orbitals, aus dem das Elektron emittiert wurde. Da die energetischen Lagen der Orbitale weitgehend elementspezifisch sind, ist eine Zuordnung der für die emittierten Photoelektronen gemessenen Bindungsenergien zu ihren Elementen möglich. Die entfernten Photoelektronen hinterlassen in der Schale (im Orbital) Löcher, so dass nun Elektronen von energetisch höheren Orbitalen die Plätze einnehmen können. Die dabei freiwerdende Energie $h\nu'$ kann Elektronen (aus energetisch höheren Orbitalen) freisetzen. Verlassen diese Elektronen den Atomverband, werden sie als Auger-Elektronen im Spektrum registriert.

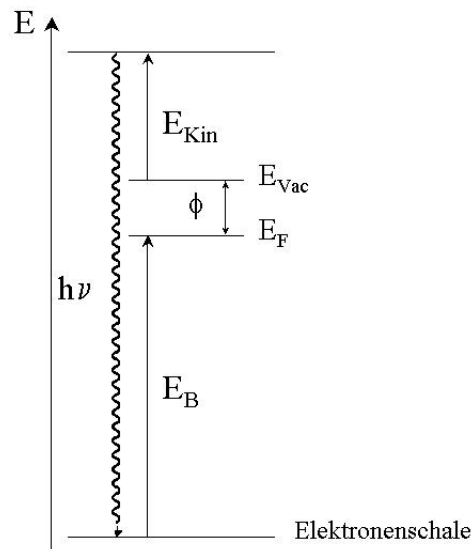


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung des photoelektrischen Effektes




Obwohl die Röntgenstrahlung in den meisten Fällen die Probe durchdringen kann, ist die Informationstiefe bei Verwendung von Mg bzw. Al $K\alpha_{1,2}$ Strahlung für den C 1s-Peak nicht höher als 10 nm. Der Parameter, der die Informationstiefe limitiert, ist die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen. Diese gibt die durchschnittliche Weglänge an, die ein Photoelektron ohne Wechselwirkungen mit anderen Elektronen bzw. Atomkernen zurücklegt. Je weiter das Photoelektron von der Oberfläche entsteht, desto höher die Wahrscheinlichkeit von inelastischen Wechselwirkungen. Durch den teilweisen oder vollständigen Verlust an kinetischer Energie ist entweder kein Austritt aus dem Material möglich oder die inelastisch gestreuten Photoelektronen erscheinen nach ihrer Detektion nur als Untergrund im Spektrum.

Informationen über Oxidationszahlen bzw. die chemische Umgebung (Bindungsverhältnisse, funktionelle Gruppen) eines Elementes können aus energieaufgelösten Elementspektren gewonnen werden. Je nach Oxidationszahl bzw. Bindungspartner verschiebt sich die Elektronendichte am Atom, was mit einer Veränderung der Energie verbunden ist, die zum Ablösen eines Elektrons erforderlich ist. Eine geringe Elektronendichte bewirkt eine höhere effektive Kernladung und demzufolge eine höhere Ablösearbeit (Erhöhung von E_B). Eine höhere Elektronendichte hat das Gegenteil zur Folge, die Ablösearbeit verringert sich. Diese Methode kann bei Polymeren speziell durch eine geeignete Zerlegung der C 1s-Spektren genutzt werden, um Aussagen über die Art und Anzahl funktioneller Gruppen im Oberflächenbereich zu gewinnen.

2.4.2 Benetzung

Für die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit ist die oberste Atomlage des Festkörpers entscheidend. Sie ist eine wichtige Größe für die Charakterisierung der Wechselwirkung von Festkörperoberflächen mit Flüssigkeiten und erlaubt somit Rückschlüsse auf die thermodynamische Adhäsion [Grundke2008].

Tabelle 2.4 Thermodynamische Zustände der Benetzung einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche

1. $\theta_e = 0^\circ$	vollständige Benetzung	
2. $\theta_e > 0^\circ$	unvollständige Benetzung	
$\theta_e < 90^\circ$	benetzend	
$\theta_e > 90^\circ$	nicht benetzend	

Bei Kontakt einer Flüssigkeit mit einer Festkörperoberfläche gibt es zwei mögliche Gleichgewichtszustände (Tabelle 2.4), die von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit (γ_{lv}), der freien Oberflächenenergie des Festkörpers (γ_{sv}) und der fest-flüssig Grenzflächenspannung (γ_{sl}) abhängen. So kommt es entweder zur Spreitung der Flüssigkeit, wobei sich ein Flüssigkeitsfilm ausbreitet. Im anderen Fall wird die Festkörperoberfläche nur unvollständig durch die Flüssigkeit benetzt. An der Dreiphasengrenzfläche fest(s)/flüssig(l)/gas(v) stellt sich ein Gleichgewichtskontaktwinkel θ_e ein (Abbildung 2.6), welcher durch die Young'sche Gleichung beschrieben ist.

$$\gamma_{lv} \cos\theta_e = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.3)$$

In Verbindung mit der Dupré-Gleichung (Kapitel 2.2, Gl. (2.1)) für die reversible thermodynamische Adhäsionsarbeit $W_{sl}a$ ergibt sich für fest/flüssig Grenzflächen die Möglichkeit, mittels der Messung des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit die Adhäsionsarbeit zu berechnen (Young-Dupré-Gleichung).

$$W_{st}a = \gamma_{lv} (\cos \theta + 1) \quad (2.4)$$

Während die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten direkt zugänglich ist, z.B. über die Wilhelmy-Platten- oder Pendant-Drop-Methode, kann die freie Oberflächenenergie der festen Phase nur indirekt über Kontaktwinkelmessungen bestimmt werden. Als gängige Verfahren werden dazu die Methoden nach Zisman [Zisman1964], Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [Wendt1969] und Neumann [Neumann1999] verwendet.

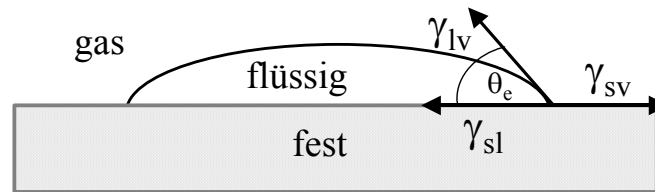


Abbildung 2.6 Bestimmung des Gleichgewichtskontaktwinkels (θ_c) einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche, wobei γ_{lv} die Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Gas, γ_{sv} die Grenzflächenspannung Feststoff/Gas und γ_{sl} die Grenzflächenspannung Feststoff/Flüssigkeit darstellt

Neumann entwickelte das Konzept der „Equation-of-state“ (Zustandsgleichung), nach dem, in Kombination mit der Young-Gleichung (Gl. (2.3)), aus dem experimentell bestimmten Kontaktwinkel und der bekannten Oberflächenspannung der Flüssigkeit über

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (2.5)$$

die Oberflächenenergie des Feststoffes berechnet werden kann. β ist ein empirischer Parameter, für den ein Wert von $0,0001247 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$ bestimmt worden ist.

Voraussagen über die Güte der Benetzung, um somit z.B. auf Adhäsionseigenschaften des Materials zu schlussfolgern, lassen sich mittels des Spreitungskoeffizienten S treffen [Grundke2008, Gennes2004], der wie folgt definiert ist:

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (2.6)$$

Nimmt S einen positiven Wert an, so spreitet die Flüssigkeit auf der Festkörperoberfläche vollständig, was bekanntlich eine notwendige Bedingung für eine gute Adhäsion zwischen Materialien darstellt. Negative Werte von S hingegen haben eine unvollständige Benetzung

zur Folge. Für eine optimale Benetzung ist demnach eine hohe freie Oberflächenenergie des Feststoffes und eine niedrige Oberflächenspannung der Flüssigkeit günstig.

Die Young-Gleichung gilt aber nur für ideale, d.h. ebene, chemisch homogene, nicht deformierbare, unlösliche und nichtreaktive Festkörperoberflächen. In der Realität besitzen Feststoffe jedoch meist raue, (chemisch) heterogene Oberflächen. Der Kontaktwinkel entspricht hier einem metastabilen Zustand, der kleiner oder größer sein kann als der Gleichgewichtskontaktwinkel auf einer idealen Oberfläche. Reale Oberflächen können deshalb besser über Fortschritt- und Rückzugswinkel charakterisiert werden. Die Methode basiert auf der Messung des stabilen maximalen Kontaktwinkels während der Vergrößerung bzw. des stabilen minimalen Kontaktwinkels während der Verkleinerung des Tropfenvolumens der Flüssigkeit über eine Spritze. Die Zunahme des Tropfenvolumens würde zuerst nur ein Ansteigen der Tropfenhöhe, verbunden mit der Vergrößerung von θ , bewirken. Erst ab einem bestimmten Punkt beginnt die Tropfenfront (Dreiphasengrenzlinie) sich auszudehnen. Der Winkel, der sich dabei einstellt, wird als Fortschrittswinkel θ_a bezeichnet. Auf der anderen Seite bewirkt eine Verringerung des Tropfenvolumens anfänglich nur eine Abnahme der Höhe des Flüssigkeitstropfens, bis sich ab dem sogenannten Rückzugswinkel θ_r die Flüssigkeitsfront zurückzieht. Die Differenz zwischen θ_a und θ_r ist die Kontaktwinkelhysterese. Die Hysterese ist kennzeichnend für raue und chemisch heterogene Oberflächen. Auf einer idealen Oberfläche indessen wäre die Hysterese gleich null, Fortschritt- und Rückzugswinkel würden θ_e entsprechen.

Einen Ansatz zur Beschreibung der Kontaktwinkel auf rauen Oberflächen lieferte Wenzel [Wenzel1936]. Er erweiterte die Young-Gleichung zusätzlich durch einen Rauheitsfaktor r , mit θ_w als Gleichgewichtskontaktwinkel der rauen Oberfläche und θ als Gleichgewichtskontaktwinkel einer glatten Oberfläche.

$$\cos\theta_w = r_w \cos\theta \quad (2.7)$$

Ist θ kleiner 90° , so wird θ_w kleiner als θ . Ist θ aber größer als 90° , dann ist auch θ_w größer als θ . Der Nachteil der Kontaktwinkel nach Wenzel ist allerdings, dass θ_w der Kontaktwinkel im Gleichgewicht einer rauen Oberfläche ohne Berücksichtigung der Hysterese ist. Außerdem wird von einheitlich rauen Oberflächen ausgegangen, wie sie aber meist nicht existent sind.

Heterogene Oberflächen werden eher durch das Konzept von Cassie und Baxter [Cassie1944] beschrieben, mit dem Gleichgewichtswinkel θ_c . Mit heterogen werden in diesem

Zusammenhang Oberflächen bezeichnet, die unterschiedliche Domänen mit höheren und niedrigeren freien Oberflächenenergien besitzen.

Besonders bei Polymeroberflächen haben auch kinetische Effekte einen Einfluss auf die Hysterese [Chan1994], verursacht durch die Veränderung der fest/flüssig Grenzfläche während der Benetzung. Migrationsprozesse von Verunreinigungen oder niedermolekularen Bestandteilen an die Oberfläche, oder auch das Eindringen der Flüssigkeit in die Polymerschicht (Quellung) können als Ursache angegeben werden. Ein weiterer Einflussfaktor sind Umorientierungsprozesse von beweglichen Polymerketten und funktionellen Gruppen in Gegenwart unterschiedlicher Umgebungsmedien (Luft, Wasser, unpolare Flüssigkeiten) zur Minimierung der Grenzflächenenergie. An (unpolarer) Luft z.B. ist die Ausrichtung von hydrophoben Bestandteilen zur Grenzfläche fest/gasförmig ausschlaggebend, messbar über den Fortschreitwinkel. In Kontakt mit Wasser orientieren sich vermehrt polare, hydrophile Gruppen und Kettensegmente an die Oberfläche bzw. Grenzfläche fest/flüssig, verdeutlicht durch kleinere Rückzugswinkel. Gezeigt wird dieser Effekt in einer Arbeit von Gagnon unter Verwendung von modifiziertem Poly(ethylen) [Gagnon1984].

2.4.3 Zetapotential

Die Messung des Zetapotentials dient zur Bestimmung der elektrokinetischen Eigenschaften von Festkörperoberflächen und Partikeln [Grundke1995, Delgado2005]. Es ist über vier elektrokinetische Methoden zugänglich, der Elektrophorese, der Elektroosmose, des Sedimentationspotentials und der Bestimmung des Strömungspotentials. An dieser Stelle soll nur auf die letztgenannte Methode eingegangen werden, da diese in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam. Voraussetzung ist, dass die zu untersuchende Oberfläche sich in einem Kapillarsystem anordnen lässt [Jacobasch1996a].

In Kontakt mit einer wässrigen Elektrolytlösung kommt es, je nach Zusammensetzung und Ladung der Oberfläche, zu einer Anlagerung von Ionen (Anionen und Kationen) aus der Elektrolytlösung. Dieser Prozess resultiert in dem Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht (Abbildung 2.7), erstmals beschrieben in Arbeiten von Gouy, Chapmann, Stern und Grahame (GCSG-Modell) [Gouy1910, Chapmann1913, Stern1931, Grahame1947].

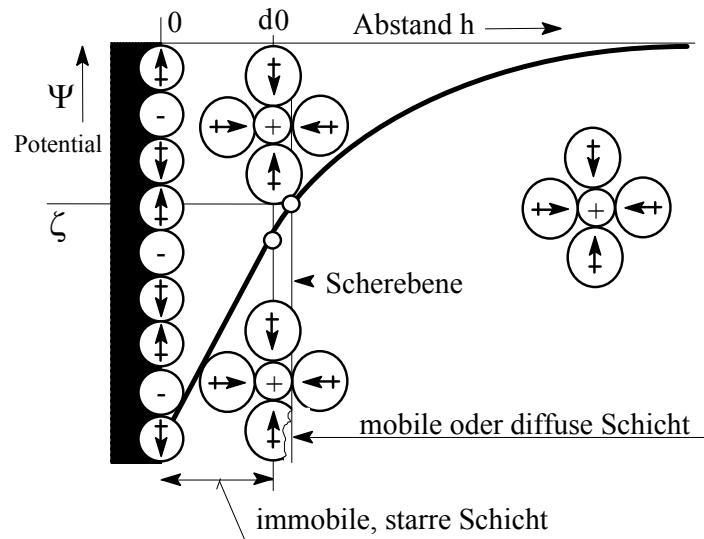


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung der Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht an Partikeln oder Festkörperoberflächen [Jacobasch1996b]

Die Doppelschicht ist aus einer starren, immobilen und einer diffusen, mobilen Schicht zusammengesetzt. Ionen, die sich an der Phasengrenzfläche zur Oberfläche befinden (immobile Schicht), werden durch starke elektrostatische Wechselwirkungen bzw. Van-der-Waals-Wechselwirkungen festgehalten. Mit zunehmendem Abstand zur Phasengrenzfläche verringern sich jedoch die attraktiven Wechselwirkungen, so dass die Ionen nur noch schwach an die Phasengrenze gebunden sind (mobile Schicht), das Potential fällt zum Bulk der Lösung hin exponentiell ab. Strömt auf Grund einer Druckdifferenz Δp die Elektrolytlösung entlang der Oberfläche, so erfolgt ein Abscheren der mobilen Phase. An der resultierenden Scherebene verbleibt ein Potential, das als elektrokinetisches Potential bzw. Zetapotential ζ bezeichnet wird. Das Strömungspotential ΔU , das durch das Vorbeiströmen der Elektrolytlösung entsteht, kann durch zwei am Ende des Strömungskanals positionierte Elektroden erfasst und mit der Gleichung von Helmholtz und Smoluchowski auf das Zetapotential umgerechnet werden:

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta p} \cdot \frac{\eta \kappa}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.8)$$

Dabei ist η die Viskosität der Flüssigkeit, κ die elektrische Leitfähigkeit, ε_r die Dielektrizitätszahl und ε_0 die Influenzkonstante.

Das Zetapotential ist charakteristisch für die elektrochemische Doppelschicht bei gegebenem pH-Wert und Ionenstärke der Elektrolytlösung. Die Veränderung dieser Parameter führt folgerichtig zu einer Veränderung der Doppelschicht und des Zetapotentials.

Polymeroberflächen mit Brönsted- und Lewis-Säure-Base-Gruppen ergeben z.B. in Abhängigkeit vom pH-Wert typische Zetapotentialkurven (Abbildung 2.8) [Jacobasch1996b]. Das Vorhandensein von Säuregruppen bewirkt durch deren Dissoziation im neutralen wässrigem Medium ($\text{pH} \approx 5.6 - 7$) ein negatives Zetapotential. Oberflächen mit basischen Funktionalitäten haben durch die spezifische Adsorption (Protonierung) in Wasser dagegen ein positives Zetapotential.

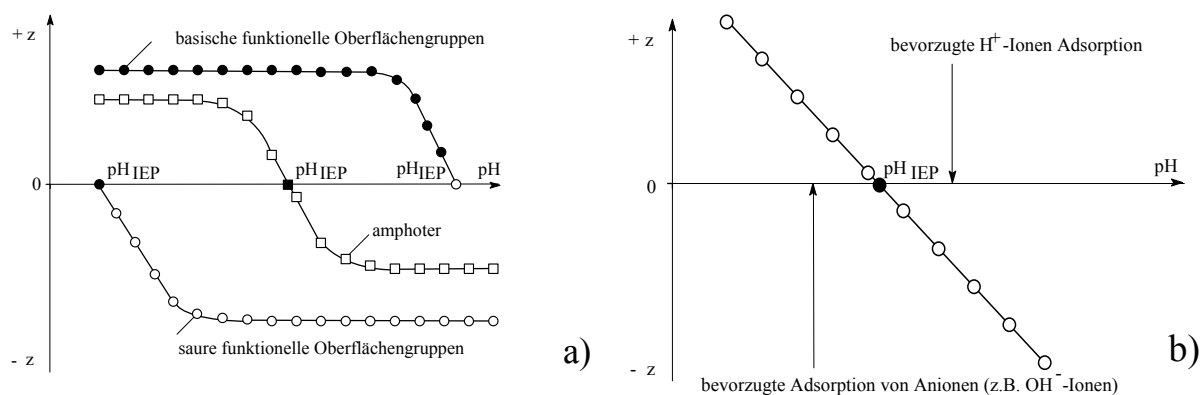


Abbildung 2.8 pH-Wert-abhängiger Verlauf des Zetapotentials von a) säure- und basenfunktionalisierten und b) ungeladenen Polymeroberflächen [Jacobasch1996b]

Ein wichtiges Kriterium für die Bewertung pH-Wert-abhängiger Zetapotentialmessungen ist der isoelektrische Punkt (IEP), an dem das Zetapotential den Wert Null besitzt (Oberflächenladung = 0). Oberflächen mit säurehaltigen Gruppen zeigen einen IEP bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 4$), Oberflächen mit basischen Eigenschaften einen IEP bei höheren pH-Werten ($\text{pH} \gg 4$) [Werner1999]. Der IEP korreliert mit den pK_s - bzw. pK_B -Werten. Ein weiteres Merkmal für Brönsted- und Lewis-Säure-Basensysteme ist die Ausbildung von Plateauphasen durch die vollständige Dissoziation von sauren und basischen Gruppen. Die Aufnahme des pH-Wert-abhängigen Zetapotentials stellt deshalb eine gute Möglichkeit zur Vorhersage der Adhäsionseigenschaften auf der Grundlage des Lewis-Säure-Base-Konzeptes von Fowkes dar.

Aber auch ungeladene Polymersysteme haben durch die bevorzugte Adsorption von Anionen (Cl^- , OH^-) des Elektrolyten im neutralen pH-Bereich ein negatives Zetapotential mit einem IEP bei etwa $\text{pH} \approx 4$ [Werner1999]. Das Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes zeigt für diesen Fall ein lineares Verhalten, ohne Plateaubildung [Schweiss2001, Jacobasch1996b].

Die Ermittlung des Zetapotentials ist aber meist nur bei idealen (eben, chemisch homogen, nicht deformierbar, nicht porös) Oberflächen eindeutig, für die die Scherebene exakt definiert ist. In der Realität sind solche Charakteristika oftmals nicht zutreffend, so dass das erhaltene Zetapotential nicht den wahren elektrokinetischen Charakter der Oberfläche wiedergibt. Beispiele, bei denen keine definierten Scherebenen existieren, sind Oberflächen mit Pfropfpolymerketten, die in die Elektrolytlösung ragen, wie auch in Wasser quellbare Polymeroberflächen [Delgado2005].

2.4.4 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie stellt eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Schichtdicken und optischen Eigenschaften (Brechungsindex, Extinktionskoeffizient, ...) dünner Schichten, z.B. von Polymerfilmen, dar. Das Grundprinzip beruht auf der Änderung des Polarisationszustandes von polarisiertem Licht bei der Reflektion an einer Oberfläche [Azzam1987].

Für die Ellipsometrie wird das elektrische Feld des Lichtes untersucht, welches aus einer zur Einfallsebene senkrechten s-Komponente (E_s) und einer zur Einfallsebene parallelen p-Komponente (E_p) zusammengesetzt ist. Besitzen die s- und p-Komponente die gleiche Phase, so spricht man von linear polarisiertem Licht. Sind die s- und p-Komponente betragsmäßig gleich groß und um 90° phasenverschoben, dann handelt es sich um zirkular polarisiertes Licht. Bei der Verwendung von Licht dieser Polarisationszustände ist die Reflexion an einer Oberfläche, in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel, der Schichtdicke und den optischen Eigenschaften, für die s- und p-Komponente verschieden, wodurch meist elliptisch polarisiertes Licht erzeugt wird.

Die Änderung des Polarisationszustandes wird durch das komplexe Amplitudenverhältnis ρ der Fresnel-Reflexionskoeffizienten r_p und r_s für p- bzw. s-polarisiertes Licht beschrieben. Diese stehen zu den experimentell bestimmbaren ellipsometrischen Parametern Ψ (Amplitudenverhältnis) und Δ (Phasendifferenz) über die ellipsometrische Grundgleichung in Beziehung.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (2.9)$$

Durch die Verwendung eines optischen Modells und eines iterativen mathematischen Verfahrens kann aus den experimentell bestimmten Ψ - und Δ -Werten Schichtdicke, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient ermittelt werden.

2.4.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy, AFM) ist den rastersondenmikroskopischen Verfahren zuzuordnen, welche die Aufnahme von Oberflächentopographien mit einem Auflösungsvermögen im atomaren Bereich gestattet [Binnig1986, AFM2000].

Das Funktionsprinzip ist die Messung von Kräften zwischen einer scharfen Spitze (aus Silizium oder Siliziumnitrid), die an einer elastischen Blattfeder (Cantilever) angebracht ist, und der Probenoberfläche, während die Spitze über die Oberfläche in x- und y-Richtung gerastert wird. Die Bewegungssteuerung wird mit einer piezoelektrischen Keramik erreicht, die sich bei dem Anlegen einer elektrischen Spannung ausdehnt, so dass eine Positionierung auf Bruchteile von Nanometern ermöglicht wird. Auf die Rückseite des freien Endes der Blattfeder wird ein Laserstrahl fokussiert, der daraufhin auf eine zwei- oder viergeteilte Photodiode reflektiert wird. Je nach Oberflächentopographie und der sich daraus ergebenden Auslenkung der Blattfeder (in z-Richtung) wird der Laserstrahl in den einzelnen Segmenten der Photodiode unterschiedlich stark detektiert. Aus den Signalunterschieden in den Segmenten, die ein Maß für die Auslenkung der Blattfeder sind, kann die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Oberfläche berechnet werden.

Das AFM kann in verschiedenen Aufnahmemodi betrieben werden. Zu den wichtigsten sind der „Contact mode“ und der „Tapping mode“ zu zählen. Im „Contact Mode“ steht die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche. Aus der Auslenkung des Cantilevers oder - im „Constant Force Mode“ - aus der nachgeregelten z-Position der Probe bei konstant gehaltener Kraft, wird das Topographiebild der Oberfläche berechnet. Hingegen erfolgt bei dem „Tapping Mode“ die Anregung der Blattfeder bei einer bestimmten Schwingungsfrequenz (nahe der Eigenfrequenz), bei der die Spitze die Probe nur für kurze Zeit in jedem Schwingungszyklus berührt. Hier wird die Dämpfung der Cantileverschwingung für die Erstellung des Topographiebilds genutzt. Dabei wird die mechanische Belastung der Probe, im Gegensatz zum „Contact Mode“, minimiert, was die Untersuchung von empfindlichen Oberflächen (z.B. biologische Oberflächen) zulässt.

Die Oberflächenrauheit kann durch die Bestimmung der RMS-Rauheit (Root Mean Square) charakterisiert werden. Die RMS-Rauheit entspricht der Standardabweichung der Höhenwerte Z innerhalb einer festgelegten Fläche,

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (2.10)$$

mit Z_{ave} dem mittleren Höhenwert, Z_i dem aktuellen Höhenwert und N der Anzahl der Messpunkte.

2.5 Stand der Literatur: Oberflächenmodifizierung von PDMS

Die Oberflächenmodifizierung von PDMS ist für viele Anwendungen notwendig, denn trotz hervorragender Bulk-Eigenschaften ist die geringe Oberflächenenergie und der damit verbundene hydrophobe Charakter von PDMS oft ein Nachteil. Aus diesem Grund existiert eine Reihe an Veröffentlichungen, die sich mit dieser Problematik auseinandersetzen, sei es durch die Modifizierung auf rein physikalischem Wege oder durch eine zusätzliche chemische Nachbehandlung.

Viele Arbeiten zielen auf einen konkreten Einsatz in der Biomedizin für eine kontrollierte Steuerung der Zelladhäsion oder Adsorption von Biomolekülen (Proteinen) [Abbasi2001, Lateef2002, Williams2003, Jiang2006], in der Mikrofluidik zur Hydrophilierung von PDMS-Flüssigkeitskanälen kleinster Dimensionen [Makamba2003, Hellmich2005, Lee2005] oder zur Verbesserung der Adhäsion zu anderen Materialien.

In anderen Veröffentlichungen wird dagegen der Schwerpunkt auf eine detaillierte Aufklärung der Modifizierungsvorgänge und -mechanismen gelegt.

Physikalische Verfahren

Physikalische Verfahren beinhalten die Behandlung der Oberfläche mit hoher Energie, die zur Spaltung von chemischen Bindungen führt und demzufolge eine Funktionalisierung ermöglicht. Die für das PDMS am häufigsten untersuchte Methode ist die Niederdruckplasmabehandlung mittels verschiedenster Gase, u.a. Sauerstoff, Argon, Stickstoff, Ammoniak, Kohlendioxid und Wasserdampf [Everaert1995, Everaert1996, Morra1990,

Owen1994, Fritz1995, Toth1994, Hillborg2000, Williams2003, Kim2004, Weikart2000]. Aber auch die Koronaentladung [*Hillborg1998, Kim2000*], UV/Ozon- [*Hillborg2004, Olah2005, Song2007*] und UV/Excimerstrahlung [*Graubner2005*] werden für eine Modifizierung der Silikonoberfläche genutzt. Es ist hinreichend bekannt, dass diese Modifizierungen durch die Einführung polarer funktioneller Gruppen zu einer Oxidation, verbunden mit einer Erhöhung der Oberflächenenergie und einer Verbesserung der Benetzbarkeit der Oberfläche mit polaren Flüssigkeiten (Wasser) führen.

Große Aufmerksamkeit gilt vermehrt zwei Vorgängen, die einen wesentlichen Einfluss auf die Chemie und die Beständigkeit der Modifizierungsprozesse ausüben:

⇒ Ausbildung einer silikatähnlichen Schicht

⇒ Hydrophobic Recovery

Sehr intensiv wird sich mit diesen Thematiken seit Anfang der 90-iger Jahre auseinandergesetzt.

Heute ist bekannt, dass eine Oxidation der PDMS-Oberfläche unter teilweisem Verlust der Methylgruppen die Bildung von Silanolen (Si-OH) verursacht, die miteinander kondensieren können und eine Umwandlung zu einer dünnen, vernetzten, silikatähnlichen Struktur in der äußersten Oberflächenregion bewirken [*Morra1990, Owen1994, Fritz1995, Toth1994*]. Je nach Modifizierungsbedingungen wird eine Schichtdicke von 7 – 160 nm angenommen [*Hillborg2004*]. Delman [*Delman1969*] schlug einen Mechanismus zur Bildung von Silanolgruppen nach einer Sauerstoffplasma bzw. Koronabehandlung vor (Abbildung 2.9). Einen entscheidenden Einfluss bei der Oxidation und der Abspaltung der Methylgruppen übt demnach die UV-Strahlung einer Wellenlänge kleiner 280 nm aus, die während der Behandlungen entsteht.

Neben Bereichen von unoxidiertem und oxidiertem Kohlenstoff (z.B. O=C-OH, C=O, C-OH), in denen das Silizium von zwei Sauerstoffatomen koordiniert ist, befinden sich zusätzlich Bereiche mit Silizium, welches drei und vierfach von Sauerstoff koordiniert ist. Der Vorgang kann über die XPS-Analyse durch die Verringerung des Kohlenstoff- mit gleichzeitiger Erhöhung des Sauerstoffgehaltes gut nachvollzogen werden. Ein weiteres Indiz ist die Entfaltung des hochaufgelösten Si 2p-Peaks mit einer zusätzlichen Komponente bei ~ 103,4 eV für Silizium, koordiniert von drei und vier Sauerstoffatomen, im Vergleich zum unbehandeltem PDMS mit einer Bindungsenergie des Si 2p-Elektrons von ~ 102,1 eV [*Owen1994, Toth1994, Hillborg1998, Youn2003*]. Die Anteile der jeweiligen Komponenten sind von der Behandlungsmethode und den verwendeten Bedingungen abhängig. Die Niederdruckplasmabehandlung mit Sauerstoff, Kohlendioxid und die Koronaentladung haben

z.B. eine stärkere Wirkung auf die Ausbildung der SiO_x -Schicht als ein Stickstoff oder Ammoniakplasma, die in erster Linie stickstoffhaltige Gruppen, wie primäre und sekundäre Amine, Imine und Nitrile, [Everaert1995, Williams2003, Pruden2005] auf die Oberfläche einführen. Erst die Freisetzung der Probe an Luft zieht unter dem Einbau von Sauerstoffunktionalitäten eine schwache SiO_x -Schicht nach sich.

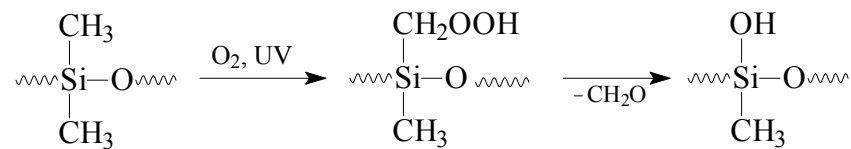


Abbildung 2.9 Mechanismus der Bildung von Silanolgruppen auf der PDMS-Oberfläche nach Delman

Die SiO_x -Schicht unterscheidet sich aber nicht nur in ihren chemischen, sondern auch in den physikalischen Eigenschaften von unbehandeltem PDMS. Die ausgeprägte Netzwerkbildung stellt einen Übergang von einer flexiblen PDMS-Bulkphase zu einer inelastischen, spröden Oberflächenschicht dar. Bar und Delineau [Bar2001, Delineau2001] studierten die Änderung des Elastizitätsmoduls anhand eines Luftplasmas. Die Ergebnisse zeigten sehr deutlich, dass sich mit längeren Plasmazeiten das Elastizitätsmodul der Oberfläche gegenüber dem unbehandelten PDMS erhöht (größere Probensteifigkeit). Eine wichtige Konsequenz der mechanischen Gegensätze sind unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der SiO_x -Schicht und dem darunterliegenden unbehandelten PDMS. Durch die Einwirkung von mechanischen und thermischen Belastungen schon während und nach der Plasmabehandlung entstehen Risse, die bis in das unbehandelte Silikon reichen können [Bowden1999, Makamba2003]. Dieses Ergebnis konnte durch die Verwendung mikroskopischer Methoden, wie SEM und AFM, sehr anschaulich dargestellt werden [Owen1994, Fritz1995, Bar2001, Hennig2006].

Ein Problem, welches Polymere generell betrifft, ist die zeitliche Instabilität der Modifizierungseffekte, sehr gut am Ansteigen der Kontaktwinkel während der Lagerung an Luft zu beobachten. Dieses Phänomen wird als "Hydrophobic Recovery" bezeichnet und tritt bei PDMS im verstärktem Maße auf. Innerhalb kurzer Zeit erfolgt eine Rückkehr der Polarität vom hydrophilen in den Bereich des hydrophoben, unbehandelten Ausgangszustandes. Als Hauptmechanismen gelten allgemein [Owen1994, Toth1994, Kim2000]:

- a) Umorientierung polarer neueingeführter Gruppen in die Bulkphase und unpolarer

Methylgruppen an die Oberfläche zur Minimierung der Grenzflächenenergie, begünstigt durch die hohe Kettenbeweglichkeit des PDMS

- b) Kondensation von Silanolgruppen an der Oberfläche
- c) Migration von niedermolekularen linearen und oligomeren cyclischen hydrophoben Siloxanen an die Oberfläche [Hillborg2001]

Bei milden Reaktionsbedingungen können alle drei Mechanismen in Betracht gezogen werden, da die SiO_x -Schicht nur schwach ausgebildet und die Kettenbeweglichkeit für a) und b) ausreichend vorhanden ist. Härtere Bedingungen und damit stärkere SiO_x -Schichten schränken die Kettenbeweglichkeit allerdings stark ein, so dass a) und b) so gut wie ausgeschlossen werden können. Als Hauptursache ist daher die Migration von niedermolekularen und oligomeren Siloxanen an die Oberfläche anzusehen, deren Dicke nach Toth [Toth1994] dünner als 3 nm ist. Ein entscheidender Faktor für den Migrationsprozess ist die schon erwähnte Bildung von Rissen in der SiO_x -Schicht, die ein Passieren der Siloxane erst ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass mit höherem Ausmaß der Risse auch die „Hydrophobic Recovery“ schneller verläuft, thermische sowie mechanische Belastungen führen zusätzlich zu einer Beschleunigung [Morra1990].

Kim [Kim2000, Kim2006] schlussfolgerte aus vergleichenden Untersuchungen von extrahierten und nicht extrahierten PDMS-Proben nach einer Koronaentladung, dass die „Hydrophobic Recovery“ überwiegend von Siloxanen kontrolliert wird, die in situ während der Behandlung gebildet werden.

Die Rückkehr der PDMS-Oberfläche in den hydrophoben Ausgangszustand hätte für eine längerfristige Einsatzdauer negative Auswirkungen, weshalb eine Stabilisierung erforderlich ist. Die hydrophilen Eigenschaften können z.B. durch die Lagerung bei tiefen Temperaturen oder in einem polaren Medium, wie Wasser, aufrechterhalten werden, bei denen die Migration (aus energetischen Gründen) unterdrückt wird. Erst die Freisetzung an Luft führt zum Einsetzen der „Hydrophobic Recovery“ [Morra1990].

Everaert [Everaert1995] erreichte zudem eine zeitliche Stabilisierung der Wasserkontaktwinkel nach wiederholenden Plasmabehandlungen (6 mal) mit Kohlendioxid, Argon und Ammoniak in Abständen von 24 Stunden. Als Ursache nahm er die Erhöhung des Vernetzungsgrades der Oberfläche an.

Die gebräuchlichste Methode ist jedoch eine Anbindung von niedermolekularen und polymeren (hydrophilen) Verbindungen als Schutzschicht gegenüber der Migration niedermolekularer und oligomerer Siloxane.

Chemische Nachbehandlung von plasmabehandelten PDMS-Oberflächen

In der Literatur werden zumeist zwei Wege für die kovalente Anbindung von niedermolekularen oder polymeren Verbindungen an eine aktivierte PDMS-Oberfläche beschrieben: ⇒ „Grafting from“

⇒ „Grafting to“

wobei der ersten Variante eine höhere Aufmerksamkeit zukommt.

Wie in Kapitel 2.3.2 schon erläutert, kann der „Grafting from“-Schritt, d.h. eine Pfropfpolymerisation funktioneller Monomere, über die Erzeugung von Radikalstellen durch eine Behandlung im Niederdruckplasma oder mit energiereicher Strahlung an der Oberfläche ausgelöst werden. Die für eine PDMS-Modifizierung meist verwendeten Monomere sind (Meth)acrylverbindungen, wie Acrylsäure [Lai1995, Hu2002, Völcker2001, Elvira2003, Patrino2006], Acrylamid, Dimethylacrylamid [Hu2002, Lai1995, Parvin2008], 2-Hydroxyethylmethacrylat [Lee1994, Abbasi2002], Acrylnitril [He2003] und Glycidylmethacrylat [Völcker2001].

Hu machte sich über die UV-Bestrahlung gebildete Methylenradikalen ($\text{Si-CH}_2\cdot$) direkt zu nutze, um verschiedene Acrylate aus einer verdünnten wässrigen Lösung auf die PDMS-Oberfläche zu polymerisieren [Hu2002]. Völcker verwendete ebenso freigewordene Radikale nach einer Argonplasmabehandlung für die Polymerisation von Acrylsäure in der Gasphase [Völcker2001]. Auch eine Reaktion der Radikale an Luft zu Hydroperoxiden ist ein bewährtes Mittel, um anschließend in Anwesenheit verdünnter Monomerlösungen bei erhöhten Temperaturen Peroxidradikale freizusetzen [He2003]. Der Nachweis von Peroxidradikalen konnte über die Reaktion mit Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) erbracht werden [Lai1995, Lee1996].

Der Ausgangspunkt für eine Funktionalisierung über den „Grafting to“-Prozess ist der Einbau von Silanolgruppen z.B. nach einem Niederdruckplasma oder einer Koronaentladung. Diese können aufgrund der Ausbildung von stabilen Si-O-Si-Bindungen sehr gut mit Alkoxysilanen reagieren. Malpass und Lateef [Malpass2002, Lateef2002] setzten nach einem Wasserdampfplasma die oxidierte PDMS-Oberfläche mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (γ -APS) um, welches dadurch über freie Aminogruppen zur Immobilisierung von Biomolekülen befähigt war. Ein ähnliches Konzept wurde durch die Anbindung hydrophiler, alkoxy-endfunktionalisierter Poly(ethylenglycole) von Papra und Hellmich verfolgt [Papra2001, Hellmich2005].

Olander [Olander2002, Olander2003] hingegen nutzte die Tatsache der Bildung von reaktiven Si-H-Gruppen nach einem Argonplasma [Gaboury1992] für eine platinkatalysierte Hydrosilierungsreaktion von Allyl- und Vinylverbindungen für eine gezielte Modifizierung der PDMS-Oberfläche.

Verbesserung der Adhäsion zu anderen Materialien

Die Verbesserung der Adhäsion spielt in elektronischen Bauteilen oder in der Mikrofluidik, in denen PDMS u.a. als Dichtungsmaterial fungiert, eine entscheidende Rolle. Dabei ist ein Verbund oftmals zwischen Silikonelastomeren untereinander oder zu Glas- bzw. Siliziumoberflächen erforderlich. In diesem Kontext wird die Einführung von Silanolgruppen über eine Plasmabehandlung ausgenutzt, die über die Kondensation mit Silanolgruppen des jeweils anderen Substrates ohne den Einsatz eines Klebstoffes eine stabile, kovalente Si-O-Si-Bindung ermöglichen [Bhattacharya2007, Katzenberg2005, Eddings2008]. Morent [Morent2007] erkannte, dass eine zufriedenstellende Haftung zwischen zwei PDMS-Elastomeren nur erreicht wird, wenn diese nach einem Sauerstoffplasma zeitnah miteinander in Kontakt gebracht werden. Schon eine eintägige Lagerung an Luft vor dem Haften führte durch die Bildung einer dünnen hydrophoben Schicht aus niedermolekularen und oligomeren Siloxanen zum Verlust der guten Adhäsionseigenschaften.

Lai ermittelte die Haftung zu einem Acrylatklebeband (Peel-Test) nach der Plasma-behandlung mit verschiedenen Prozessgasen (O_2 , Ar, NH_3) [Lai1996] sowie einer Pfropfpolymerisation mit Acrylsäure und Acrylamid [Lai1995]. Die besten Ergebnisse wurden daraufhin bei dem Einbau von stickstoffhaltigen Gruppen erzielt (Ammoniakplasma und Acrylamid-Grafting).

Ein „Grafting from“ von Acrylamid verwendete auch Konar [Konar1996], um die Adhäsion zu Maleinsäureanhydrid modifizierten bzw. sulfonierten EPDM-Elastomeren (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) zu erhöhen. Da die Amidgruppen mit den Anhydridgruppen des EPDM-Elastomers bei erhöhten Temperaturen kovalente Bindungen ausbilden, wurde für diesen Fall eine größere Haftung gegenüber der auf Dipolwechselwirkungen beruhenden sulfonierten EPDM-Oberfläche erhalten.

3 Zielstellung

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teilgebiete gegliedert. Im Mittelpunkt des ersten Teils steht die Verbesserung der Adhäsion von PDMS-Oberflächen zu einem fotostrukturierbaren Epoxidharz mit dem Hintergrund der Anwendung in der mikroelektronischen „Packaging“-Technologie (Gehäusetechnik) von Chips. Aufgrund der niedrigen freien Oberflächenenergie und des chemisch inerten Verhaltens von PDMS ist jedoch eine schlechte Adhäsion zwischen beiden Materialien zu erwarten. Für die Einführung von funktionellen Gruppen zur Erhöhung der freien Oberflächenenergie und der Reaktivität soll die PDMS-Oberfläche deshalb über die Niederdruckplasmabehandlung mit zwei verschiedenen Prozessgasen aktiviert werden.

Wie aus der Literatur bekannt ist (Kapitel 2.5), stellt die zeitliche Instabilität des Benetzungsverhaltens („Hydrophobic Recovery“) der plasmamodifizierten PDMS-Oberflächen ein großes Problem dar. Ein Weg für eine Stabilisierung ist, wie in Kapitel 2.5 bereits angeführt wurde, die Anbindung von Polymeren als eine Art Schutzschicht vor der Migration von niedermolekularen linearen und oligomeren cyclischen hydrophoben Siloxanen an die PDMS-Oberfläche. In vielen Arbeiten wird für die Realisierung meist das „Grafting from“-Verfahren von polymerisierbaren Monomeren verwendet. Demgegenüber kann auch die „Grafting to“-Methode auf PDMS sehr gut übertragen werden, da durch die Plasmabehandlungen reaktive Gruppen gebildet werden, die z.B. mit funktionellen Polymeren reagieren können. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem „Grafting from“ ist die Anbindung von Homo-, Co- oder Terpolymeren mit definierten Eigenschaften, wie dem Polymerisationsgrad, der Polydispersität oder der Co- bzw. Terpolymerzusammensetzung. Jedoch wird bisher auf die große Bandbreite dieser Möglichkeiten der PDMS-Modifizierung über die „Grafting to“-Technik kaum zurückgegriffen, meist wird sich auf die Anbindung von vorwiegend niedermolekularen (γ -APS), aber auch von polymeren, endfunktionalisierten Silanen beschränkt (Kapitel 2.5). Daraus ergibt sich die Motivation des zweiten Teils der Arbeit.

Ausgehend von den plasmabehandelten PDMS-Oberflächen werden neue Konzepte für eine kovalente Anbindung funktioneller, reaktiver Polymere über das „Grafting to“-Verfahren vorgestellt. Neben dem Ziel der Verbesserung der Langzeitstabilität in Form einer permanenten (hydrophilen) Oberflächenmodifizierung soll ein gezielter Einbau ausgewählter Funktionalitäten erreicht werden, wodurch eine Steuerung der Oberflächeneigenschaften ermöglicht wird. Somit wäre neben der Verbesserung der Adhäsionseigenschaften, auch ein breites Anwendungsfeld für die modifizierten Silikone, z.B. in der Biomedizin, gegeben.

Für beide Zielstellungen ist es notwendig, den Mechanismus der Oberflächenmodifizierung durch die Niederdruckplasmabehandlung zu verstehen. Die Oberflächeneigenschaften werden deshalb mit XPS, Kontaktwinkel- und elektrokinetischen Messungen (Zetapotential) und Rauheitsuntersuchungen umfassend charakterisiert.

Für die „Grafting to“-Reaktionen werden reaktive Polymere eingesetzt, die zum Teil über eine freie radikalische Copolymerisation synthetisiert werden. Die Oberflächeneigenschaften der so hergestellten modifizierten PDMS-Schichten werden hinsichtlich der Verfügbarkeit funktioneller, reaktiver Oberflächengruppen mittels Ellipsometrie, XPS, Kontaktwinkel- und Zetapotentialmessungen sowie der AFM untersucht.

Um den Effekt der Oberflächenmodifizierung auf die praktische Anwendbarkeit z.B. auf Adhäsionseigenschaften des PDMS nachweisen zu können, wird die Haftfestigkeit zwischen PDMS und einem fotostrukturierbaren Epoxidharz untersucht.

4 Verbesserung der Adhäsion von PDMS-Oberflächen

Ausgangspunkt dieser Arbeit war das Ziel, die Adhäsion eines industriellen PDMS-Elastomers zu einem fotostrukturierbaren Epoxidharz zu verbessern.

Das Konzept basiert auf der Funktionalisierung der PDMS-Oberfläche über mikrowelleninduzierte Niederdruckplasmabehandlungen mit Sauerstoff und Ammoniak als Prozessgase. Neben der Erhöhung der freien Oberflächenenergie soll u.a. speziell über den Einbau von Silanol-, Carbonsäure-, Alkohol- bzw. Aminogruppen die Ausbildung von kovalenten Bindungen zu den Epoxidgruppen des Harzes (vor und während dessen Aushärtung) einen entscheidenden Beitrag für die Erhöhung der Adhäsion leisten (Abbildung 4.1). Aufgrund der hohen Ringspannung der Epoxide sind die genannten Gruppen fähig, den Epoxidring über einen nukleophilen Angriff unter Bildung von Alkoholgruppen zu öffnen [Braun1990, Organikum1999, Iyer2003].

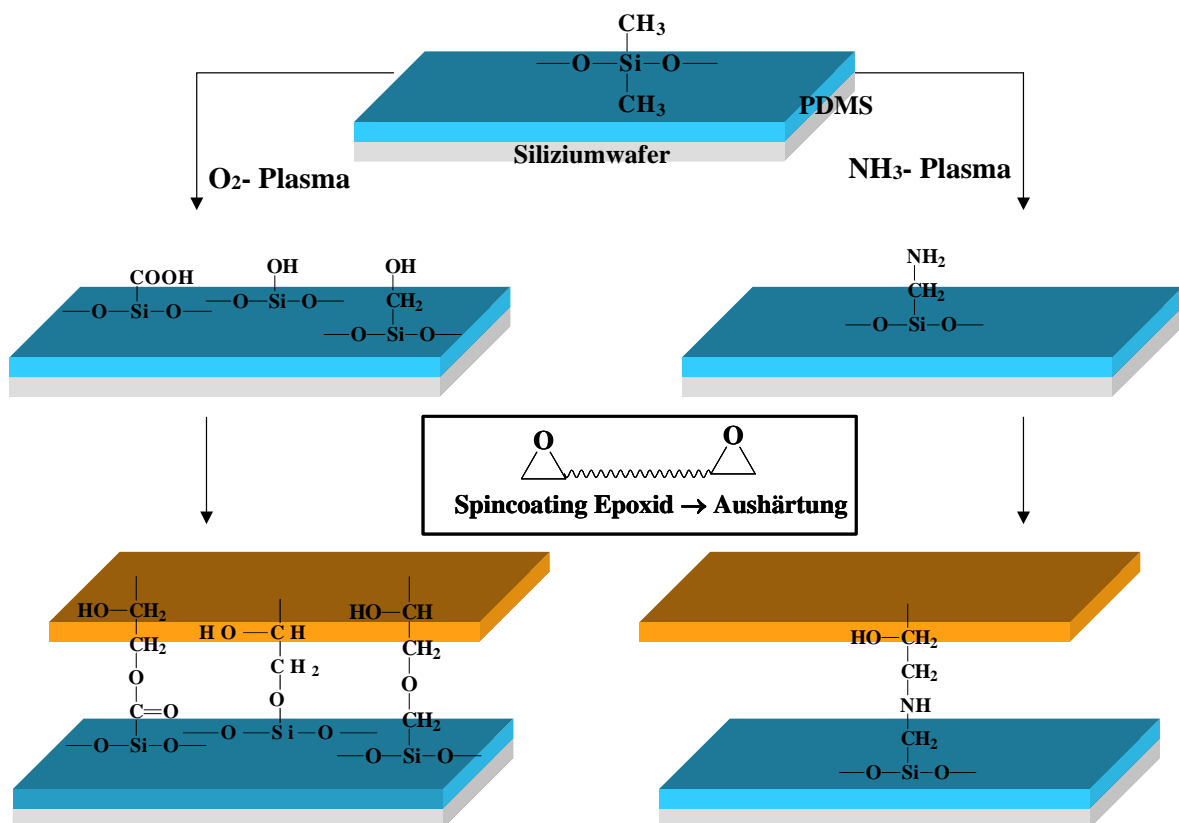


Abbildung 4.1 Niederdruckplasmabehandlung von PDMS-Oberflächen zur Erzeugung von funktionellen Gruppen für die Erhöhung der freien Oberflächenenergie und zur Ausbildung kovalenter Bindung zu einem Epoxidharz

Um die Adhäsionseigenschaften des Silikons zu verbessern, mussten zunächst die Bedingungen der Plasmaaktivierung optimiert werden (Plasmaleistung und Behandlungszeit). Nach jedem Modifizierungsschritt wurden die Oberflächeneigenschaften mit XPS, Kontaktwinkel und Zetapotential quantifiziert.

Das verwendete Silikon war ein additionsvernetzendes, platinkatalysiertes 1-Komponenten-Elastomer, das für eine Verbesserung der mechanischen Stabilität zusätzlich einen Füllstoff enthielt. Dieser war jedoch nicht bekannt, in den meisten Fällen wird aber Siliziumdioxid eingesetzt [Elias1992A].

Um realistische, anwendungsnahe Aussagen treffen zu können, wurde eine mittels Siebdruck hergestellte Silikonoberfläche verwendet (Abbildung 4.2). Die Siebdrucktechnik ist ein Verfahren, bei dem die Druckfarbe (hier: unvernetzte PDMS-Komponenten) mittels eines Rakels durch eine Schablone aus einem feinen netzartigen Gewebe aus Stahl, Bronze, Kunststoffen oder natürlicher Seide auf ein Substrat gepresst wird [Wacker2].

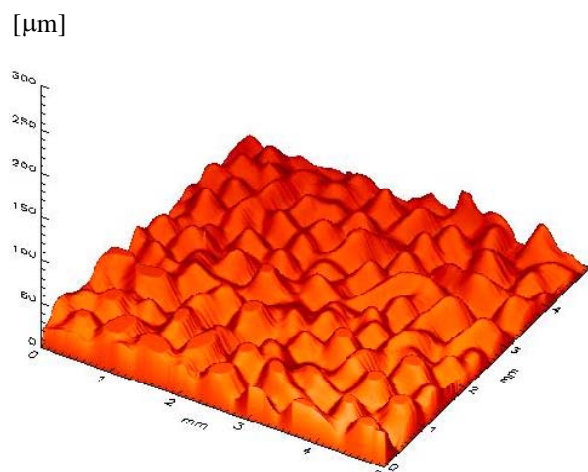


Abbildung 4.2 Typische MicroGlider-Aufnahme der Oberflächentopographie eines über Siebdruck beschichteten Siliziumwafers mit PDMS. Die Bildgröße beträgt $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

Für die mittlere quadratische Rauheit (RMS) der Silikonoberfläche wurde mittels des MicroGlider ein Wert von $5,6 \text{ µm}$ ermittelt. Für solch hohe Rauheiten reflektieren die gemessenen Kontaktwinkel aber nicht die thermodynamisch aussagekräftigen Kontaktwinkel, die in Verbindung mit der Young-Gleichung (Gleichung 2.3, Kapitel 2.4.2) zur Berechnung der freien Oberflächenenergie (γ_{sv}) herangezogen werden können. Dennoch sind sie hilfreich, um Veränderungen des Benetzungsverhaltens nach verschiedenen Modifizierungen zu quantifizieren.

Wenn nicht anders erwähnt, wurden für die Untersuchungen in diesem Kapitel die rauen Oberflächen verwendet.

Die genaue Zusammensetzung des Epoxidharzes, inklusive der Härterkomponente, war nicht bekannt. In der Regel werden Epoxidharze als Prepolymere aus der Kondensation von Polyphenolen (z.B. Bisphenol A) und Epichlorhydrin gewonnen, die reaktive Epoxidendgruppen enthalten. Mit Hilfe von Di- und Triaminen, Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden können die Epoxidharze schließlich ausgehärtet werden [May1973, Braun1990, Elias1992A, Habenicht1997].

4.1 Sauerstoffplasmabehandlung von PDMS-Oberflächen

XPS

Tabelle 4.1 zeigt die aus den Übersichtspektren ermittelte elementare Zusammensetzung der PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit der Plasmaparameter. Die Zusammensetzung der unbehandelten Oberfläche entspricht etwa dem stöchiometrischen Verhältnis des unbehandelten PDMS mit [C]:[O]:[Si] = 2:1:1.

Tabelle 4.1 Elementare Zusammensetzung der PDMS-Oberflächen vor und nach der Sauerstoffplasmabehandlung in Abhängigkeit der Plasmaparameter

Plasmaleistung [W]	Behandlungszeit [s]	C [at %]	O [at %]	Si [at %]	[C]:[O]	[C]:[Si]
0	0	49,1	26,7	24,2	1,8	2,0
100	15	31,4	48,3	20,3	0,7	1,5
300	15	28,7	52,7	18,6	0,5	1,5
600	15	29,0	51,3	19,7	0,6	1,5
100	60	28,2	52	19,8	0,5	1,4
300	60	29,8	50,7	19,5	0,6	1,5
600	60	22,1	56,7	21,2	0,4	1,0
600	300	22,2	50,5	27,3	0,4	0,8
600	600	21,7	56,6	27,7	0,4	0,8

Die Behandlung mit einem Sauerstoffplasma führt zu einer Absenkung des Kohlenstoff- und einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Oberflächenschicht. Mit steigender Plasmaleistung und Behandlungszeit ändert sich das [C]:[O]-Verhältnis bis auf $\approx 1:2$. Gleichzeitig

verschiebt sich das [C]:[Si]-Verhältnis auf $\approx 1:1$. Diese Befunde deuten auf einen teilweisen Abtrag der Methylgruppen, verbunden mit der Ausbildung einer silikatähnlichen Schicht (SiO_x) hin, wie es aus der Literatur bekannt ist (siehe Kapitel 2.5). Dieser Vorgang erreicht jedoch einen Grenzwert, der Kohlenstoff wird nicht vollständig entfernt, es findet keine Umwandlung in eine reine Silikatschicht statt.

Nähere Informationen über die Bindungsverhältnisse des verbleibenden Kohlenstoffs nach der Plasmabehandlung können aus hochaufgelösten C 1s-Spektren gewonnen werden (Abbildung 4.3).

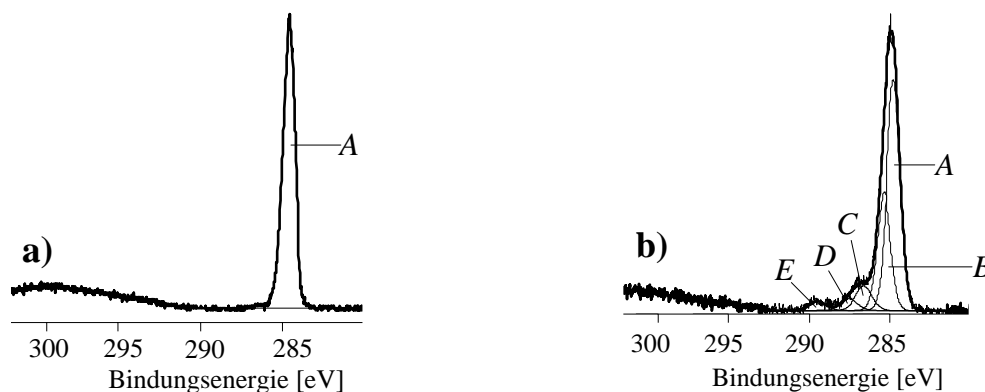


Abbildung 4.3 Hochaufgelöste C 1s-Spektren von a) unbehandeltem und b) sauerstoffplasmabehandeltem PDMS bei einer Plasmaleistung von 600 W und einer Behandlungszeit von 15 s

Im Gegensatz zu einer unbehandelten PDMS-Oberfläche ist eine Oxidation der Methylgruppen anhand zusätzlicher Komponentenpeaks bei höheren Bindungsenergien zu erkennen, verursacht durch den Einbau sauerstoffhaltiger Gruppen, wie Alkoholen (C-OH), Ketonen (C=O) und Carbonsäuren (O-C=O) (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2 Bindungsenergien und Strukturelemente einer sauerstoffplasmabehandelten (600 W, 15 s) PDMS-Oberfläche nach der Entfaltung des hochaufgelösten C 1s-Spektrums

Peak	Bindungsenergie [eV]	Strukturelement
A	284,4	$\underline{\text{C}}\text{-Si}$
B	285,0	$\underline{\text{C}}_x\text{H}_y$
C	286,3	$\underline{\text{C}}\text{-OH}$
D	287,2	$\underline{\text{C}}\text{=O}$
E	289,3	$\text{O-}\underline{\text{C}}\text{=O}$

Eine Möglichkeit der detaillierten Untersuchung der Bindungszustände des Siliziumatoms bieten hochaufgelöste Si 1s-Spektren. Da das Si 1s-Elektron eine Bindungsenergie im Bereich von 1840 eV besitzt, ist dessen Ionisation über die Verwendung der $L\alpha$ -Strahlung einer Silberanode ($h\nu = 2984$ eV) möglich. Die Photonenenergie für die Aufnahme von XPS-Spektren üblicherweise genutzte $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung einer Magnesium- oder Aluminiumanode ($h\nu \approx 1253,6$ eV bzw. 1486,6 eV) ist dagegen zu gering.

Für die experimentelle Umsetzung wurde ein additionsvernetzendes Modellsilikon verwendet, welches für die Untersuchungen in Kapitel 5 zum Einsatz kam.

Die Bindungsenergie des Si 1s-Peaks einer unbehandelten PDMS-Oberfläche (Komponente A) liegt bei 1842,0 eV (Tabelle 4.3). Nach der Plasmabehandlung ist eine Peakverbreiterung zu erkennen (Abbildung 4.4b. – 4.4e). Der hochaufgelöste Si 1s-Peak kann in drei Komponentenpeaks zerlegt werden, die den jeweiligen Bindungsenergien in Tabelle 4.3 zugeordnet werden können.

Tabelle 4.3 Mögliche Bindungszustände des Siliziumatoms nach der Behandlung von PDMS im Sauerstoffplasma, ermittelt über die Aufnahme des hochaufgelösten Si 1s-Spektrums (mit R = CH₃, COOH, ...)

Strukturelement	Bindungsenergie [eV]	Komponente
$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R}^1 \end{array}$	1842,0	A
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R}^1 \end{array}$	1843,1	B
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1843,8	C

Die XPS gestattet es also, die Umwandlung einer unbehandelten PDMS-Oberfläche in eine vernetzte, silikatähnliche Schicht unter Abbau der Methylgruppen bzw. der organischen Substituenten und der Bildung zusätzlicher Si-O-Bindungen zu verfolgen.

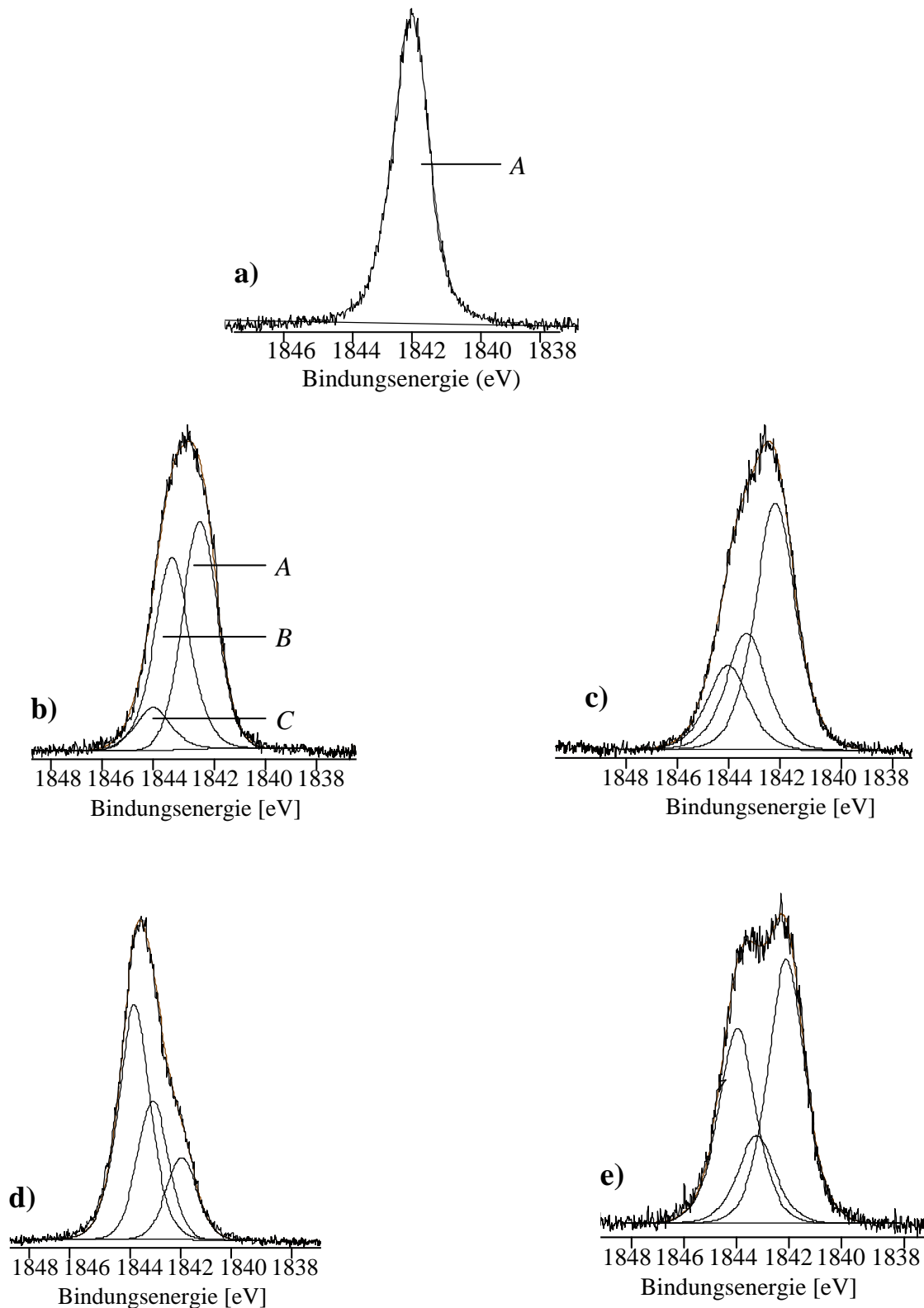


Abbildung 4.4 Hochaufgelöste Si 1s-Spektren von a) unbehandeltem PDMS (Take-off-Winkel = 0°), b + c) nach einem Sauerstoffplasma von 600W, 15s (Take-off-Winkel = 0° bzw. 75°), d + e) nach einem Sauerstoffplasma von 600W, 60s (Take-off-Winkel = 0° bzw. 75°)

Im Gegensatz zum hochaufgelösten Si 2p-Spektrum mit einem maximalen Unterschied der Bindungsenergien der einzelnen Siliziumspezies von etwa 1,3 eV (siehe Kapitel 2.5),

ermöglicht der maximale Unterschied der Bindungsenergien der Siliziumspezies des hochaufgelösten Si 1s-Spektrums von 1,8 eV eine genauere Interpretation des Bindungszustandes des Siliziumatoms von PDMS nach einer Sauerstoffplasmabehandlung.

Unter Verwendung der geringsten Plasmaleistung und Behandlungszeit (100 W, 15 s) ist die Komponente A (koordiniert von 2 Sauerstoffatomen) bei 1842,0 eV gegenüber den Siliziumkomponenten B und C (koordiniert von 3 bzw. 4 Sauerstoffatomen) dominierend. Die Erhöhung der Plasmaleistung führt zu einer geringen Zunahme der Komponenten B und C (mit dem Hauptanteil B) und der Abnahme der Komponente A. Die Erhöhung der Behandlungszeit hingegen zeigt eine stärkere Wirkung auf die Anlagerung von Sauerstoff an das Siliziumatom. Die Komponente A wird deutlich reduziert, gleichzeitig nimmt der Anteil der Siliziumkomponente C stark zu. Bei Bedingungen von 600 W und 60 s sind etwa 50 % des Siliziums in dieser Form und nur noch ungefähr 20 % des Ausgangszustands (A) vorhanden. Große Bereiche innerhalb einer Tiefe bis zu 10 nm sind demnach zu einer ausgeprägten silikatähnlichen Schicht vernetzt.

Die Einbeziehung der winkelabhängigen XPS-Spektren mit Take-off-Winkeln von 60° und 75° (Analysentiefe max. 5 nm bzw. 3 nm) kann zusätzlich einen genaueren Einblick in die Verteilung der einzelnen Komponenten in unterschiedlichen Probertiefen geben (Tabelle 4.4). Hin zu oberflächennahen Bereichen erhöht sich der Anteil der Komponente A in Abhängigkeit der Plasmaparameter, währenddessen der Anteil der Komponente B unverändert bleibt oder abnimmt. Das Verhältnis der Siliziumatome, koordiniert von 3 bzw. 4 Sauerstoffatomen, verschiebt sich auf die Seite der Komponente C, der Anteil der Komponente B ist eher in tieferen Regionen vorzufinden ist. Direkt an der Oberfläche ist daher die Vernetzung stärker.

Überraschend ist jedoch der fast konstant bleibende Anteil der Komponente A bei einer Behandlungszeit von 15 s und der steigende Anteil für eine Behandlungszeit von 60 s mit abnehmender Informationstiefe. Ein denkbarer Grund ist die in Kapitel 2.5 erwähnte „Hydrophobic Recovery“, maßgeblich hervorgerufen durch die Migration von linearen und cyclischen Siloxanen (zu Komponente A zuzuordnen) vom PDMS-Bulk an die Oberfläche. Da mit einem Take-off-Winkel von 75° nur eine Probertiefe von 3 nm analysiert wird, ist anzunehmen, dass eine 1 - 2 nm dünne Siloxanschicht die Oberfläche bedeckt und deshalb für einen wesentlichen Teil der Komponente A verantwortlich ist.

Besonders PDMS-Oberflächen mit einem hohen Anteil der SiO_x-Schicht begünstigen durch die Bildung von Rissen die „Hydrophobic Recovery“ (Kapitel 2.5). Dieser Aspekt kann durch die erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden.

Tabelle 4.4 Verhältnis der Siliziumkomponenten auf der PDMS-Oberfläche nach verschiedenen Sauerstoffplasmabehandlungen, ermittelt aus den hochaufgelösten winkelabhängigen Si 1s-Spektren

	A [%]	B [%]	C [%]	A [%]	B [%]	C [%]
<i>100 W, 15 s</i>			<i>100 W, 60 s</i>			
0°	61,4	38,6	0	38,0	39,3	22,7
60°	59,2	33,3	7,5	35,8	28,9	35,3
75°	61,3	30,0	8,7	47,3	18,9	33,8
<i>300 W, 15 s</i>			<i>300 W, 60 s</i>			
0°	55,0	39,4	5,6	42,2	28,4	29,4
60°	44,9	39,2	15,9	42,1	24,7	33,2
75°	48,4	34,3	17,3	59,3	14,9	25,8
<i>600 W, 15 s</i>			<i>600 W, 60 s</i>			
0°	48,1	42,4	9,5	17,5	29,8	52,7
60°	47,3	35,3	17,4	34,2	19,3	46,5
75°	55,1	26,0	18,9	48,3	16,1	35,6

Die Ergebnisse der hochaufgelösten Si 1s-Spektren lassen aber keine konkreten Aussagen über die Bildung von Silanolgruppen auf der Oberfläche zu, die für die spätere Reaktion mit den Epoxidgruppen des Epoxidharzes und für die Anbindung funktionalisierter Polymere wünschenswert sind.

Zetapotential

Rückschlüsse auf die Bildung von Brönsted sauren Silanol- und Carbonsäuregruppen sind mit dem pH-Wert-abhängigen Zetapotential über die Auswertung der isoelektrischen Punkte (IEP) gut möglich.

In Abbildung 4.5 sind die pH-Wert-abhängigen Zetapotentiale der PDMS-Oberflächen vor und nach einem Sauerstoffplasma in Abhängigkeit a) der Plasmaleistung und b) der

Behandlungszeit zusammengefasst. Unbehandeltes PDMS besitzt keine dissozier- oder protonierbaren Gruppen, das Zetapotential wird ausschließlich von der Adsorption von Ionen (bevorzugt Anionen) aus der Elektrolytlösung bestimmt. Der IEP mit $\text{pH} = 4,2$ liegt in einem typischen Bereich für ungeladene Polymeroberflächen [Werner1999].

Die Behandlung im Sauerstoffplasma verschiebt den IEP zu kleineren pH-Werten. Da das hochaufgelöste C 1s-Spektrum nur auf einen geringen Anteil an Carbonsäurefunktionalitäten schließen lässt, kann daraus gefolgert werden, dass überwiegend Silanolgruppen für die sauren Oberflächeneigenschaften verantwortlich sind. Die Bestimmung des Zetapotentials ist damit, im Kontrast zu anderen oberflächensensitiven Methoden, ein sehr guter Weg für deren qualitativen Nachweis in der obersten Atomlage. Demzufolge ist die zunehmende Verschiebung des IEP ins saure Milieu bei der Erhöhung der Plasmaleistung auf einen zunehmenden sauren Charakter der Oberflächen zurückzuführen (Abbildung 4.5a).

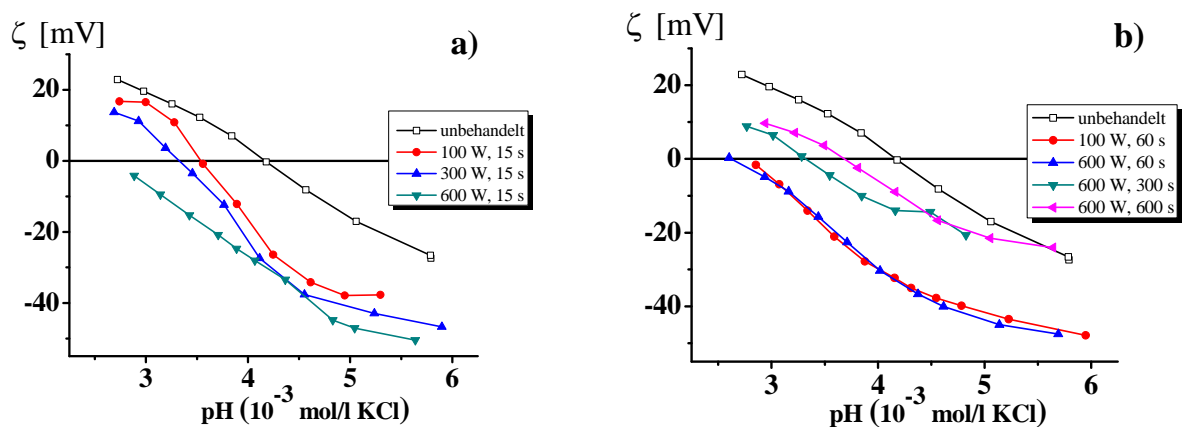


Abbildung 4.5 pH-Abhängigkeit des Zetapotentials von unbehandeltem und sauerstoffplasmabehandeltem PDMS für Behandlungszeiten von a) 15 s und b) ≥ 60 s

Die Erhöhung der Behandlungszeit (Abbildung 4.5b) jedoch scheint solch eine Abhängigkeit nicht erkennen zu lassen. Zwar ist für Bedingungen von 100 W und 60 s im Vergleich zu der kürzeren Behandlungszeit eine Verschiebung zu einem kleineren IEP, wie das hochaufgelöste Si 1s-Spektrum vermuten lässt, zu erkennen. Die Ausdehnung auf 60 s bringt hingegen bei 600 W nur eine geringfügige Veränderung mit sich. Eine weitere Verlängerung der Behandlungszeit auf 300 s und 600 s zieht sogar den Rückgang der sauren Eigenschaften nach sich. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass entweder durch Ätzprozesse oder über die fortschreitende Kondensation Silanolgruppen direkt an der Oberfläche verloren gehen.

Fortschreit- und Rückzugswinkel

Der Fortschreitwinkel ist für unbehandeltes PDMS mit $116,6^\circ$, hervorgerufen durch die wasserabweisenden Eigenschaften der Methylgruppen, erwartungsgemäß hoch (Tabelle 4.5). Überraschend ist dagegen die ausgeprägte Hysterese durch den im Vergleich zu anderen Literaturwerten [Völcker2001] relativ niedrigen Rückzugswinkel von $44,8^\circ$. Als Hauptgrund hierfür kann die hohe Rauheit der PDMS-Oberfläche betrachtet werden (siehe Abbildung 4.2).

Tabelle 4.5 Fortschreit- (θ_a) und Rückzugswinkel (θ_r) der PDMS-Oberfläche vor und nach der Sauerstoffplasmabehandlung in Abhängigkeit der Plasmaparameter und der Lagerungszeit t_L nach der Plasmabehandlung an Luft

Plasmaleistung [W]	Behandlungszeit [s]	$t_L = 0$		$t_L = 1 \text{ Tag}$		$t_L = 7 \text{ Tage}$	
		$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$
0	0	$116,6 \pm 1,3$	$44,8 \pm 0,8$				
100	15	$38,4 \pm 0,4$	$21,5 \pm 0,5$	$68,7 \pm 0,3$	$50,0 \pm 0,4$	$81,4 \pm 5,5$	$55,0 \pm 2,7$
300	15	$42,2 \pm 1,4$	$31,7 \pm 0,4$	$52,8 \pm 1,4$	$39,3 \pm 0,8$	$67,6 \pm 2,4$	$55,2 \pm 0,9$
600	15	$26,3 \pm 5,9$	$14,7 \pm 1,1$	$74,4 \pm 6,0$	$41,0 \pm 1,4$	$95,8 \pm 1,9$	$52,9 \pm 0,7$
100	60	0	0	$37,1 \pm 1,7$	$25,2 \pm 1,0$	$63,2 \pm 0,7$	$45,3 \pm 0,8$
600	60	0	0	$74,4 \pm 6,0$	$41,4 \pm 1,4$	$103,1 \pm 5,0$	$74,9 \pm 0,6$

Die Behandlung im Sauerstoffplasma führt, in Abhängigkeit der Plasmaparameter, durch die Einführung von sauerstoffhaltigen polaren Gruppen, zu einer deutlichen Absenkung der Wasserkontaktwinkel bis hin zu einer vollständigen Benetzung bei Behandlungszeiten von 60 s. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen der XPS-Analyse (inklusive der hochaufgelösten Si 1s-Spektren) und den IEP der pH-Wert-abhängigen Zetapotentiale, die bei längeren Behandlungszeiten auf einen höheren Gehalt der SiO_x -Schicht mit hydrophilen Silanolgruppen schließen lassen.

Der bei der Lagerung an Luft typisch einsetzende Anstieg der Kontaktwinkel („Hydrophobic Recovery“) offenbart sehr deutlich die Instabilität des Modifizierungsprozesses, die sich je nach Plasmaparameter in unterschiedlichen Geschwindigkeiten dem hydrophoben, unbehandelten Ausgangszustand annähern. Als Hauptursache gilt die Migration von hydrophoben linearen und cyclischen Siloxanen an die Oberfläche sowie zu gewissen Teilen auch die Umorientierung von hydrophilen/hydrophoben Gruppen (siehe Kapitel 2.5).

Insbesondere bei Plasmaleistungen von 600 W ist ein sehr rasches Ansteigen zu beobachten, wie in Abbildung 4.6 an dem Fortschreitwinkel nach einer Behandlungszeit von 15 s und nachfolgenden kurzen Lagerungszeiten demonstriert wird. Schon nach einer Stunde ist der Fortschreitwinkel auf einen Wert von $60,9^\circ$ gestiegen, nach einer Woche Lagerung auf etwas weniger als 100° .

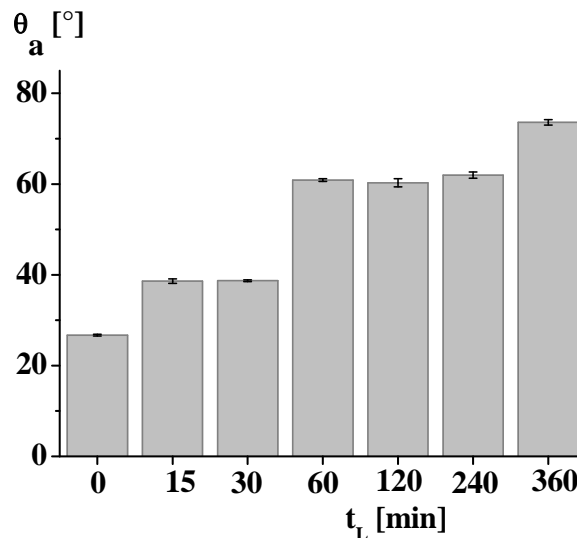


Abbildung 4.6 Fortschreitwasserkontaktwinkel (θ_a) einer sauerstoffplasmabehandelten (600W, 15s) PDMS-Oberfläche in Abhängigkeit der Lagerungszeit t_L an Luft

Für eine weitere Anwendung ist somit eine schnelle Verarbeitung, wie die Beschichtung mit einem Epoxidharz, zweckmäßig.

Durch die Optimierung der Plasmaparameter (hier: Plasmaleistung) kann die „Hydrophobic Recovery“ verzögert werden. Als optimales Verhältnis zwischen Hydrophilierung und „Hydrophobic Recovery“ ist ein Parametersatz von 300 W und 15 s ermittelt worden. Es ist anzunehmen, dass bei diesen Bedingungen einerseits die silikatähnliche Schicht schon genügend ausgebildet ist, um eine Reorientierung funktioneller Gruppen einzuschränken und als Barriere vor der Migration von linearen und cyclischen Siloxanen zu dienen. Andererseits ist die Schicht noch nicht spröde genug, um durch die Bildung von Rissen die Migration der Siloxane zu begünstigen.

Nach einmonatiger Lagerung sind die Fortschreitwinkel aller Proben dennoch auf etwa 100° gestiegen.

4.2 Ammoniakplasmabehandlung von PDMS-Oberflächen

Im Unterschied zum kontinuierlichen Sauerstoffmikrowellenplasma wurde für die Behandlung mit Ammoniak als Prozessgas ein gepulstes Mikrowellenplasma gewählt, mit dem Ziel einer Erniedrigung der effektiven Plasmaleistung zur Realisierung milder Modifizierungsbedingungen (Verhinderung einer zu starken Ausbildung der SiO_x-Schicht).

XPS

Aus Tabelle 4.6 geht hervor, dass die Behandlung von PDMS im Ammoniakplasma stickstoffhaltige Gruppen auf die Oberfläche einführt. Je höher die Leistung und Behandlungszeit, desto höher auch der Stickstoffgehalt. Wesentliche Abweichungen des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes zu unbehandeltem PDMS sind nicht festzustellen, was darauf hindeutet, dass der Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen begrenzt ist und keine oder nur eine schwach ausgebildete SiO_x-Schicht entsteht.

Tabelle 4.6 Elementare Zusammensetzung der PDMS-Oberfläche nach der Ammoniakplasmabehandlung in Abhängigkeit der Plasmaparameter

Plasmaleistung [W]	Behandlungszeit [s]	C [at %]	O [at %]	Si [at %]	N [at %]
0	0	49,1	26,7	24,2	
7	120	52,1	25,4	21,5	1,0
7	600	56,5	23,0	17,2	3,3
10	120	52,9	24,1	20,2	2,8
10	300	47,0	27,0	19,8	6,2

Das hochaufgelöste C 1s-Spektrum kann nach der Modifizierung in 6 Komponentenpeaks zerlegt werden (Abbildung 4.7). Die dazugehörigen Bindungsenergien und Strukturelemente sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Dominierend ist der Komponentenpeak A des unoxidierten Kohlenstoffs der Si-C-Bindung. Komponentenpeak B geht aus Verunreinigungen durch gesättigte Kohlenwasserstoffe hervor. Ursache für den Komponentenpeak C sind stickstoffhaltige Gruppen in Form von Aminen (C-N), gegebenenfalls auch Iminen (C=N) oder Nitrilen (C≡N).

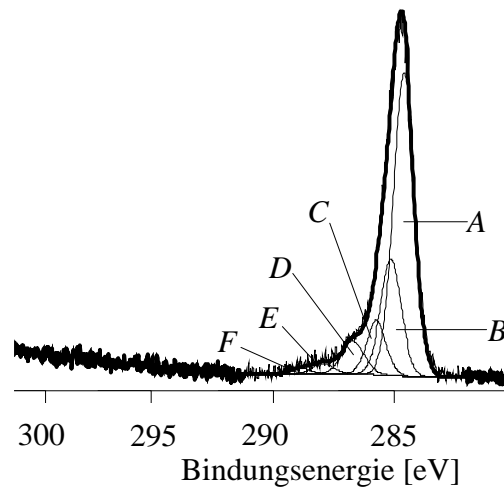


Abbildung 4.7 Hochaufgelöstes C 1s-Spektrum von ammoniakplasmabehandeltem PDMS bei einer Plasmaleistung von 7 W und einer Behandlungszeit von 600 s

Auch die Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen auf die Oberfläche kann durch den Komponentenpeak *D* für Alkohole, *E* für Ketone/Amide und *F* für Carbonsäuren nachgewiesen werden. Diese werden wahrscheinlich durch die Absättigung entstandener Radikalstellen nach der Freisetzung an Luft gebildet.

Tabelle 4.7 Bindungsenergien und Strukturelemente einer ammoniakplasmabehandelten (7 W, 600 s) PDMS-Oberfläche nach der Entfaltung des hochaufgelösten C 1s-Spektrums

Peak	Bindungsenergie [eV]	Strukturelement
A	284,4	$\underline{\text{C}}\text{-Si}$
B	285,0	$\underline{\text{C}}_x\text{H}_y$
C	285,6	$\underline{\text{C}}\text{-N}$
D	286,6	$\underline{\text{C}}\text{-OH}$
E	287,9	$\underline{\text{C}}=\text{O}/\text{N}-\underline{\text{C}}=\text{O}$
F	288,9	$\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$

Da der tatsächliche Anteil an primären Aminogruppen direkt an der Oberfläche mittels der XPS-Analyse nicht direkt bestimmbar ist, wurde die Derivatisierung mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd (TFBA) genutzt [Sabbatini1993, Plath2003]. Dabei reagieren die Aldehydeinheiten des TFBA selektiv mit den primären Aminogruppen unter Abspaltung von Wasser zu einem Imin (Abbildung 4.8). Der Gehalt der daraufhin an die Oberfläche fixierten Fluoratome kann durch die XPS-Analyse detektiert und so auf den Gehalt an primären Aminogruppen umgerechnet werden ($[\text{NH}_2] = [\text{F}]/3$).

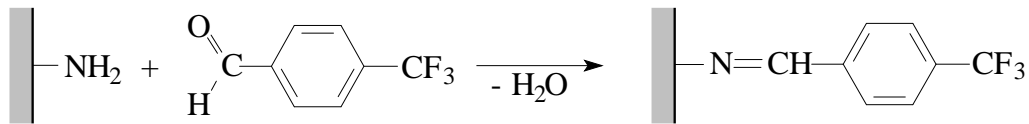


Abbildung 4.8 Derivatisierung der eingeführten primären Aminogruppen nach der Ammoniakplasma-behandlung von PDMS mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd

In Abbildung 4.9 ist der Gehalt an primären Aminogruppen dem des gesamten Stickstoffgehaltes der Oberfläche nach unterschiedlichen Plasmaparametern gegenübergestellt. Die primären Aminogruppen machen demnach nur einen relativ geringen Anteil des Gesamtstickstoffgehaltes aus. Der höchste Gehalt an primären Aminogruppen wird mit 20 % bei einer Plasmaleistung von 7 W mit einer Behandlungszeit von 600 s erzielt. Dagegen hat eine Plasmaleistung von 10 W und eine Behandlungszeit von 300 s zwar den höchsten Stickstoffeinbau zur Folge, davon können aber nur etwa 9 % primären Aminogruppen zugeordnet werden.

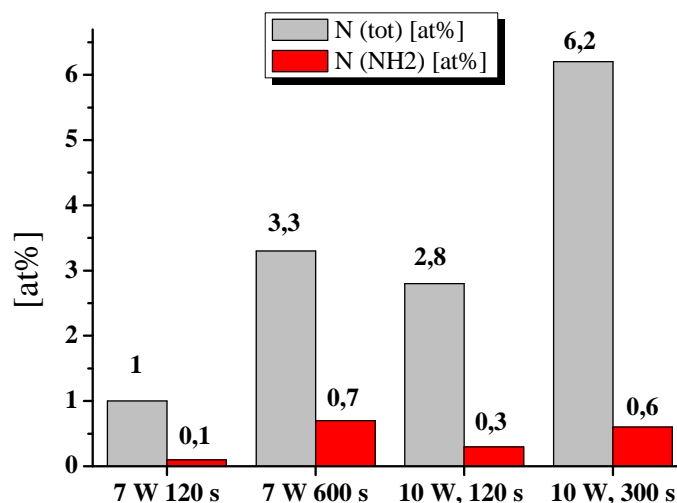


Abbildung 4.9 Vergleich des Gehaltes an primären Aminogruppen (N(NH₂)) zum Gesamtanteil der stickstoffhaltigen Gruppen (N (total)) nach der Behandlung im Ammoniakplasma in Abhängigkeit der Plasmaparameter, bestimmt mittels Derivatisierung mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd

Zetapotential

Zusätzlich kann die Anwesenheit von Amino- und anderen basischen Gruppen auf der PDMS-Oberfläche mittels des Zetapotentials überprüft werden (Abbildung 4.10). Zu Beginn der Messungen bei pH = 5,5 – 6 stellen sich durch die (spezifische) Protonierung für Brönsted basische Gruppen typische positive Zetapotentialwerte ein. Jedoch sind diese zeitlich nicht

stabil, ersichtlich an dem deutlichen Abfall zu negativen Werten, dessen zeitlicher Verlauf (bei einem konstanten pH-Wert) in Abbildung 4.11 dargestellt ist. Dieses Verhalten kann auf die Existenz von schwach angebondenen, funktionalisierten, löslichen Siloxanketten („weak boundary layer“) zurückgeführt werden, die durch die anliegenden hohen Scherkräfte während der Messung entfernt werden. Weniger lösliche, funktionalisierte Siloxanketten, sowohl an der Oberfläche festverankerte basische Gruppen, sorgen schließlich für eine Verschiebung der IEP zu höheren pH-Werten.

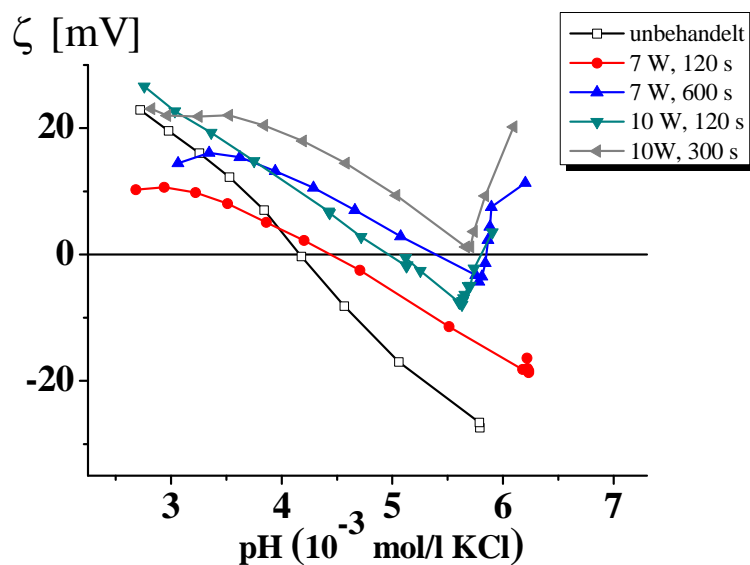


Abbildung 4.10 pH-Abhängigkeit des Zetapotentials von unbehandelten und ammoniakplasma-behandelten PDMS-Oberflächen

Um zu überprüfen, ob die „weak boundary layer“ von bereits auf der Oberfläche vorhandenen niedermolekularen und oligomeren Siloxanketten verursacht wird, wurden die Proben für deren Entfernung vor der Ammoniakplasmabehandlung gründlich mit n-Hexan extrahiert. Da die pH-Wert-abhängigen Zetapotentiale dennoch ein instabiles Verhalten mit Beginn der Messung zeigten, ist zu vermuten, dass vornehmlich während der Ammoniakplasmabehandlung das Silikonnetzwerk unter der Bildung von funktionalisierten, stickstoffhaltigen Siloxanketten angegriffen wird.

Die Annahme kann durch eine Arbeit von Schimmel zum Abbau von PDMS-Netzwerken durch Amine bestätigt werden [Schimmel1988]. Demnach kommt es zu einer Spaltung, insbesondere bei der Anwesenheit primärer Amine, an den Netzknoten und entlang der Netzkette, wobei cyclische und verzweigte Siloxane mit funktionellen Gruppen entstehen.

Übertragen auf die Ammoniakplasmabehandlung ist es denkbar, dass u.a. neutrale Gasmoleküle oder angeregte Zustände des Ammoniaks während der Plasmabehandlung eine

ähnliche Wirkung haben und die oberste Schicht des PDMS-Netzwerkes angreifen und unter Bildung funktionalisierter, basischer, niedermolekularer Siloxanketten zerstören.

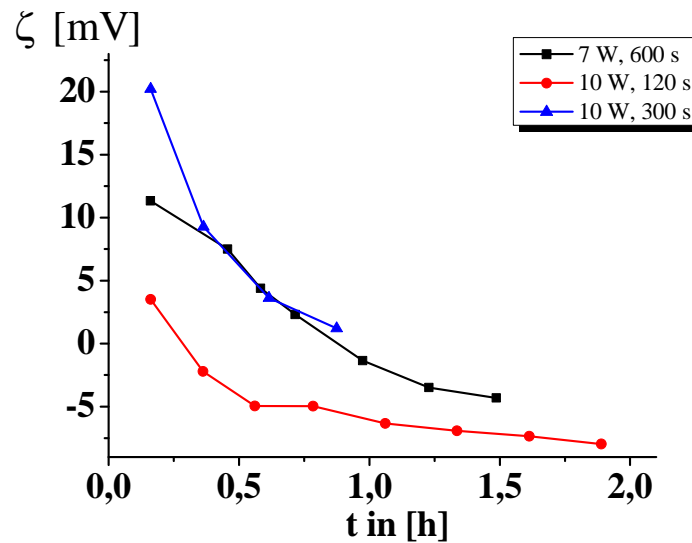


Abbildung 4.11 Zeitabhängiger Verlauf des Zetapotentials zu Beginn der Messungen bei einem pH-Wert von 5,5 - 6 von ammoniakplasmabehandelten PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit der Plasmaparameter

Fortschreit- und Rückzugswinkel

In Tabelle 4.8 ist zu erkennen, dass die Fortschreit- und Rückzugswasserkontaktwinkel durch die Modifizierung im Ammoniakplasma, in Abhängigkeit von den Plasmaparametern, erniedrigt werden. Im Vergleich zum Sauerstoffplasma werden weniger hydrophile Oberflächen erhalten. Ein Hauptgrund liegt in der geringeren Polarität der stickstoffgegenüber den sauerstoffhaltigen Gruppen. Dieses Verhalten wurde von Gourianova [Gourianova2005] an Oberflächen mit hohen Konzentrationen an primären Aminogruppen bzw. sauerstoffhaltigen Gruppen („Self-Assembly Monolayer“, SAMs) demonstriert. Während SAMs (auf der Basis von Alkanthiolen) mit primären Aminogruppen einen Wasserkontaktwinkel von $50,1^\circ$ besitzen, weisen SAMs mit Carbonsäure- und Alkoholgruppen Wasserkontaktwinkel von $12,9$ bzw. $16,9^\circ$ auf.

Die an Luft gelagerten Proben zeigen nach der Plasmabehandlung nur einen langsamen Anstieg der Wasserkontaktwinkel, die Alterung der Oberfläche ist im Gegensatz zu den sauerstoffplasmabehandelten Proben eher schwach entwickelt. Trotzdem steigen die Fortschreitwinkel nach der Lagerung für einen Monat auf etwa 100° an.

Tabelle 4.8 Fortschritt- (θ_a) und Rückzugswasserkontaktwinkel (θ_r) der PDMS-Oberfläche vor und nach der Ammoniakplasmabehandlung in Abhängigkeit der Plasmaparameter und der Lagerungszeit t_L nach der Plasmabehandlung an Luft

Plasmaleistung [W]	Behandlungszeit [s]	$t_L = 0$		$t_L = 1$ Tag		$t_L = 7$ Tage	
		θ_a [°]	θ_r [°]	θ_a [°]	θ_r [°]	θ_a [°]	θ_r [°]
0	0	116,6 ± 1,3	44,8 ± 0,8				
7	120	99,7 ± 0,8	69,3 ± 0,3	102,5 ± 1,0	70,7 ± 0,3	104,5 ± 1,3	67,4 ± 0,9
7	600	64,4 ± 0,4	22,8 ± 1,6	68,1 ± 0,8	23,8 ± 1,0	77,6 ± 0,3	36,5 ± 0,7
10	120	86,5 ± 1,1	45,1 ± 2,5	87,0 ± 1,6	49,3 ± 2,0	97,0 ± 1,1	46,7 ± 1,1
10	300	62,2 ± 0,4	31,1 ± 0,4	62,1 ± 0,5	34,7 ± 0,6	72,4 ± 0,3	44,7 ± 0,6

4.3 Adhäsion zwischen plasmabehandelten PDMS-Oberflächen und einem Epoxidharz

Ein Bestandteil der Arbeit war die Untersuchung der Adhäsion der modifizierten PDMS-Oberflächen zu einem fotostrukturierbaren Epoxidharz.

Als Testverfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit wurde, in Anlehnung an DIN EN ISO 4624, der „Pull-Off“-Test (Abreißversuch) verwendet, eine weitverbreitete Methode zur Untersuchung der Haftung von dünnen Oberflächenschichten zu Substraten (Abbildung 4.12). Gemessen wird die minimale Zugspannung, die erforderlich ist, um die Beschichtung senkrecht zum Substrat, an der schwächsten Grenzfläche (Adhäsionsbruch) oder Stelle (Kohäsionsbruch) abzutrennen. Die Abreißfestigkeit σ ist gegeben durch:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.1)$$

mit F der Abreißkraft in [N] und A der Fläche des Prüfstempels in [mm²].

Nach dem PDMS-Modifizierungsschritt wurde das Epoxidharz umgehend auf die behandelten Oberflächen über Spincoating aufgebracht, um eine (zu starke) Migration von niedermolekularen und oligomeren Siloxanen auf die Silikonoberfläche auszuschließen. Dies könnte durch die Bildung einer „weak boundary layer“ zu einem vorzeitigen Versagen des Verbundes führen.

Die Schichtdicke des Epoxidharzes betrug etwa 20 μm . Die erhaltenen Ergebnisse der Haftungsmessungen ausgewählter Modifizierungsbedingungen nach den Sauerstoff- und Ammoniakplasmabehandlungen sind in Tabelle 4.9 gegenübergestellt.

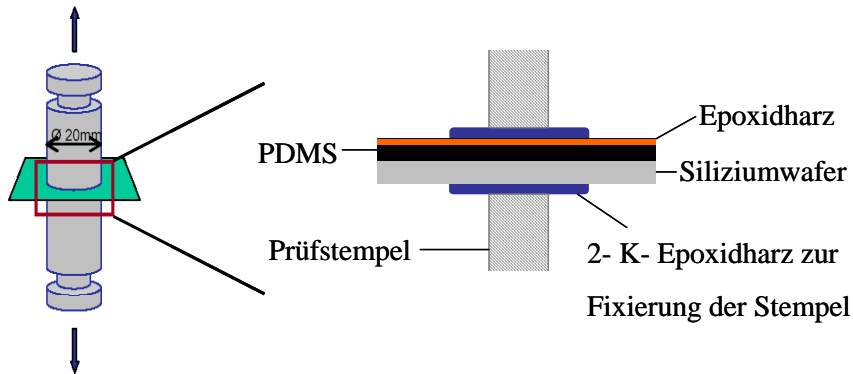


Abbildung 4.12 Schema zur Bestimmung der Adhäsion zwischen einer PDMS-Oberfläche und eines Epoxidharzes mit dem „Pull-Off“-Test

Wie zu erwarten war, ist die Adhäsion ohne jegliche Vorbehandlung der PDMS-Oberfläche zu dem Epoxidharz sehr gering. Nach den Plasmabehandlungen ist ein beträchtlicher Anstieg der Abreißfestigkeit zu erkennen. Diese Ergebnisse sind einerseits auf den Einbau von funktionellen, reaktiven Gruppen (Silanol, Carbonsäure, Alkohole, Amine, ...) und zum anderen auf die Erhöhung der freien Oberflächenenergie und somit auf eine Verbesserung der Benetzbarkeit zurückzuführen.

Von besonderem Interesse war die Auswertung der Bruchbilder (Abbildung 4.13). Aufgrund der unzureichenden Haftung findet der Bruch bei der unbehandelten Probe (a) an der Grenzfläche der PDMS- und Epoxidharzoberfläche statt. Nach den Oberflächenmodifizierungen ist dieser allerdings innerhalb des PDMS-Elastomers (b), was andeutet, dass die Adhäsion zwischen den modifizierten PDMS-Oberflächen und dem Epoxid stärker ist als die Kohäsionskraft im PDMS. Bestätigt wird dieser Befund durch die vom Hersteller angegebene Reißfestigkeit des Silikons von 3,0 MPa, welches ein Maß für die kohäsive Stärke eines Materials ist. Die ermittelten Abreißfestigkeiten sind daher in guter Übereinstimmung mit diesem Wert.

Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die Wirkungen der unterschiedlichen Oberflächenmodifizierungen in bezug auf die Adhäsion zwischen PDMS und Epoxidharz miteinander zu vergleichen, da sich die Schwachstelle schon bei milden Plasmaparametern (geringere Sauerstoffplasmaleistungen bei 100 W und gepulstes Ammoniakplasma) im PDMS-Bulk befindet, die realen Haftfestigkeiten konnten deshalb nicht gemessen werden.

Tabelle 4.9 Ergebnisse der „Pull-Off“-Versuche (Doppelbestimmungen) zur Ermittlung der Abreißfestigkeiten nach der Beschichtung von unbehandeltem und plasmabehandeltem PDMS mit einem Epoxidharz in Abhängigkeit der Plasmaparameter

PDMS	Plasmaleistung [W]	Behandlungszeit [s]	Abreißfestigkeit [MPa]	Bruchfläche
unbehandelt	0	0	0,3 0,5	PDMS/Epoxid
Sauerstoff- plasma	100	15	3,5 4,2	PDMS/PDMS
	300	15	4,6 3,9	PDMS/PDMS
	600	15	3,6 4,2	PDMS/PDMS
Ammoniak- plasma	7	600	3,3 4,7	PDMS/PDMS

Die Analyse der Bruchflächen deckt sich ferner mit Ergebnissen einer zu dieser vorangegangenen Dissertation von Hennig [Hennig2006]. Für eine ähnliche Problemstellung wurde die Haftung des hier verwendeten Silikons zu Titan durch die Plasmabehandlung mit Sauerstoff, Argon und einem Gemisch aus Sauerstoff und Tetrafluormethan als Prozessgase untersucht. Die Schwachstelle wurde ebenfalls im Silikon erkannt.

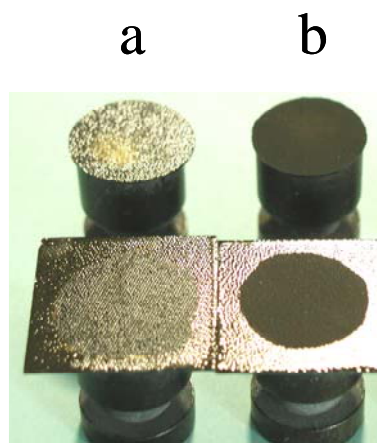


Abbildung 4.13 Bruchbilder der „Pull-Off“-Versuche für a) unbehandeltes PDMS mit dem Bruch in der Grenzfläche PDMS/Epoxid und für b) plasmabehandeltes PDMS mit dem Bruch PDMS/PDMS

Probleme traten bei längeren Sauerstoffbehandlungen in Form der Ausbreitung von Rissen innerhalb der Epoxidharzschicht auf (Abbildung 4.14). Die Ursache ist in der Bildung der

SiO_x-Schicht auf der PDMS-Oberfläche zu finden. Bei kurzen Behandlungszeiten (15 s) ist die PDMS-Oberfläche noch flexibel genug, es sind keine Risse zu beobachten. Aber mit zunehmender Behandlungszeit (60 s) wird diese durch die verstärkte Ausbildung der SiO_x-Schicht starr und spröde (siehe XPS-Ergebnisse Kapitel 4.1). Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen der SiO_x-Schicht und dem Epoxidharz führen während der Abkühlung nach der Aushärtung bei hohen Temperaturen durch die auftretenden Spannungen zu Rissen. Folgen sind Instabilitäten in der Epoxidschicht, die einen weiteren Einsatz ausschließen, so dass Behandlungszeiten von 60 s und mehr bei Verwendung des Sauerstoffplasmas nicht geeignet sind.

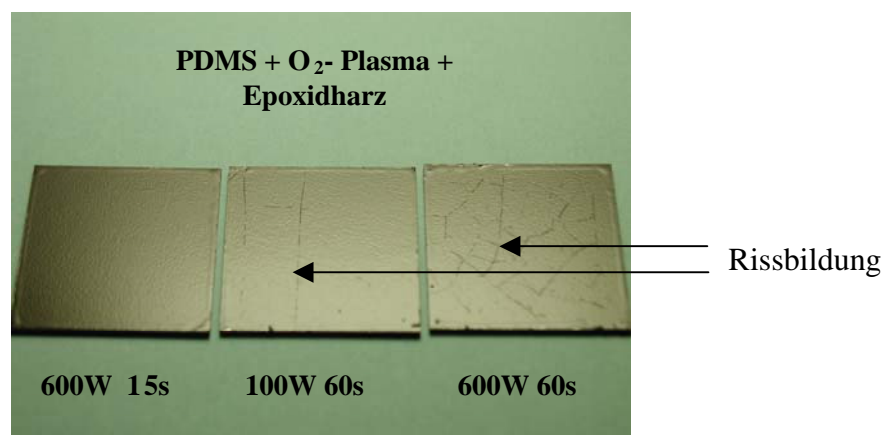


Abbildung 4.14 Bildung von Rissen innerhalb des Epoxidharzes nach dessen Aushärtung für sauerstoffplasma-behandeltes PDMS mit Behandlungszeiten von 60 s, Plasmabehandlungszeiten von 15 s verursachen keine Risse in der Epoxidharzschicht

5 Verbesserung der Langzeitstabilität von plasmabehandelten PDMS-Oberflächen

5.1 Zielstellung und Modifizierungsschema

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Niederdruckplasmabehandlung von PDMS-Oberflächen mit Sauerstoff und Ammoniak als Prozessgase zu einer

- ⇒ Oberflächenfunktionalisierung
- ⇒ Verbesserung der Benetzbarkeit mit Wasser
- ⇒ Verbesserung der Adhäsion zu einem Epoxidharz

führt.

Als Problem stellte sich allerdings heraus, dass die so behandelten Oberflächen nicht stabil sind. Zum einen geht die durch das Plasma erzeugte Hydrophilie während der Lagerung an Luft verloren und es erfolgt eine Rückkehr zum hydrophoben Ausgangszustand („Hydrophobic Recovery“). Diese Tatsache beruht überwiegend auf der Migration von niedermolekularen linearen und oligomeren cyclischen Siloxanen an die PDMS-Oberfläche.

Die Behandlung von PDMS im Ammoniakplasma offenbarte ein weiteres Problem. Eingeführte stickstoffhaltige basische Gruppen (Amine, ...) sind zum Teil nicht fest auf der Oberfläche verankert, da sich während des Plasmas eine funktionalisierte Grenzschicht ausbildet („weak boundary layer“), die nur sehr schwach mit der PDMS-Oberfläche verbunden ist. Diese Schicht lässt sich z.B. durch starke Scherkräfte, wie sie während der Zetapotentialmessung vorhanden sind, leicht entfernen.

Eine reine Plasmabehandlung von Polymeroberflächen hat außerdem immer den Nachteil einer unkontrollierten, heterogenen Oberflächenfunktionalisierung, d.h. der Einführung einer Reihe unterschiedlicher funktioneller Gruppen.

Ausgehend von den genutzten Niederdruckplasmabehandlungen werden in diesem Kapitel Strategien für eine einheitliche, (zeitlich und chemisch) stabile Funktionalisierung der PDMS-Oberfläche untersucht. Denen soll eine kovalente Anbindung funktioneller Polymere durch ein „Grafting to“-Verfahren zugrunde liegen, mit der Aufgabe der Unterbindung des Migrationsprozesses von freien Siloxanen an die Oberfläche als eine Art Schutzschicht. Zusätzlich soll ein Beitrag zur Steuerung der Adhäsionseigenschaften geleistet werden, einerseits durch die Erhöhung der freien Oberflächenenergie über ein verbessertes Benetzungsverhalten, andererseits durch eine erhöhte Reaktivität für die Ausbildung

kovalenter Bindungen oder Säure-Base-Wechselwirkungen gegenüber anderen Substanzen (z.B. Epoxidharz).

Dafür werden zwei Konzepte verfolgt, die eine Grundlage für eine vielseitige Oberflächenchemie von PDMS bilden sollen. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

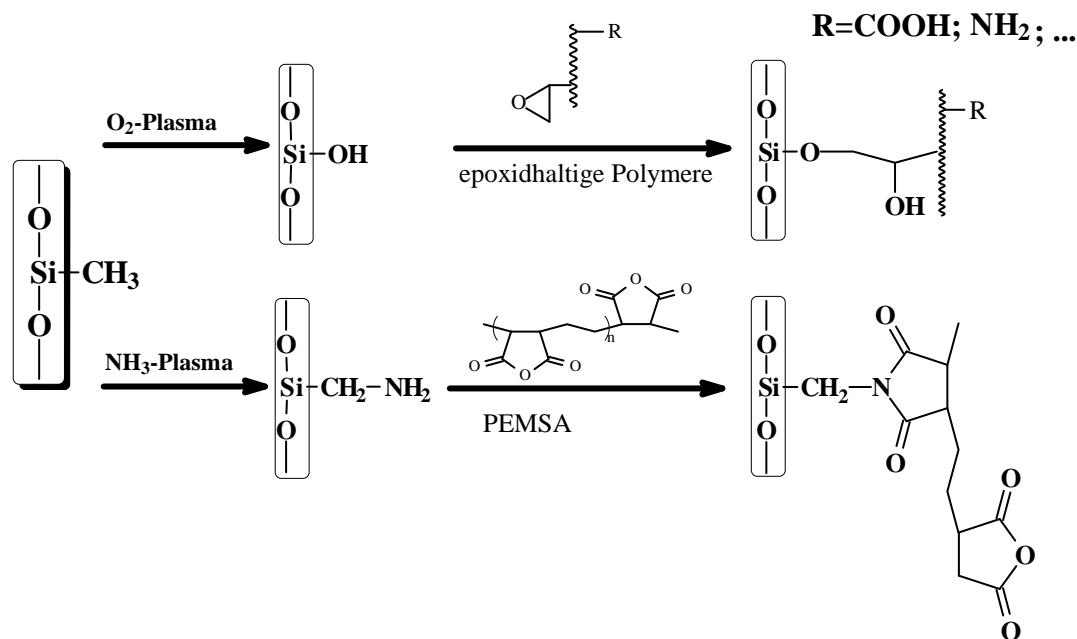


Abbildung 5.1 Anbindung reaktiver Polymere mit Epoxid- bzw. Anhydridfunktionalitäten nach der Sauerstoff- bzw. Ammoniakplasmabehandlung von PDMS-Oberflächen

Basierend auf dem Sauerstoffplasma kann man sich die Bildung von überwiegend Silanolgruppen auf der Oberfläche zu Nutze machen, welche mit Epoxidgruppen von Homo- oder Copolymeren reagieren können.

Auch über das Ammoniakplasma eingeführte primäre Aminogruppen können als Ankergruppen verwendet werden. Hier bietet sich aufgrund der hohen Reaktivität zwischen Amino- und Anhydridgruppen die Anbindung von Maleinsäureanhydridcopolymeren, wie dem Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (PEMSA), an.

Die Strategien zur chemischen Modifizierung von Silikonoberflächen werden in den kommenden Kapiteln näher vorgestellt und die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung im Hinblick auf die bereits beschriebenen Probleme, hervorgerufen durch die Plasmabehandlung, diskutiert.

Die verwendeten Polymere wurden als dünne Filme über Spincoating auf die plasmabehandelten PDMS-Oberflächen aufgebracht und anschließend bei höheren

Temperaturen angebunden. Nach den Beschichtungen wurden alle Proben vor den Charakterisierungen mit einem geeigneten Lösungsmittel in einer Soxhletapparatur extrahiert, um auszuschließen, dass sich ungebundenes, adsorbiertes Polymer auf der Oberfläche befindet.

Zur Charakterisierung kamen folgende oberflächensensitive Methoden zum Einsatz:

- Ellipsometrie
- XPS
- Kontaktwinkelmessungen
- Zetapotentialmessungen
- AFM und MicroGlider

Für den Nachweis der Anbindung der Polymere an plasmabehandeltes PDMS sind die Ellipsometrie und die XPS-Analyse am Besten geeignet. Hingegen sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften, mit dem Hintergrund der Stabilität der Funktionalisierung, besser mittels Kontaktwinkel- und Zetapotentialmessungen zu verfolgen.

Zusätzlich wurde die Adhäsion zu einem fotostrukturierbaren Epoxidharz an einem Polymersystem untersucht.

Es ist davon auszugehen, dass bei der Anbindung von ungeladenen Polymeren die Polymerketten sich als Knäuel in Form von „tails“ und „loops“ auf der Oberfläche anordnen [Zdyrko2003, Draper2004, Minko2008]. Für Polymersysteme mit sauren oder basischen Gruppen wird in Abhängigkeit des Protonierungsgleichgewichtes bzw. der Ladung/Ladungsdichte (in wässrigen Lösungen) eine zunehmende Streckung der Ketten unter Verlust der Knäuelform erfolgen.

Im Unterschied zu Kapitel 4 wurde an Stelle eines industriellen Silikons ein additionsvernetzendes Modellsilikon ohne Füllstoffanteil verwendet, welches über Spincoating auf Siliziumwafer aufgebracht wurde. Abbildung 5.2 zeigt die dazugehörigen Morphologieuntersuchungen beider Silikone mittels MicroGlider. RMS-Werte von $0,04 \mu\text{m}$ deuten auf eine viel glattere Oberfläche des Modellsilikons gegenüber dem industriellen Silikon ($\text{RMS} = 5,6 \mu\text{m}$) hin. Die Rauheitsunterschiede wirken sich auch auf die Kontaktwinkelhysterese aus. Während das industrielle Silikon eine ungewöhnlich hohe Hysterese von $71,8^\circ$ hat, ist der Unterschied des Fortschritt- ($110,7^\circ$) zum

Rückzugswinkel (95°) bei dem Modellsilikon durch die niedrige Rauheit erwartungsgemäß gering [Völcker2001].

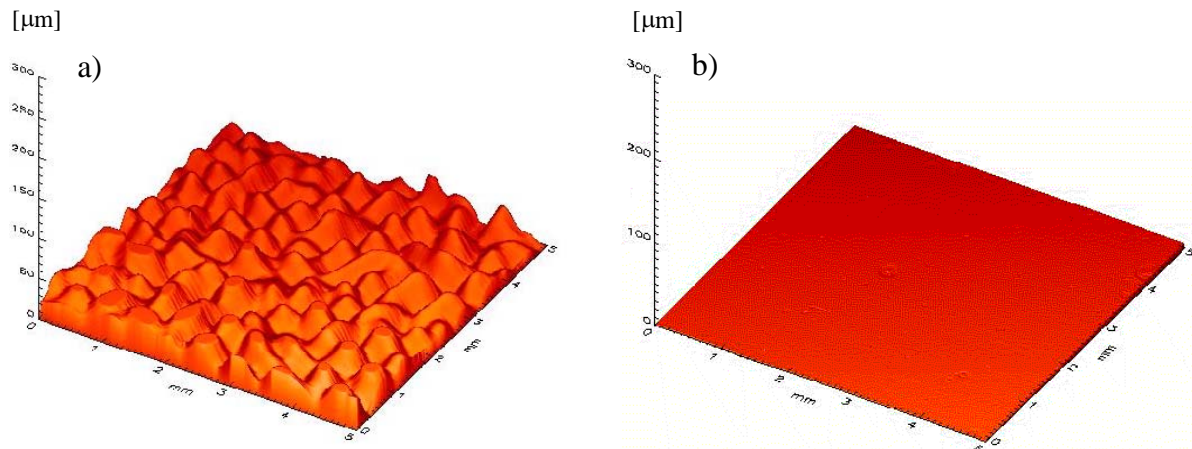


Abbildung 5.2 MicroGlider Aufnahmen zweier PDMS-beschichteter Wafer, wobei a) ein über Siebdruck aufgebracht industrielles Silikon und b) ein über Spincoating aufgebracht Modellsilikon ist. Die Bildgröße beträgt $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

Diese Rauheiten erlauben dann auch die Berechnung der freien Oberflächenenergie aus den gemessenen Kontaktwinkeln (Fortschreitwinkel) der modifizierten PDMS-Oberflächen (Gleichung 2.5, Kapitel 2.4.2), die im Vergleich zu der Oberflächenspannung des Epoxidharzes unter thermodynamischen Gesichtspunkten zur Beurteilung der Benetzung zwischen den zwei Materialien verwendet werden kann. Für die Oberflächenspannung des ungehärteten, flüssigen Epoxidharzes wurde dafür mit der Wilhelmy-Plattenmethode ein Wert von 26 mJ/m^2 ermittelt. Die freie Oberflächenenergie der unbehandelten PDMS-Oberfläche beträgt $16,3 \text{ mJ/m}^2$. Folglich ist unter Verwendung der Gleichung 2.6 (Kapitel 2.4.2) der Spreitungskoeffizient S negativ, womit eine hinreichende Bedingung für eine gute Adhäsion, eine vollständige Benetzung der PDMS-Oberfläche mit dem Epoxidharz, nicht erfüllt ist.

Wichtig war der Vergleich der Ergebnisse der chemischen Modifizierungen mit denen der Plasmavorbehandlungen. Das wurde für die Ellipsometrie, die Kontaktwinkelmessungen und die AFM-Aufnahmen anhand des Modellsilikons ausgeführt. Für den Fall der XPS und den Zetapotentialmessungen wurde für die Plasmavorbehandlungen auf die Ergebnisse zurückgegriffen, die an dem industriellen Silikon erhalten wurden.

Für die Experimente zur Anbindung der reaktiven Polymere beliefen sich die PDMS-Schichtdicken (auf Siliziumwafern) auf ungefähr 300 nm . Eine Ausnahme bildeten die Proben für die Ellipsometriemessungen, wofür dünne Filme einer Schichtdicke von etwa $25 - 30 \text{ nm}$ verwendet wurden.

5.2 Oberflächenmodifizierung auf der Basis von epoxidhaltigen Polymeren

Zunächst soll ein kleiner Rückblick auf die Ergebnisse der Sauerstoffplasmabehandlung von PDMS gegeben werden. In Abhängigkeit der Plasmaparameter wird die einst hydrophobe in eine (zum Teil sehr) hydrophile PDMS-Oberfläche umgewandelt, was auf die Einführung von polaren sauerstoffhaltigen Gruppen zurückgeführt werden kann. Hier aber ist der Effekt der Alterung („Hydrophobic Recovery“) bei der Lagerung an Luft besonders stark ausgeprägt, ersichtlich an dem Ansteigen des Wasserkontaktwinkels innerhalb kurzer Zeit. Begünstigt wird dieses Verhalten durch die Ausbildung einer SiO_x -Schicht während der Sauerstoffplasmabehandlung, die aufgrund eines abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum darunterliegenden unmodifizierten PDMS zur Rissbildung neigt. Dadurch wird der Anstieg der Kontaktwinkel durch eine bessere Migration der freien Siloxane beschleunigt (Kapitel 2.5).

Zu einem großen Anteil besteht die SiO_x -Schicht direkt an der Oberfläche aus Silanolgruppen, wie aus der Auswertung der XPS-Analyse der hochaufgelösten Si 1s-Spektren in Kombination mit den Zetapotentialergebnissen aus Kapitel 4.1 geschlussfolgert werden konnte. Bekanntermaßen besitzen Silanole bei höheren Temperaturen über 100°C eine erhöhte Reaktivität gegenüber Epoxiden, was in verschiedenen Arbeiten ausgenutzt wurde, um Poly(glycidylmethacrylat) (PGMA) auf eine oxidierte Siliziumoberfläche kovalent anzubinden [Zdyrko2003, Iyer2003, Draper2004, Liu2004, Luzinov2004]. Dabei werden die Epoxide von den nukleophilen Silanolgruppen unter Ringöffnung und der Bildung von Alkoholen angegriffen. Da nicht alle Epoxide mit der Oberfläche reagieren, sind immer noch freie, reaktive Gruppen vorhanden, die mit anderen funktionellen, nukleophilen, niedermolekularen oder polymeren Verbindungen in einem weiteren Schritt umgesetzt werden können. Es ergibt sich daraus ein breites Anwendungsfeld für die Modifizierung mit verschiedenen Substanzen, wie Carbonsäuren, Alkoholen oder Aminen.

Für den Aufbau einer Schutzschicht soll dieses Reaktionsprinzip in dieser Arbeit auf eine sauerstoffplasmabehandelte PDMS-Oberfläche übertragen werden. Ebenfalls können über das Sauerstoffplasma eingeführte Carbonsäure- und Alkoholgruppen mit den Epoxidgruppen des PGMA reagieren. Deren Anteil ist aber laut des hochaufgelösten C 1s-Spektrums sehr gering (Abbildung 4.3, Kapitel 4.1), weshalb der Beitrag für die Anbindung von keiner großen Bedeutung sein dürfte.

In Abbildung 5.3 sind zwei Wege der Modifizierung mit epoxidfunktionalisierten Polymeren gezeigt.

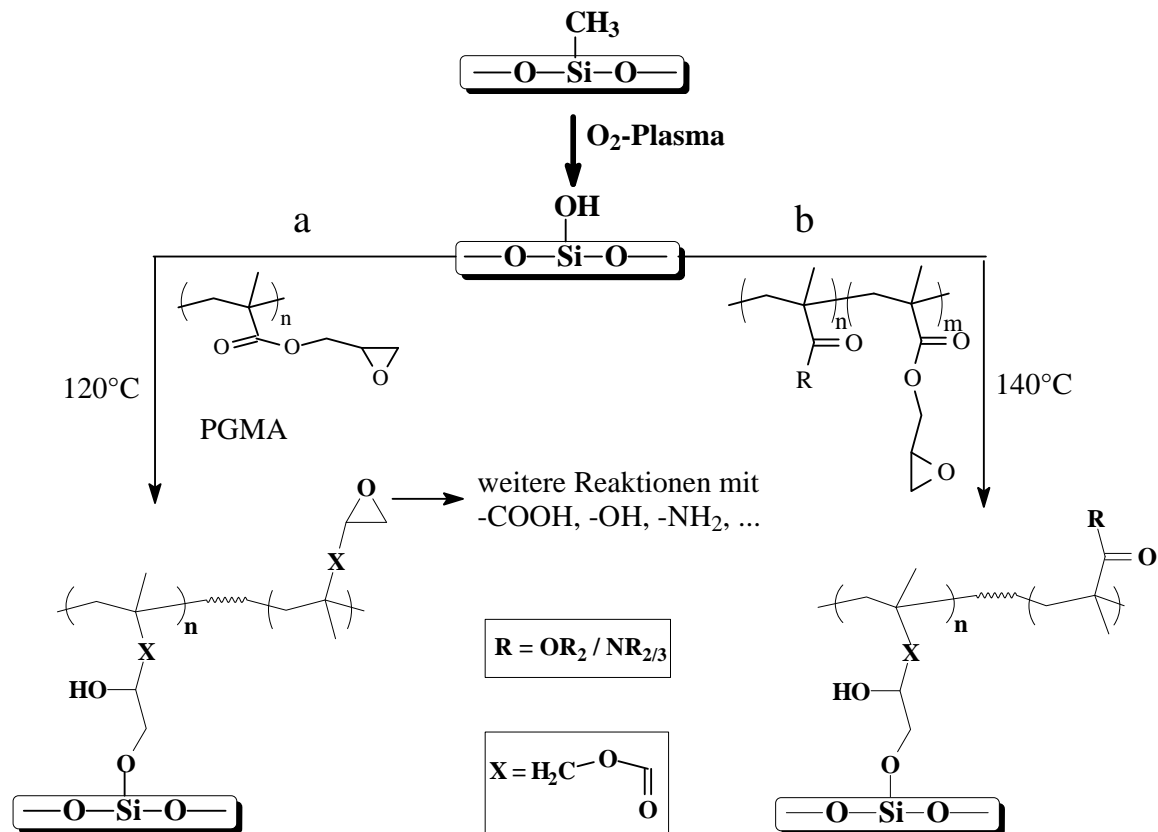


Abbildung 5.3 Reaktion von a) Poly(glycidylmethacrylat) und b) epoxidhaltigen Methacrylcopolymeren mit sauerstoffplasmabehandelten PDMS-Oberflächen

Variante a) stellt die beschriebene Reaktion mit PGMA dar. Auf der Variante b), der Anbindung von Methacrylcopolymeren, die über eine radikalische Copolymerisation synthetisiert wurden, soll in diesem Kapitel zur Langzeitstabilisierung von PDMS-Oberflächen der Schwerpunkt liegen. Im Unterschied zur Variante a) fungieren die Epoxidgruppen der Glycidylmethacrylateinheit (GMA) als reine Ankergruppen, so dass die physikalischen sowie chemischen Eigenschaften der Oberfläche von der zweiten Methacryleinheit bestimmt werden. Dafür können z.B. Methacrylate und Methacrylamide mit basischen oder sauren Gruppen (Polyelektrolyte) eingesetzt werden.

In bezug auf die Modifizierung von Siliziumwafern wurden von Millaruelo [Millaruelo2006A, Millaruelo2006B] bereits Terpolymere mit GMA als Ankergruppe synthetisiert, um fotolabile Gruppen für Strukturierungsprozesse auf die Siliziumoberfläche zu fixieren.

Unlängst wurde von Wu [Wu2006, Wu2007] Copolymere mit einer GMA-Einheit auch auf aminofunktionalisierte (über γ -APS) und sauerstoffplasmabehandelte PDMS-Oberflächen angebunden. Eingesetzt wurde ein statistisches Copolymer (Poly(dimethylacrylamid-co-glycidylmethacrylat)) und Graftcopolymere von GMA mit Poly(vinylalkohol),

Poly(vinylpyrrolidon) und Poly(ethylenoxid). Das Hauptinteresse lag auf der Verbesserung der elektroosmotischen Eigenschaften (elektroosmotischer Fluss) für Lab on Chip Systeme mit dem Hintergrund der Steuerung der Adsorption von Proteinen, ohne jedoch Bezug auf die Untersuchung der Stabilität der Hydrophilie der modifizierten Oberflächen („Hydrophobic Recovery“) und deren ausführliche Charakterisierung zu nehmen.

Die allgemeine Verfahrensweise für die Anbindung der epoxidhaltigen Polymere in der hier vorliegenden Arbeit beinhaltete die Aktivierung der PDMS-Oberfläche mit einem Sauerstoffplasma. Dafür wurde eine Plasmaleistung von 600 W und eine Behandlungszeit von 15 s gewählt, um eine hohe Anzahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche zu garantieren, ohne jedoch eine zu starke Schädigung durch die SiO_x-Schicht hervorzurufen (Kapitel 4.1). Da der Anstieg der Kontaktwinkel während der Lagerung für einen Tag an Luft für diese Plasmaparameter deutlich beobachtet werden konnte, kann somit die Effektivität der angebondenen Polymere bezüglich der Langzeitstabilität gut kontrolliert werden.

5.2.1 Oberflächenmodifizierung mit Poly(glycidylmethacrylat) und Poly(methacrylsäure)

In Abbildung 5.3 ist die Anbindung von PGMA an sauerstoffplasmabehandeltes PDMS schon darlegt worden.

Die PGMA-Beschichtung dient als Zwischenschicht für die Anbindung weiterer niedermolekularer oder polymerer Verbindungen. Als Beispiel einer Umsetzung an den freien Epoxidgruppen wurde die Reaktion mit Poly(methacrylsäure) (PMAS), einem schwachen anionischen Polyelektrolyten, gewählt (Abbildung 5.4), wodurch es unter Ringöffnung der Epoxidgruppen zur Bildung von Carbonsäureestern und Alkoholen kommt. Ungebundene, nicht umgesetzte Säuregruppen sind daraufhin in der Lage, die Oberfläche hydrophil zu gestalten.

Darüber hinaus ist anzunehmen, dass die freien Epoxidgruppen der PGMA-Schicht während der Anbindung bei höheren Temperaturen unter Vernetzung miteinander reagieren [Zdyrko2003, Draper2004].

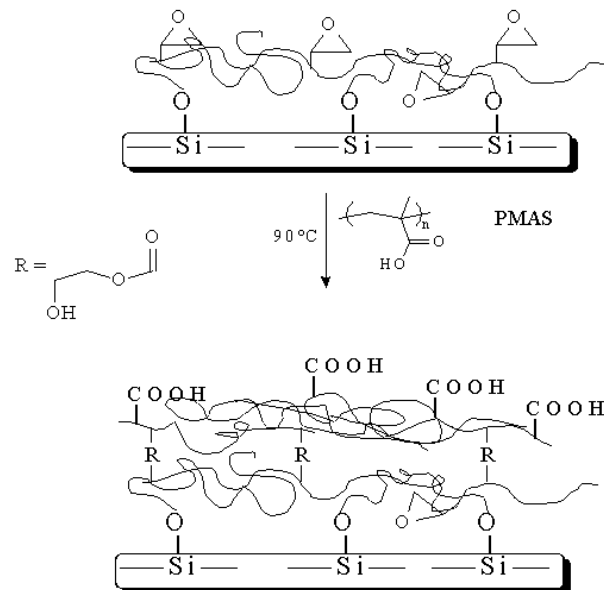


Abbildung 5.4 Reaktion von Poly(methacrylsäure) mit einer Poly(glycidylmethacrylat) modifizierten PDMS-Oberfläche

Die Polymere wurden als 0,1 Gew.-%-ige (PGMA, Lösungsmittel: THF) und 1 Gew.-%-ige (PMAS, Lösungsmittel: Methanol) Lösungen auf die vorbehandelten Oberflächen über Spincoating aufgebracht und bei erhöhten Temperaturen kovalent angebunden.

Während PGMA käuflich erhältlich war, wurde PMAS über eine freie radikalische Polymerisation aus Methacrylsäure (MAS) mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator in wässriger Lösung bei 80°C [Braun1999] mit einer Molmasse M_n von 96000 g/mol und M_w von 233000 g/mol hergestellt.

5.2.1.1 Oberflächencharakterisierung

Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wurde genutzt, um die Schichtdicken und die Brechungsindizes der Schichten zu bestimmen.

Ausgangspunkt ist eine etwa 27 nm dicke, vernetzte PDMS-Schicht, die sich nach der Sauerstoffplasmabehandlung auf ca. 22 nm reduziert. Als Ursache für den Schrumpfung kann einerseits ein Materialabtrag während des Plasmas (Ätzen) angesehen werden [Eon2002]. Andererseits kann der Rückgang auch auf dem Ansteigen der Dichte der erzeugten SiO_x -

Schicht beruhen [Hillborg2000, Graubner2005]. Der Brechungsindex verändert sich durch die Plasmabehandlung von 1,40 auf 1,42 (der Brechungsindex einer SiO₂-Schicht auf einem oxidierten Siliziumwafer ist 1,46 [Palik1985]). Dieser entspricht dem Mittelwert für die gesamte PDMS-Schicht und setzt sich aus den Anteilen der obersten SiO_x-Schicht und des unbehandelten PDMS-Bulk zusammen.

Die in Tabelle 5.1 dargestellten Ergebnisse der Ellipsometriemessungen bestätigen die Anbindung von PGMA mit einer Schichtdicke von 5,7 nm an die PDMS-Oberfläche nach dem Sauerstoffplasma und die nachfolgende Reaktion mit PMAS (Erhöhung der Gesamtschichtdicke um 9,8 nm).

Tabelle 5.1 Ellipsometrisch ermittelte Gesamtschichtdicken (d) nach jedem Modifizierungsschritt mit den jeweiligen Brechungsindizes (n) der einzelnen Polymerschichten. Für PGMA und PMAS ist in Klammern zusätzlich der jeweilige Schichtdickenzuwachs angegeben.

	PDMS	O ₂ -Plasma (600W, 15s)	PGMA	PMAS
n	1,40	1,42	1,46	1,44
d [nm]	27,3 ± 2,0	22,4 ± 1,6	28,1 (5,7 ± 0,3)	37,9 (9,8 ± 0,9)

XPS

In Tabelle 5.2 sind die aus den Übersichtspektren erhaltenen elementaren Zusammensetzungen der PGMA und PMAS modifizierten Oberflächen im Vergleich zu unbehandeltem und plasmabehandeltem PDMS gegenübergestellt.

Im Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass die reine Plasmabehandlung zu einer Umkehr des [C]:[O]-Verhältnisses von 1,8 zu 0,6 führt. Nach der Beschichtung mit PGMA und PMAS wird dieses Verhältnis aber wieder stark auf die Seite des Kohlenstoffs verschoben. Die [C]:[O]-Verhältnisse entsprechen den stöchiometrischen [C]:[O]-Verhältnissen der Polymere.

Außerdem ist ein recht großer Anteil (16,6 at %) von Silizium nach der PGMA Umsetzung zu beobachten, was mit der geringen Schichtdicke des PGMA-Films von 5,7 nm begründet werden kann. Die XPS-Informationstiefe liegt bei maximal 10 nm, so dass zusätzlich PDMS detektiert wird. Belegt wird diese Vermutung durch die Verringerung des Siliziumgehalts nach der PMAS-Anbindung auf 3,9 at% mit gleichzeitiger Erhöhung der Gesamtschichtdicke. Der Restsiliziumgehalt kann auf eine Kontamination der Oberfläche mit Silikon

zurückgeführt werden, welche bei Arbeiten mit Silikonen nicht vollkommen auszuschließen ist.

Tabelle 5.2 Elementare Zusammensetzung der sauerstoffplasmabehandelten PDMS-Oberfläche vor und nach der Anbindung von PGMA und PMAS

	C [at %]	O [at %]	Si [at %]	[C]:[O] (exp.)	[C]:[O] (stöch.)
PDMS*	49,1	26,7	24,2	1,8	2,0
O₂-Plasma*	29,0	51,3	19,7	0,6	-
PGMA	60,5	25,9	16,6	2,3	2,3
PMAS	65,3	30,8	3,9	2,1	2,0

* Ergebnisse aus den Untersuchungen an dem industriellen PDMS aus Kapitel 4

Auch der Blick auf die hochaufgelösten C 1s-Spektren der modifizierten Oberflächen mit den dazugehörigen Bindungsenergien belegt die Anbindung von PGMA und PMAS (Abbildung 5.5 und Tabelle 5.3). Es ergibt sich eine typische Aufspaltung in fünf Komponentenpeaks, deren gefundenen Bindungsenergien in Übereinstimmung mit den bekannten Werten aus der Literatur stehen [Beamson1992]. Komponentenpeak *E* gibt den Carbonylkohlenstoff der Estergruppen im PGMA bzw. Carbonsäuregruppen im PMAS wieder. Komponentenpeak *D* repräsentiert die Kohlenstoffatome der nicht umgesetzten Epoxidgruppen.

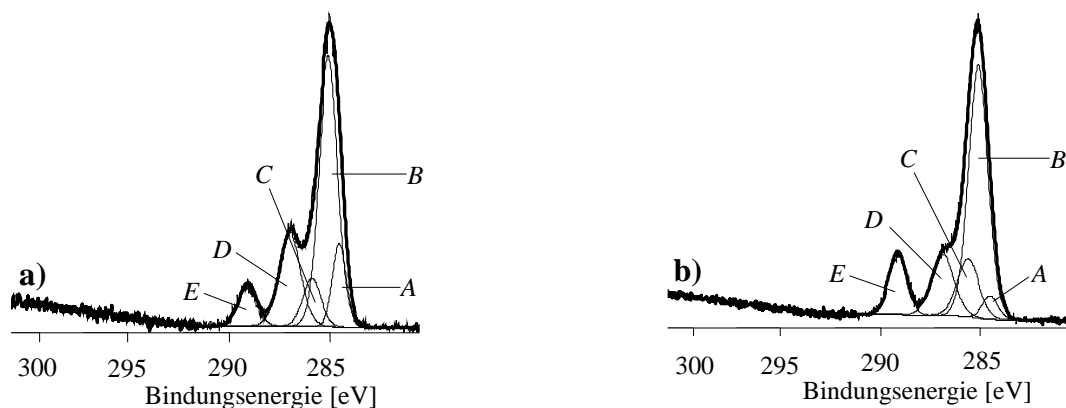



Abbildung 5.5 Hochaufgelöste C 1s-Spektren der sauerstoffplasmabehandelten PDMS-Oberfläche nach der Anbindung von a) PGMA und nachfolgend b) PMAS

Außerdem sind durch den Komponentenpeak *D* die Kohlenstoffatome der Ethergruppen der PGMA-Seitenkette sowie Alkohol- und Ethergruppen, resultierend aus der Anbindung an die PDMS-Oberfläche und aus Vernetzungsreaktionen von Epoxiden untereinander, zu identifizieren. Komponentenpeak *C* ist den tertiären Kohlenstoffatomen der Polymerkette in

α -Stellung zum Carbonylkohlenstoff und Komponentenpeak *B* den restlichen Kohlenstoffatomen der Polymerkette sowie gesättigten Kohlenwasserstoffverunreinigungen zuzuordnen. Aufgrund der geringen PGMA-Schichtdicke kann bei einer Bindungsenergie von 284,4 eV (*A*) auch Kohlenstoff der Si-C-Bindung des PDMS identifiziert werden.

Tabelle 5.3 Bindungsenergien und Strukturelemente von oberflächengebundenem PGMA und PMAS nach der Entfaltung der hochaufgelösten C 1s-Spektren

Peak	Bindungsenergie [eV]	Strukturelement
A	284,4	$\underline{\text{C}}\text{-Si}$
B	285,0	$\underline{\text{C}}_x\text{H}_y$
C	285,8	$\text{H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{-C=O}$
D	286,6	$\underline{\text{C}}\text{-O}; \underline{\text{C}}\text{-OH};$ 
E	289,1	$\text{O}\text{-}\underline{\text{C}}\text{=O}$

In Abbildung 5.5b ist deutlich zu erkennen, dass die Beschichtung mit PMAS mit einer Zunahme des Komponentenpeaks *E* für die Carbonsäuregruppen unter gleichzeitiger Verringerung der Ether/Alkohol- und Epoxidkomponente (*D*) verbunden ist. Trotzdem ist durch das Vorhandensein von Komponentenpeak *D* PGMA noch detektierbar. Dieses Ergebnis kann auf eine nicht geschlossene PMAS-Schicht, als auch auf die Bildung einer Mischschicht oder entmischten Schicht aus PGMA und PMAS zurückgeführt werden. Eine Mischschicht kann sich während der Beschichtung mit PMAS (Spincoating) ausbilden, in dem das Lösungsmittel, in dem PMAS gelöst ist (Methanol), die PGMA-Schicht anquellt und dadurch die Diffusion von PGMA-Ketten in die PMAS-Schicht und somit eine teilweise Durchmischung ermöglicht. Nach der Entfernung des Lösungsmittels kann es bei der Unverträglichkeit der beiden Polymere zu einer Entmischung kommen, in der zwei separierte Phasen nebeneinander vorliegen.

AFM

Um Aussagen über die Rauheiten der Polymerfilme treffen zu können, wurden die Beschichtungen mittels AFM untersucht. Die entsprechenden AFM-Topographiebilder und Rauheitsparameter sind für unbehandeltes PDMS und den weiteren Modifizierungsschritten in Abbildungen 5.6a – 5.6d bzw. in Tabelle 5.4 aufgeführt.

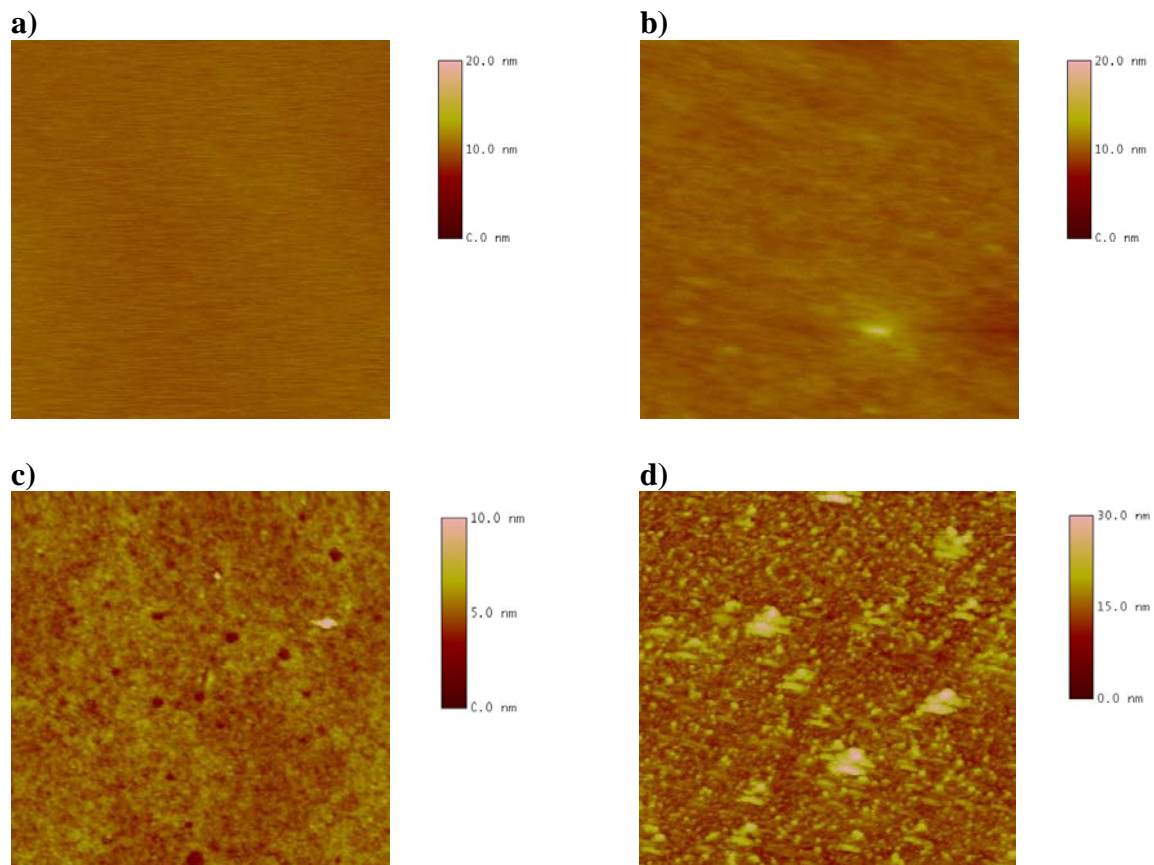


Abbildung 5.6 AFM-Topographiebilder einer Scanfläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ von PDMS nach verschiedenen Modifizierungsschritten: a) ohne Vorbehandlung, b) Sauerstoffplasmabehandlung, c) Sauerstoffplasmabehandlung und Anbindung von PGMA und d) Sauerstoffplasmabehandlung und Anbindung von PGMA und PMAS

Wie die Aufnahme mit dem MicroGlider bereits andeutete, weist PDMS eine glatte Oberfläche mit einem niedrigen RMS-Wert auf. Auch nach der Plasmabehandlung mit Sauerstoff und der anschließenden Beschichtung mit PGMA bleibt die homogene Oberfläche erhalten. Erst die Beschichtung mit PMAS führt zu einer Erhöhung der Rauheit. Dennoch erlauben die relativ niedrigen Rauheiten im Vergleich zu den PDMS-Siebdruckproben aus Kapitel 4 die Berechnung der freien Oberflächenenergie aus den Fortschreitwinkeln für alle Modifizierungsschritte.

Tabelle 5.4 RMS-Werte aus den AFM-Aufnahmen von unbehandeltem PDMS und den weiteren Modifizierungsschritten einer Scanfläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

	RMS [nm]
unbehandelt	0,4
O₂-Plasma	0,5
PGMA	0,5
PMAS	2,4

Zetapotential

Das Zetapotential der PGMA-modifizierten PDMS-Oberfläche (Abbildung 5.7) wird durch das Fehlen von protonierbaren bzw. deprotonierbaren Gruppen allein durch die vorwiegende Adsorption der in der Elektrolytlösung enthaltenen Anionen bestimmt, woraus bei einem pH-Wert von etwa 5,5 - 6 ein negativer Zetapotentialwert resultiert. Es ergibt sich ein IEP von $\text{pH} = 4,1$, der sich nicht wesentlich von dem des unbehandelten PDMS und denen ungeladener Polymeroberflächen im Allgemeinen unterscheidet [Werner1999].

Die Anwesenheit von deprotonierbaren Säuregruppen nach der Anbindung von PMAS äußert sich im Vergleich zu der PGMA-Modifizierung in der Absenkung des Zetapotentials (bei $\text{pH} = 5,5 - 6$) und in der Verschiebung des IEP zu kleineren pH-Werten ($\text{pH} = 3,2$).

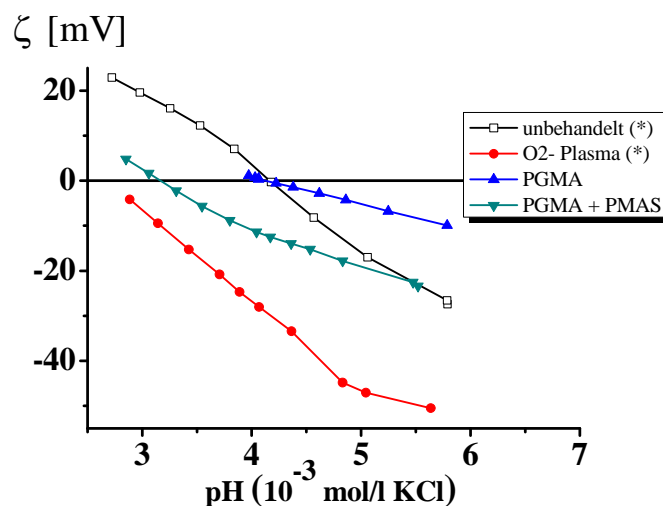


Abbildung 5.7 Zetapotential von unbehandeltem PDMS und den weiteren Modifikationsschritten (* Ergebnisse aus den Untersuchungen an dem industriellen PDMS aus Kapitel 4)

Fortschreit- und Rückzugswinkel

Um die Alterungsstabilität nach unterschiedlichen Lagerungszeiten der modifizierten PDMS-Oberflächen zu untersuchen, wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Direkt nach der PGMA-Anbindung ergibt sich ein Fortschrittswinkel von $66,9^\circ$ und ein Rückzugswinkel von $41,9^\circ$. Das entspricht einer moderat hydrophilen Oberfläche (Tabelle 5.5) und stellt im Vergleich zum unbehandelten PDMS eine deutliche Absenkung dar. Diese Kontaktwinkel bleiben auch während der Lagerung an Luft nach einer Woche konstant. Es kann daher geschlossen werden, dass ein an das sauerstoffplasmabehandelte PDMS kovalent gebundener dünner PGMA-Film (einer Schichtdicke von ca. 5 – 6 nm) die Migration von freien linearen und cyclischen Siloxanen an die Oberfläche und damit den Rückgang der Hydrophilie unterbindet.

Die Beschichtung mit PMAS führt durch die freien hydrophilen Carbonsäuregruppen, welche mittels XPS und Zetapotential nachgewiesen werden konnten, zu einer erneuten Absenkung der Kontaktwinkel mit Wasser.

Tabelle 5.5 Fortschritt- (θ_a) und Rückzugswasserkontaktwinkel (θ_r) von unbehandeltem PDMS und den weiteren Modifizierungsschritten in Abhängigkeit der Lagerungszeit t_L an Luft

	$t_L = 0$		$t_L = 1 \text{ Tag}$		$t_L = 7 \text{ Tage}$	
	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$
unbehandelt	$110,7 \pm 0,6$	$95,0 \pm 0,5$				
O₂-Plasma	$17,4 \pm 1,2$	-	$95,7 \pm 3,0$	$70,4 \pm 4,4$	$105,0 \pm 0,9$	$89,2 \pm 2,3$
PGMA	$66,9 \pm 0,9$	$41,9 \pm 1,5$	$67,7 \pm 1,2$	$43,7 \pm 0,2$	$66,3 \pm 0,7$	$42,9 \pm 1,2$
PMAS	$41,3 \pm 1,9$	$16,1 \pm 2,3$	$45,2 \pm 2,1$	$16,0 \pm 1,5$	$47,4 \pm 3,0$	$16,6 \pm 1,5$

Die Hydrophilie der mit PGMA und PMAS modifizierten Oberflächen ist dennoch geringer im Kontrast zu der reinen Plasmabehandlung, bei der die Konzentration an polaren Gruppen direkt an der Oberfläche demnach ausgeprägter ist. Hinzu kommt, dass der Fortschrittswinkel der PMAS-Beschichtung von $41,3^\circ$ neben den Carbonsäuregruppen auch durch die unpolare Polymerkette beeinflusst wird, die sich vor dem Kontakt mit Wasser verstärkt zur unpolaren Luft als Grenzfläche anordnet. Der Einfluss der polaren Carbonsäuregruppen kommt besser im Rückzugswinkel zur Geltung. Diese können sich in Kontakt mit einem polaren Medium, wie Wasser, während der Messung gezielter zur Oberfläche ausrichten und sorgen deshalb für

sehr niedrige Rückzugswinkel. Aus der chemischen Heterogenität resultiert demzufolge eine große Kontaktwinkelhysterese.

Die Kontaktwinkel bleiben über einen Zeitraum von einer Woche während der Lagerung an Luft nahezu stabil (nur leichter Anstieg des Fortschrittswinkels), was ein klarer Vorteil gegenüber der alleinigen Plasmabehandlung ist.

Tabelle 5.6 Freie Oberflächenenergien vor und nach unterschiedlichen Modifizierungen der PDMS-Oberfläche, ermittelt aus den Fortschrittswinkeln direkt nach den Modifizierungen ($t_L = 0$) für eine Oberflächenspannung des Wasser von 72 mJ/m^2 nach dem „Equation-of-state“-Ansatz [Neumann1999]

	freie Oberflächenenergie [mJ/m^2]
unbehandelt	16,3
O₂-Plasma	68,6
O₂-Plasma ($t_L = 7$ Tage)	24,1
O₂-Plasma ($t_L = 7$ Tage)	19,6
PGMA	43,0
PMAS	58,0

Mit der Absenkung der Kontaktwinkel ist im Gegenzug eine Erhöhung der freien Oberflächenenergie verbunden, wie in Tabelle 5.6 gezeigt ist. Diese sind für alle Modifizierungsschritte größer als die Oberflächenspannung des flüssigen, ungehärteten Epoxidharzes (26 mJ/m^2). Damit ist eine vollständige Benetzung des Epoxidharzes für eine zeitnahe Beschichtung auf den modifizierten PDMS-Oberflächen zu erwarten. Eine notwendige (aber keine hinreichende) Bedingung für eine gute Adhäsion ist somit gegeben. Für die Sauerstoffplasmabehandlung würde sich durch den Abfall der freien Oberflächenenergie nach der Lagerung ein Übergang zu einer unvollständigen Benetzung einstellen, wo hingegen die Modifizierungen mit PGMA und PMAS keine zeitliche Veränderung der Benetzung mit dem Epoxidharz ergeben sollten.

5.2.2 Oberflächenmodifizierung mit epoxidhaltigen Methacrylcopolymeren

5.2.2.1 Synthese epoxidhaltiger Methacrylcopolymere

Im vorangegangenen Kapitel wurde demonstriert, dass PGMA über die Reaktion der Epoxidgruppen mit Silanolgruppen an eine sauerstoffplasmabehandelte PDMS-Oberfläche angebunden werden kann. Dadurch war es möglich, die Oberfläche hinsichtlich der Benetzungseigenschaften zu stabilisieren.

Im folgendem wird untersucht, wie sich die Modifizierung von plasmabehandelten PDMS-Oberflächen mit statistischen Methacrylcopolymeren auf die Oberflächeneigenschaften auswirkt. In diesem Fall haben die Epoxidgruppen des GMA nur noch die Funktion der Haftvermittlung und die Eigenschaften des Polymers bzw. des Polymerfilmes sollten überwiegend über ein weiteres funktionelles Methacrylat- oder auch Methacrylamidmonomer bestimmt werden (Abbildung 5.8).

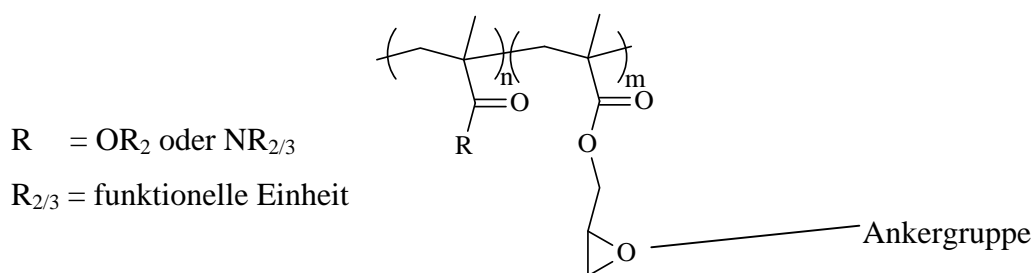


Abbildung 5.8 Funktionelles Methacrylcopolymer mit einer haftvermittelnden Epoxidgruppe

Die Copolymere waren käuflich nicht erhältlich und wurden über eine freie radikalische Copolymerisation mit 2,2'-Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator aus den entsprechenden Monomeren synthetisiert (Abbildung 5.9).

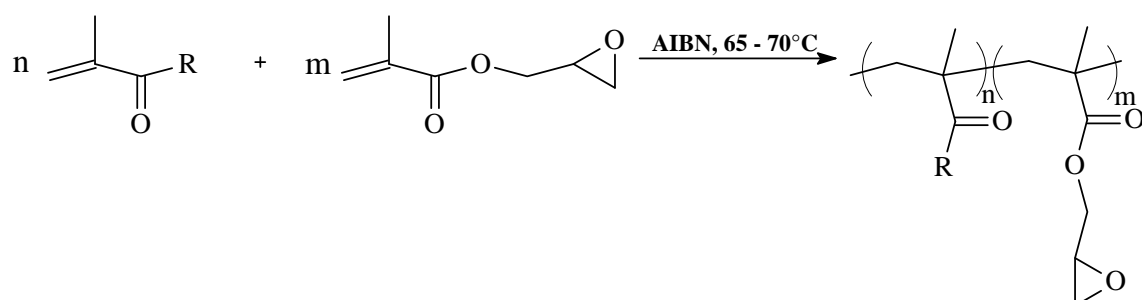
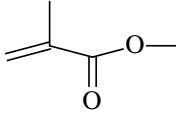
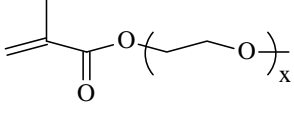
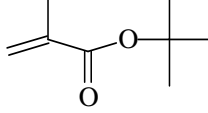
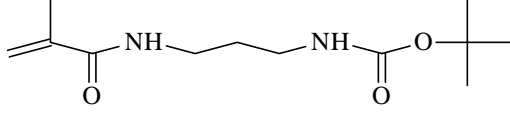


Abbildung 5.9 Synthese statistischer Methacrylcopolymere über eine freie radikalische Polymerisation

Wegen ähnlicher copolymerisierbarer Einheiten wurden für die Polymerisation nur Methacrylate und Methacrylamide verwendet, bei denen ein statistischer Einbau der Monomereinheiten in die Kette zu erwarten ist.

In Tabelle 5.7 sind die funktionellen Monomere und die mit GMA erhaltenen Copolymere dargestellt.

Tabelle 5.7 Synthetisierte Copolymere aus Glycidylmethacrylat und verschiedenen funktionellen Monomeren mit den eingesetzten Monomerverhältnissen

funktionelles Monomer	Copolymer	n:m*
 <p>Methylmethacrylat (MMA)</p>	P(MMA-co-GMA)	1:1 5:1 10:1
 <p>Poly(ethylenglycolmonomethylethermethacrylat) (PEGMA) M = 475 g/mol x ≈ 8</p>	P(PEGMA-co-GMA)	1:1 5:1
 <p>tert.-Butylmethacrylat (tBuMA)</p>	P(tBuMA-co-GMA)	1:1 5:1 10:1
 <p>N-(N-Boc-aminopropyl)methacrylamid (Boc-APMA)</p>	P(Boc-APMA-co-GMA)	1:1 5:1

* Molverhältnis der eingesetzten Monomere

Hierzu wurde u.a. Methylmethacrylat (MMA) als Monomer eingesetzt, das für gewöhnlich über einen „Grafting from“-Schritt auf Polymeroberflächen polymerisiert wird [Tsubokawa1992, Liu2008].

Poly(ethylenglycol) (PEG) gilt als hydrophiles Polymer, das besonders als Biopolymer verwendet wird [Yoshioka1991, Jo2000]. Oberflächengebundenes PEG ist bekannt für seine abweisende Wirkung gegenüber Proteinen und Mikroorganismen [Gombotz1991, Harris1992] und findet aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und Quellbarkeit Anwendung in Hydrogelen [Fick2004, Gramm2006, Wetering2005]. Durch den Einsatz eines Copolymers mit Poly(ethylenglycolmonomethylethermethacrylat)-Einheiten (PEGMA) könnten diese Eigenschaften auf das PDMS übertragen werden. PEGMA ist mit unterschiedlichen

Molmassen, d.h. PEG-Seitenkettenlängen, käuflich erhältlich. In dieser Arbeit wurde PEGMA mit einer Molmasse von 475 g/mol und daraus resultierenden Ethylenglycolwiederholungseinheiten in der Seitenkette von etwa 8 genutzt.

Die Einführung von schwachen Polyelektrolyten mit Brönsted sauren bzw. basischen Gruppen ist eine weitere Variante zur gezielten Modifikation der Silikonoberfläche. Als Säure bietet sich die Methacrylsäure an. Da aber das gewünschte Copolymer mit GMA über die direkte Copolymerisation nicht zugänglich ist (Vernetzung während der Copolymerisation durch die Reaktion der Carbonsäuregruppen mit den Epoxidgruppen des GMA), muss auf die geschützte Form der MAS zurückgegriffen werden, wofür tert.-Butylmethacrylat (*t*BuMA) Verwendung fand, welches käuflich erhältlich ist. Bei einer entsprechenden Behandlung mit einer Säure kann die Schutzgruppe nach der Beschichtung auf die PDMS-Oberfläche abgespalten werden, um die Säureform freizusetzen (Abbildung 5.16, Kapitel 5.2.2.3).

Als funktionelle Gruppen sind Aminogruppen von großem Interesse (Verbesserung der Adhäsion, biokompatible Eigenschaften). Dies kann anhand des N-(3-Aminopropyl)-methacrylamidhydrochlorid (APMA*HCl) als Monomerbaustein realisiert werden. Bei der Copolymerisation mit GMA besteht auch hier die Gefahr der Vernetzung, wie unter Verwendung der MAS, indem GMA während der Copolymerisation mit freien Aminogruppen sowohl auch mit Aminohydrochloridgruppen (schwache Säure) reagieren kann. Deshalb ist der Schutz der primären Aminogruppe mit Di-tert.-butyldicarbonat [(Boc)₂O] zum N-(N-Boc-Aminopropyl)methacrylamid (Boc-APMA) erforderlich (Abbildung 5.10). Die Reaktion folgt einem S_N2-Mechanismus und wird unter Zugabe eines Überschusses an Natriumhydroxid zur Neutralisation des APMA*HCl durchgeführt.

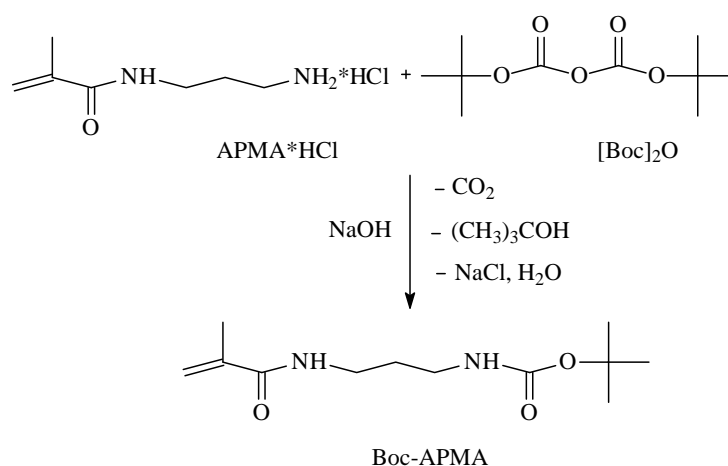


Abbildung 5.10 Einführung der Boc-Schutzgruppe in APMA*HCl

Durch die Behandlung mit schwachen Säuren kann die Boc-Schutzgruppen nach der Anbindung an die PDMS-Oberfläche wieder entfernt werden, um dadurch das primäre Amin freizusetzen (Abbildung 5.16, Kapitel 5.2.2.3).

Neben der Verwendung unterschiedlicher funktioneller Monomere können die Oberflächeneigenschaften (Benetzungsverhalten, Reaktivität, ...) ebenfalls durch die Variation der Monomerverhältnisse beeinflusst werden. Diese sind in Tabelle 5.7 für die Copolymere zusammengefasst.

5.2.2.2 Charakterisierung epoxidhaltiger Methacrylcopolymere

Strukturbestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie war zum Nachweis der Struktur und Zusammensetzung der Copolymere die wichtigste Methode. Typisch für die synthetisierten Copolymere sind die Signale der Methyl- und Methylengruppen der Kohlenstoffkette bei 0,75 – 1,30 ppm bzw. 1,35 – 2,15 ppm (Abbildung 5.11 – Abbildung 5.14).

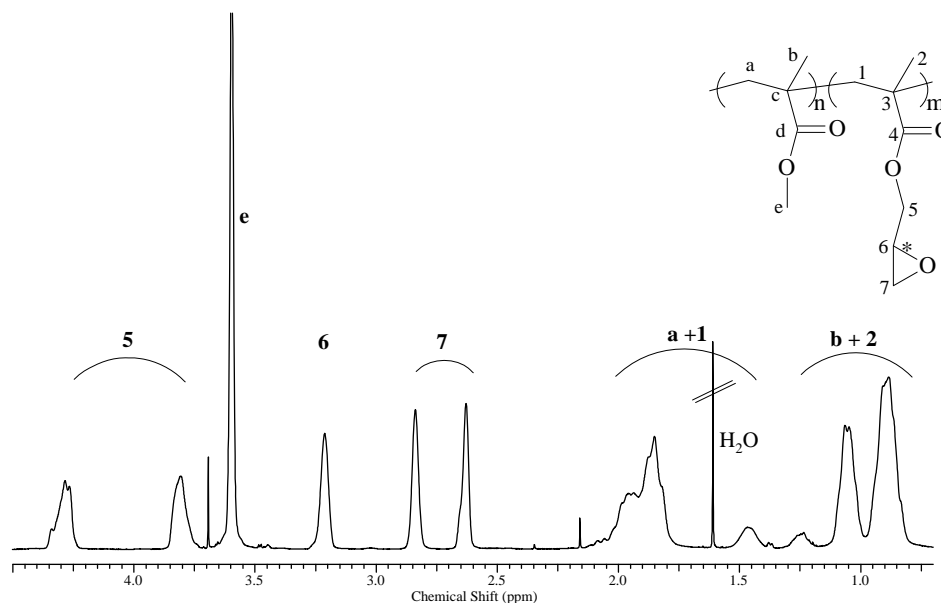


Abbildung 5.11 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von P(MMA-co-GMA) mit n:m = 1:1 in CDCl_3

Da die GMA-Einheit am Kohlenstoffatom C6 ein Chiralitätszentrum besitzt, ergeben sich für die Glycidylgruppe fünf charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\sim 2,6$ (H7_1), $2,8$ (H7_2), $3,2$ (H6), $3,8$ (H5_1) und $4,3$ ppm (H5_2). Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere sind die Verhältnisse der Integrale dieser $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu den Integralen der Signale charakteristischer Gruppen der funktionellen Methacrylate bzw. Methacrylamide entscheidend.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung im P(MMA-*co*-GMA) wurde das Verhältnis des Integrals der $-\text{OCH}_3$ -Gruppe (He) zum Integral des Protons H6 der Epoxidgruppe gebildet. Das Molverhältnis im Copolymer wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\frac{[\text{MMA}]}{[\text{GMA}]} = \frac{1/3 I(\text{He})}{I(\text{H6})} \quad (5.1)$$

Abbildung 5.11 zeigt das dazugehörige $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und in Tabelle 5.8 ist dargestellt, in wie weit sich die eingesetzten Molverhältnisse der Ausgangsmomere im Copolymer wiederfinden.

Tabelle 5.8 Monomerverhältnis im Reaktionsansatz und im Copolymer sowie ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Signalintegrale

$[\text{MMA}]:[\text{GMA}]^{(1)}$	I(He)	I(H6)	I(e)/I(6) (theor.)	$[\text{MMA}]:[\text{GMA}]^{(2)}$
1:1	2,7	1	3	0,9:1
5:1	12,7	1	15	4,2:1
10:1	26,3	1	30	8,8:1

⁽¹⁾ Molverhältnis des Reaktionsansatzes, ⁽²⁾ Molverhältnis im Copolymer

Auffällig bei dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von P(PEGMA-*co*-GMA) (Abbildung 5.12) sind die ausgeprägten Signale der Methylengruppen der Poly(ethylenglycol) Seitenkette bei $3,52$ (Hi), $3,62$ (Hf – Hh) und $4,07$ ppm (He). Da diese Signale sich aber zum Teil überlagern, wurde für die Bestimmung des Molverhältnisses das Verhältnis der Integrale des Signales der endständigen Methylether-Gruppe (Hj) der PEGMA-Komponente und des Signals des Protons H6 der GMA-Einheit gebildet (Tabelle 5.9).

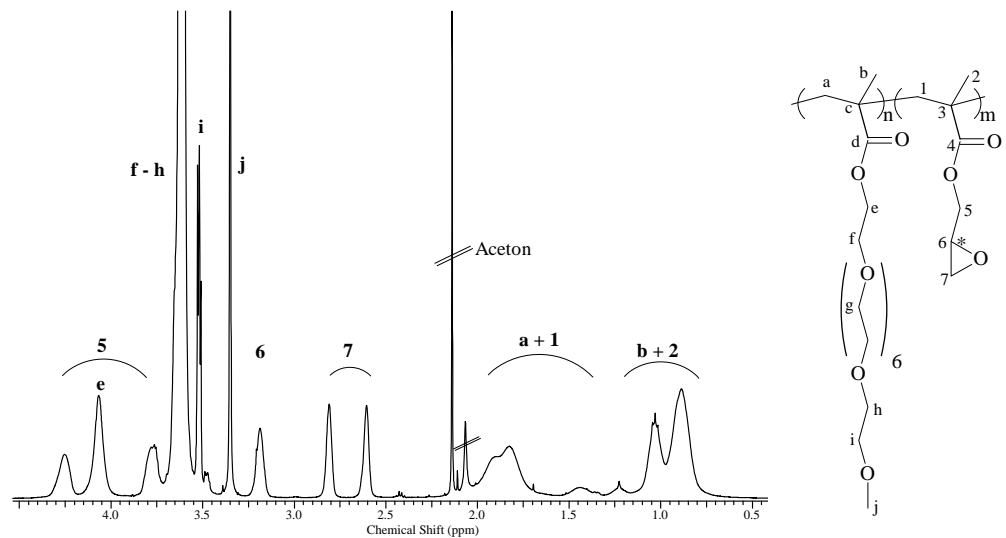


Abbildung 5.12 ¹H-NMR-Spektrum von P(PEGMA-co-GMA) mit n:m = 1:1 in CDCl₃

Das Molverhältnis im Copolymer wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\frac{[\text{PEGMA}]}{[\text{GMA}]} = \frac{1/3 I(\text{Hj})}{I(\text{H6})} \quad (5.2)$$

Tabelle 5.9 Monomerverhältnis im Reaktionsansatz und im Copolymer sowie ausgewählte ¹H-NMR-Signalintegrale

[PEGMA]:[GMA] ⁽¹⁾	I (Hj)	I(H6)	I(j)/I(6) (theor.)	[PEGMA]:[GMA] ⁽²⁾
1:1	2,9	1	3	1:1
5:1	20,2	1	15	6,7:1

⁽¹⁾ Molverhältnis des Reaktionsansatzes, ⁽²⁾ Molverhältnis im Copolymer

Für die Bestimmung der Zusammensetzung von P(*t*BuMA-co-GMA) wurden die Signalintegrale der Methylengruppen der Polymerkette (H_a + H₁) und des Protons H₆ der Epoxidgruppe des GMA verwendet (Abbildung 5.13 und Tabelle 5.10).

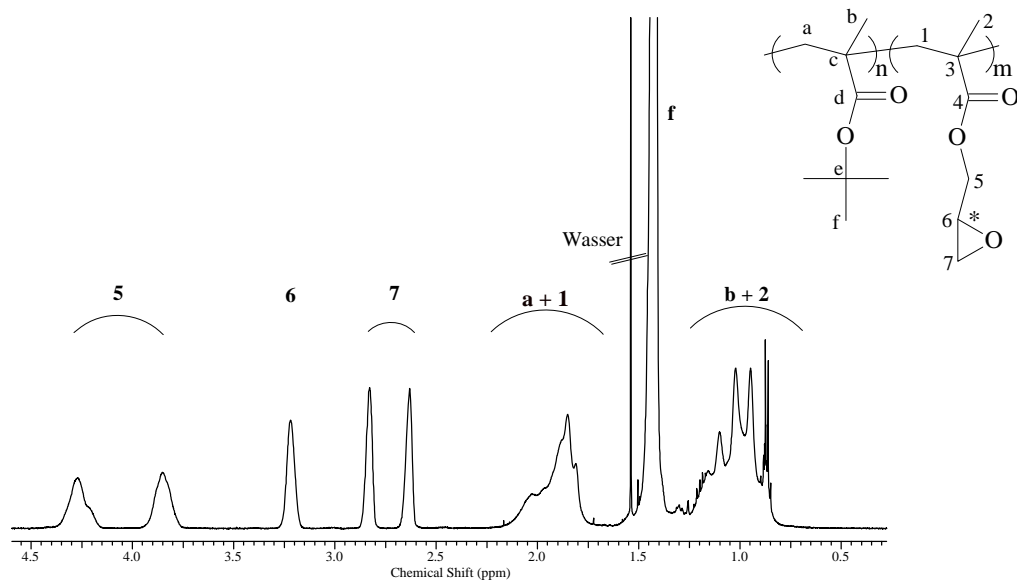


Abbildung 5.13 ^1H -NMR-Spektrum von P(*t*BuMA-*co*-GMA) mit $n:m = 1:1$ in CDCl_3

Das Molverhältnis im Copolymer wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\frac{[t\text{BuMA}]}{[\text{GMA}]} = \frac{1/2 [I(\text{Ha} + \text{H1}) - 2 I(\text{H6})]}{I(\text{H6})} \quad (5.3)$$

Tabelle 5.10 Monomerverhältnis im Reaktionsansatz und im Copolymer sowie ausgewählte ^1H -NMR-Signalintegrale

$[t\text{BuMA}]:[\text{GMA}]^{(1)}$	$I(\text{Ha}+\text{H1})$	$I(6)$	$I(\text{Ha}+\text{H1})/I(6)$ (theor.)	$[t\text{BuMA}]:[\text{GMA}]^{(2)}$
1:1	3,5	1	4	0,8:1
5:1	11,4	1	12	4,7:1
10:1	19,6	1	22	8,8:1

⁽¹⁾ Molverhältnis des Reaktionsansatzes, ⁽²⁾ Molverhältnis im Copolymer

Für die Ermittlung der Zusammensetzung von P(Boc-APMA-*co*-GMA) (Abbildung 5.14, Tabelle 5.11) wurde das Integral der sich überlagernden Signale der Methylengruppen H_e und H_g in α -Stellung zu der Amid-(NHCO) bzw. Carbamatgruppe (NHC(O)O) sowie der GMA-Protonen H₆, H₇₁ und H₇₂ bestimmt und der Anteil der drei GMA-Protonen dadurch eliminiert, dass das dreifache Signalintegral des GMA-Protons H₅₁ subtrahiert wurde. Damit ergibt sich für die Bestimmung des Molverhältnisses im Copolymer folgender Formel:

$$\frac{[\text{Boc-APMA}]}{[\text{GMA}]} = \frac{1/4 [I(*) - 3 I(\text{H5}_1)]}{I(\text{H5}_1)} \quad (5.4)$$

mit $I(*) = I(\text{He} + \text{Hg} + \text{H6} + \text{H7})$

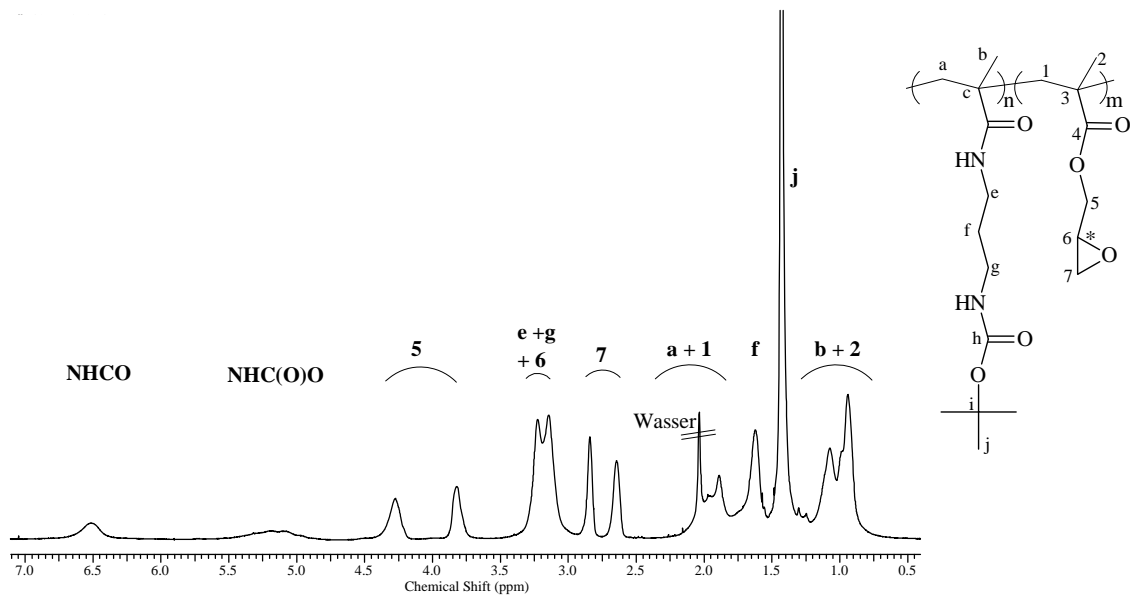


Abbildung 5.14 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von P(Boc-APMA-co-GMA) mit $n:m = 1:1$ in CDCl_3

Tabelle 5.11 Monomerverhältnis im Reaktionsansatz und im Copolymer sowie ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Signalintegrale

$[\text{Boc-APMA}]:[\text{GMA}]^{(1)}$	$I(\text{He}, +\text{Hg}, +\text{H6} + \text{H7}) = I(*)$	$I(\text{H5}_1)$	$I(*)/I(\text{H5}_1)$ (theor.)	$[\text{Boc-APMA}]:[\text{GMA}]^{(2)}$
1:1	7	1	7	1:1
5:1	19,2	1	23	4,1:1

⁽¹⁾ Molverhältnis des Reaktionsansatzes, ⁽²⁾ Molverhältnis im Copolymer

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den dazugehörigen Integrationsverhältnissen für die synthetisierten Copolymere weisen, je nach Molverhältnis des Reaktionsansatzes, eindeutig abgestufte Molverhältnisse auf, welche aber nicht für jedes Copolymer die exakte Zusammensetzung der eingesetzten Monomerverhältnissen wiedergeben.

Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilung

Die Bestimmung der Molmassen und der Molmassenverteilung der Copolymere erfolgte mittels der GPC-Chromatographie (Gelpermeationschromatographie) mit einem

Brechungsindexdetektor (RI-Detektor). Dabei wird das zu untersuchende Polymer in einer Trennsäule, das mit einem Gel von definiertem Porendurchmesser gefüllt ist, entsprechend der Molekülgröße bzw. Knäueldimension (hydrodynamischer Radius) aufgetrennt. Größere Moleküle verlassen die Trennsäule eher, da sie nicht vollständig in die Poren des gequollenen Gels eindringen. Die GPC stellt nur eine Relativmethode dar, die auf dem Vergleich zu einem Polymer von unterschiedlichen, bekannten Molmassen als Standard beruht. Eine gute Vergleichbarkeit der Werte der Polymere mit dem Standard gelingt aber nur bei Verwendung ähnlicher Systeme (ähnliche Struktur und Funktionalität, hydrodynamischer Radius). Dieser Aspekt ist bei den Copolymeren P(MMA-co-GMA) und P(*t*BuMA-co-GMA) mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA) als Standard gegeben. Auch für P(Boc-APMA-co-GMA) ist diese Bedingung mit Poly(vinylpyridin) (PVP) als Standard weitestgehend erfüllt.

In Tabelle 5.12 sind die Molmassen M_n und M_w und die Polydispersität (M_w/M_n) der synthetisierten Copolymere dargestellt.

Tabelle 5.12 Molmassen (M_n und M_w) sowie die Polydispersität (M_w/M_n) der synthetisierten Copolymere

n:m	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
P(MMA-co-GMA)			
1:1	21150	63500	3,00
5:1	22250	60350	2,71
10:1	29300	57450	1,96
P(PEGMA-co-GMA)			
1:1	18000 (M_p)		
5:1	12000 (M_p)		
P(<i>t</i>BuMA-co-GMA)			
1:1	24200	52200	2,15
5:1	41000	70400	1,72
10:1	58700	84800	1,44
P(Boc-APMA-co-GMA)			
1:1	44000	125000	2,84
5:1	63000	208000	3,30

Die Ergebnisse (Tabelle 5.12) belegen den Erhalt von Polymeren mit breiten Molmassenverteilungen, wie es für eine freie radikalische Polymerisation kennzeichnend ist. Abweichungen ergeben sich allerdings bei P(PEGMA-*co*-GMA). Aufgrund der langen PEG-Seitenketten ist die Vergleichbarkeit zu dem PMMA-Standard durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel nicht mehr gegeben. Außerdem zeigen die GPC-Kurven ein Tailing in Richtung eines höheren Retentionsvolumens und damit zu kleineren Molmassen, ohne dass die Basislinie (bei hohen Retentionszeiten) erreicht wird. Das legt die Vermutung nahe, dass die PEG-Seitenketten mit dem Säulenmaterial in Wechselwirkung treten, wodurch die Bestimmung von M_w und M_n nicht möglich war. Für die ungefähre Bestimmung der Molmasse wurde das Peakmaximum (M_p) verwendet.

Thermisches Verhalten

Für die Anbindung der Copolymere über die reaktiven Epoxidgruppen an die plasmabehandelte PDMS-Oberfläche sind höhere Temperaturen notwendig, weshalb das thermische Verhalten der Copolymere eine wichtige Rolle spielt. Zum einen muss das Copolymer bei dieser Temperatur stabil sein, d.h. es darf weder Depolymerisieren noch funktionelle Gruppen abspalten (z.B. Schutzgruppen). Andererseits ist die Überschreitung der Glasübergangstemperatur (T_g) vorteilhaft, da eine höhere Kettenbeweglichkeit zu einer besseren Zugänglichkeit der reaktiven Gruppen zu den PDMS-Oberflächengruppen beiträgt. Die Ergebnisse der DSC- und TGA- (thermischer Abbau) Messungen sind in Tabelle 5.13 dargestellt.

Der T_g von P(*t*BuMA-*co*-GMA) einer Zusammensetzung von n:m = 5:1 und 10:1 konnte nicht ermittelt werden, da der thermische Abbau unterhalb des T_g schon einsetzt. P(PEGMA-*co*-GMA) besitzt wegen der PEG-Seitenketten und der damit erhöhten Kettenbeweglichkeit einen sehr niedrigen T_g im Vergleich zu den anderen Copolymeren.

Alle Copolymere sind mindestens bis zu einer Temperatur von 150°C thermisch stabil. Für P(*t*BuMA-*co*-GMA) setzt aber in diesem Bereich der thermische Abbau ein, so dass während deren Anbindung diese Temperatur nicht überschritten werden darf.

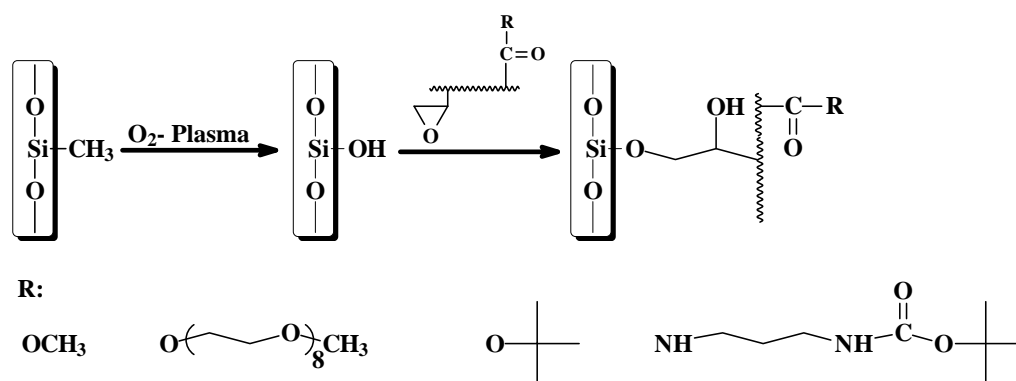
Tabelle 5.13 Ergebnisse der thermischen Analysen der synthetisierten Copolymere

n:m	T _g [°C]	T _{ONSET} [°C]*
P(MMA-co-GMA)		
1:1	107	206
5:1	87	225
10:1	122	215
P(PEGMA-co-GMA)		
1:1	-52	237
5:1	-70	247
P(<i>t</i>BuMA-co-GMA)		
1:1	147	155
5:1	-	154
10:1	-	150
P(Boc-APMA-co-GMA)		
1:1	67	172
5:1	100	178

* T_{ONSET} = extrapolierter Beginn des Abbaus der abgeleiteten TGA-Kurven

5.2.2.3 Oberflächencharakterisierung von PDMS nach der Anbindung epoxidhaltiger Methacrylcopolymere

Die Vorgehensweise der Beschichtung der epoxidhaltigen Methacrylcopolymere nach der Behandlung von PDMS im Sauerstoffplasma entspricht im Großen und Ganzen der Beschichtung mit PGMA. In Abbildung 5.15 ist diese schematisch dargestellt.

**Abbildung 5.15** Anbindung der Methacrylcopolymere an sauerstoffplasmabehandelte PDMS-Oberflächen

Alle Versuche wurden mit 1 Gew.-%-igen Polymerlösungen (Lösungsmittel: THF) durchgeführt.

Für die Einführung von Carbonsäure- und Aminogruppen ist die Entfernung der Schutzgruppen nach der Anbindung von a) P(*t*BuMA-*co*-GMA) zum P(MAS-*co*-GMA) bzw. b) P(Boc-APMA-*co*-GMA) zum P(APMA-*co*-GMA) im sauren Milieu erforderlich (Abbildung 5.16). In der Literatur werden verschiedene Säuren für die Abspaltung der tert.-Butylschutzgruppe (Trifluoressigsäure [Li2006], HCl [Leon1994], HBr [Stephan2002]) und der Boc-Schutzgruppe (Trifluoressigsäure [Stahl1978], HCl [Lundt1978]) angegeben. Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe gelingt außerdem thermisch bei Temperaturen über 180°C [Rawal1987].

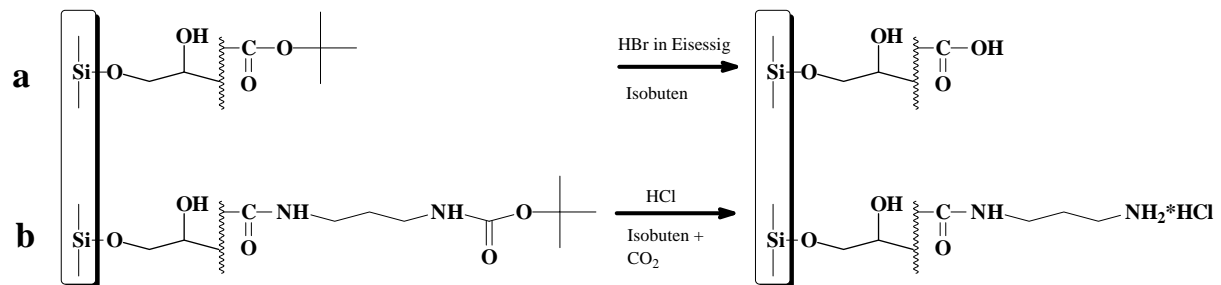


Abbildung 5.16 Abspaltung der Schutzgruppen von a) P(*t*BuMA-*co*-GMA) bzw. b) P(Boc-APMA-*co*-GMA) nach der Anbindung an sauerstoffplasmabehandelte PDMS-Oberflächen

Es stellte sich heraus, dass die Abspaltung der Schutzgruppen für die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme durch die Behandlung mit verdünnter HBr (10 Gew.%) in Eisessig (tert.-Butyl-Gruppe) bzw. wässriger 1M HCl (Boc-Gruppe) am effektivsten war. Die Umwandlung wurde an den jeweiligen Homopolymeren Poly(tert.-Butylmethacrylat) (P*t*BuMA) bzw. Poly(N-(N-Boc-Aminopropylmethacrylamid) (PBoc-APMA) in Substanz getestet. Mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie konnte im Anschluss durch die Verringerung bzw. den Wegfall der typischen Signale der Schutzgruppen bei 1,41 ppm bzw. 1,38 ppm die erfolgreiche Abspaltung demonstriert werden (Abbildung 5.17). Außerdem ist für die entschützte Form des P*t*BuMA (PMAS) das Signal für die freigesetzten Carbonsäuregruppen bei 12,29 ppm zu identifizieren.

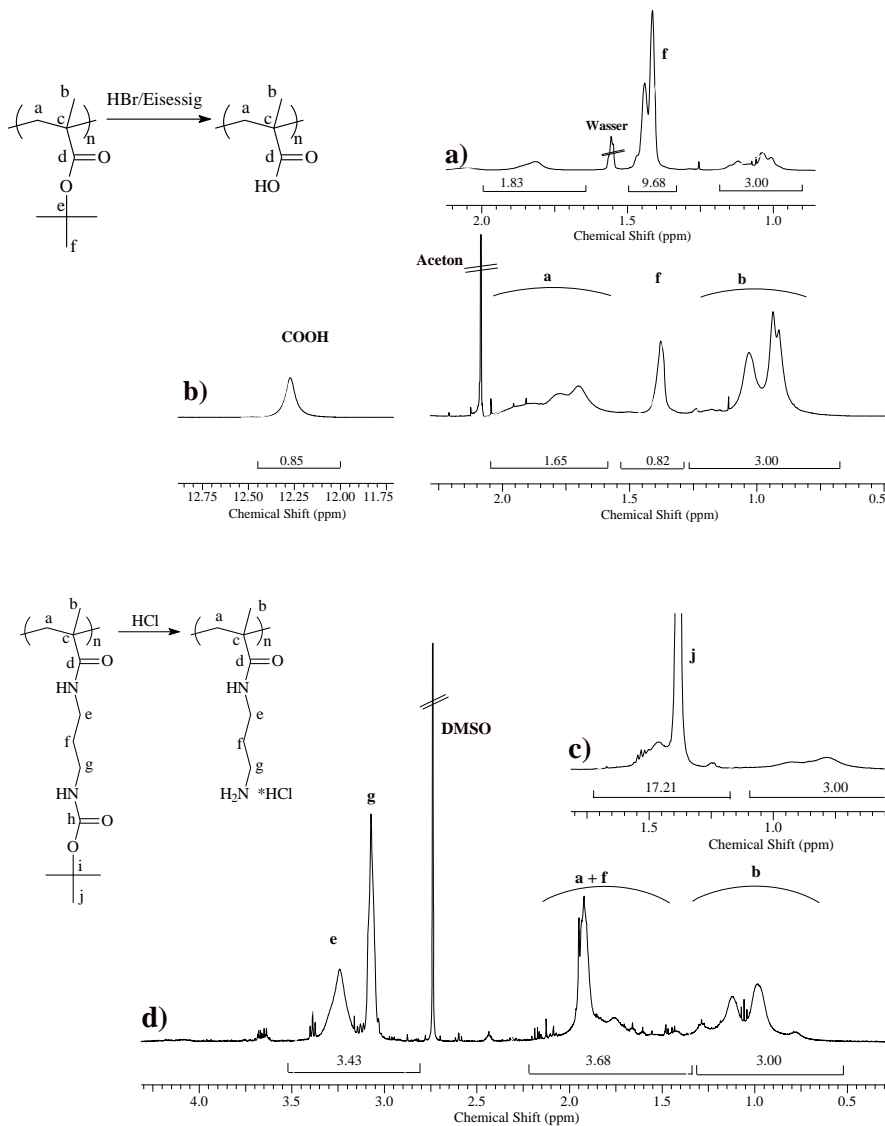


Abbildung 5.17 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PtBuMA in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a) vor und b) nach der Abspaltung der tert.-Butylschutzgruppe sowie PBoc-APMA in D_2O c) vor und d) nach der Abspaltung der Boc-Schutzgruppe

Während PBoc-APMA bei der Reaktion mit HCl in Wasser durch die Bildung des Aminhydrochlorides (PAPMA \cdot HCl) langsam in Lösung geht (Übergang von einer heterogenen zu einer homogenen Reaktion) und eine vollständige Abspaltung ermöglicht wird, ist PtBuMA und PMAS in HBr/Eisessig nicht löslich. Bei dieser heterogenen Reaktion ist die Zugänglichkeit der Säure nicht zu allen Schutzgruppen vorhanden, weshalb keine vollständige Abspaltung erfolgt, wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anhand des Signals Hf (Abbildung 5.17a) zu erkennen ist.

Neben den funktionellen Methacryleinheiten sind ferner noch freie, ungebundene Epoxidgruppen auf der Oberfläche vorhanden, die für Nebenreaktionen zugänglich sind. Es

sind z.B. Reaktionen während der Abspaltung der Schutzgruppen (Bromierung mit HBr/Eisessig [Durbetaki1965] bzw. Reaktion mit HCl/H₂O zu Diolen [Organikum1999]) möglich. Mit kleiner werdendem Anteil an GMA kann diese Tendenz aber minimiert werden.

Ellipsometrie

Mit der Ellipsometrie konnte die Anbindung der Methacrylcopolymere (nach der Extraktion in THF) nachgewiesen werden (Tabelle 5.14). Dafür wurden Bedingungen verwendet, die zu vergleichbaren Schichtdicken (8 – 12 nm) führen.

Tabelle 5.14 Ellipsometrisch ermittelte Schichtdicken (d) der Methacrylcopolymere mit den jeweiligen Brechungsindizes (n) nach der Anbindung an sauerstoffplasmabehandeltes PDMS

Copolymer	Temperbedingungen	n	d [nm]
P(MMA-co-GMA)	140°C; 240 min	1,48	7,9 ± 1,1
P(PEGMA-co-GMA) mit n:m = 1:1	140°C; 15 min	1,50	11,8 ± 0,2
P(PEGMA-co-GMA) mit n:m = 5:1	140°C; 15 min	1,50	7,9 ± 0,4
P(<i>t</i>BuMA-co-GMA)	140°C; 120 min	1,47	10,6 ± 1,5
P(Boc-APMA-co-GMA)	140°C; 60 min	1,48	12,3 ± 0,9

Die Schichtdicke wird, neben der Anknüpfung an die aktivierte PDMS-Oberfläche, im Wesentlichen durch die Reaktion der Epoxidgruppen untereinander bei höheren Temperaturen im Vakuum und der daraus resultierenden Vernetzung der Polymerketten bestimmt (siehe PGMA, Kapitel 5.2.1). Eine Rolle für das Ausmaß der Anknüpfung der Copolymere an die Oberfläche, wie auch für die Vernetzung, spielt deren T_g , da dieser die Kettenbeweglichkeit der Polymere bestimmt. Die Überschreitung des T_g bringt eine höhere Beweglichkeit der Polymerketten mit sich, was wiederum eine bessere Zugänglichkeit der Epoxide an die Oberfläche und untereinander zur Folge haben sollte. Verdeutlicht werden kann dieser Effekt durch den Vergleich von P(PEGMA-co-GMA) und P(*t*BuMA-co-GMA). P(PEGMA-co-GMA) hat anhand der langen, beweglichen PEG-Seitenketten einen deutlich niedrigeren T_g (Tabelle 5.13), weswegen die Zeit für eine ausreichende Anbindung bei 140°C relativ kurz gehalten werden kann. Mit länger werdenden Temperzeiten steigt auch die

Schichtdicke an. P(*t*BuMA-*co*-GMA) allerdings hat einen T_g größer 145° , die Anbindung kann jedoch nur bis 140°C erfolgen, um nicht den thermischen Abbau des Copolymers zu riskieren. Infolge dessen sind die entsprechenden Schichtdicken, auch bei langen Behandlungszeiten, vergleichsweise niedrig. Eine Ausnahme bildet P(MMA-*co*-GMA). Trotz eines T_g zwischen 87 und 122°C (je nach Zusammensetzung) ist die Schichtdickenausbildung auch bei längeren Behandlungszeiten (4 Stunden) sehr schwach.

Eine Zusammenfassung der Schichtdickenausbildung bei 140°C in Abhängigkeit der Temperzeit ist in Abbildung 5.18 zu finden.

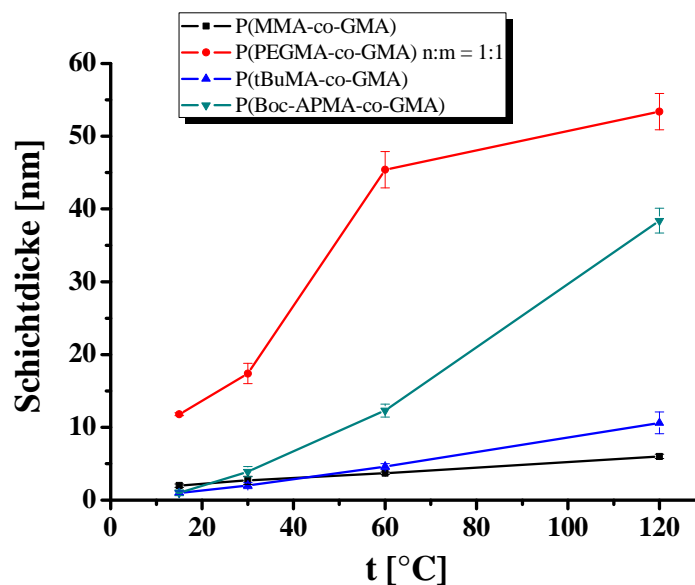


Abbildung 5.18 Abhängigkeit der Schichtdicke der Methacrylcopolymere von der Zeit der Temperung bei 140°C während der Anbindung an sauerstoffplasmabehandeltes PDMS

Im Gegensatz zur Temperatur und Zeit der Anbindung wirkt sich die Anzahl der Epoxidgruppen (Molverhältnis funktionelle Methacrylkomponente zu GMA) nicht auf die Schichtdicke aus. Auch bei einer geringen Anzahl an Epoxiden kommt es zur Anbindung der Copolymere, bei dem der Grad der Vernetzung analog dem mit hohen Anteilen von Epoxiden ist. Eine Ausnahme bildet P(PEGMA-*co*-GMA), das bei einem höheren Anteil der PEGMA-Komponente (n:m = 5:1) eine kleinere Schichtdicke hat. Der Hauptgrund kann in der schlechteren Zugänglichkeit der Epoxidgruppen zur Oberfläche und untereinander (Vernetzung) durch den abschirmenden Effekt der langen PEG-Ketten gesehen werden.

Für eine nähere Betrachtung der Thematik sei auf eine Arbeit von Millaruelo [Millaruelo2006A] verwiesen, in der die Schichtdicke von Terpolymeren mit GMA-Einheiten auf Siliziumwafern in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit der Temperung sowie der Konzentration der verwendeten Polymerlösung untersucht wurde.

Da Poly(ethylenglycol) durch die starken Wechselwirkungen mit Wasser für sein Quellverhalten bekannt ist [Fick2004, Gramm2006, Wetering2005], wurde mittels Ellipsometrie für zwei unterschiedliche Copolymeranteile untersucht, in wie weit P(PEGMA-co-GMA) zur Quellung befähigt ist. Diese Messungen wurden in einer mit Wasser gefüllten speziellen Messzelle durchgeführt und anschließend mit den Werten der Schichtdicken vor Befüllen der Zelle verglichen.

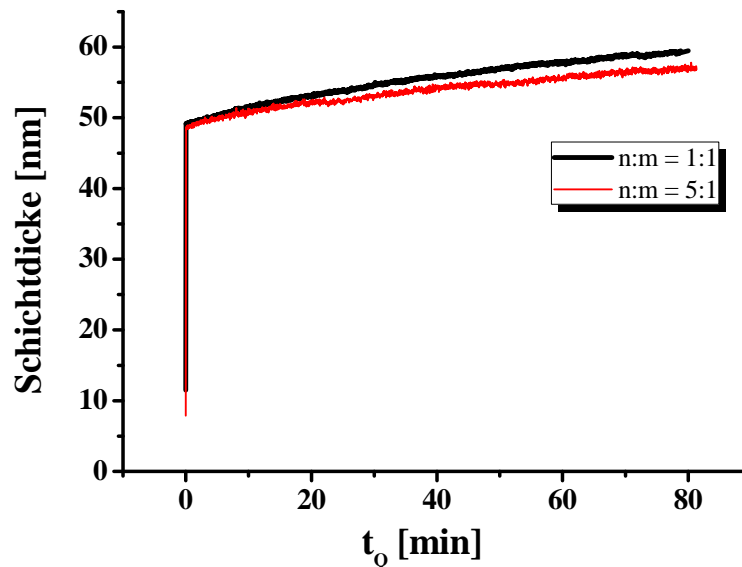


Abbildung 5.19 Ellipsometriemessungen zur Untersuchung der Quellung in Wasser von P(PEGMA-co-GMA)-Schichten nach der Anbindung an sauerstoffplasmabehandeltes PDMS in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung und der Zeit der Quellung (t_Q)

Abbildung 5.19 zeigt eindeutig, dass innerhalb kurzer Zeit die Schichtdicke des Copolymers um ein Vielfaches ansteigt. Danach ist eine Art Plateau erreicht, die Quellung ist nur noch minimal. Mit größerem PEGMA-Anteil vergrößert sich zudem der Quellungsgrad (Tabelle 5.15). Durch den Einbau von Wasser in die Schicht kommt es zu einer Absenkung des Brechungsindex.

Tabelle 5.15 Änderung der Schichtdicke von P(PEGMA-co-GMA)-Filmen nach der Anbindung an sauerstoffplasmabehandeltes PDMS in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung in Kontakt mit Wasser

n:m	d (trocken) [nm]	d (H ₂ O) [nm] (nach 80 min)	Quellungsgrad d(trocken)/d(H ₂ O)	n (trocken)	n (H ₂ O)
1:1	11,5	59,8	5,2	1,50	1,36
5:1	7,9	56,1	7,1	1,50	1,36

XPS

In Tabelle 5.16 sind die aus den Übersichtsspektren ermittelten Elementverhältnisse der PDMS-Oberflächenmodifizierungen mit den synthetisierten Copolymeren zusammengefasst. Dabei stimmen die gefundenen[C]:[O]-Verhältnisses nahezu mit den stöchiometrischen [C]:[O]-Verhältnissen der Copolymere überein. Bei P(Boc-APMA-co-GMA) kann die Anbindung zusätzlich durch die Identifizierung von Stickstoff und dem daraus erhaltenen [C]:[N]-Verhältnis bestätigt werden. Die Verringerung des Epoxidgehaltes im Copolymer hat keine Auswirkungen auf die elementare Zusammensetzung der Oberfläche, wodurch die Annahme aus den Ergebnissen der Ellipsometrie bestätigt wird, dass eine Anbindung auch bei einem niedrigen Anteil der GMA-Komponente erfolgt.

Tabelle 5.16 Elementare Zusammensetzung der sauerstoffplasmabehandelten PDMS-Oberfläche nach der Anbindung von Methacrylcopolymeren in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung

n:m	C [at %]	O [at %]	Si [at %]	N [at %]	[C]:[O] (exp.)	[C]:[O] (stöch.)
P(MMA-co-GMA)						
1:1	67,4	25,4	7,2		2,7	2,4
5:1	66,0	26,3	7,7		2,5	2,5
10:1	64,8	26,0	9,2		2,5	2,5
P(PEGMA-co-GMA)						
1:1	63,9	28,5	7,6		2,2	2,2
5:1	63,4	28,8	7,8		2,2	2,1
P(<i>t</i>BuMA-co-GMA)						
1:1	77,9	19,6	2,5		4,0	3
5:1	73,8	22,5	3,7		3,3	3,6
10:1	74,6	20,2	5,2		3,7	3,8
P(Boc-APMA-co-GMA)						
					[C]:[N] (exp.)	[C]:[N] (stöch.)
1:1	68,9	19,9	4,7	6,5	10,6	9,5
5:1	67,7	19,3	5,3	7,7	8,8	6,7

Wie bei der PGMA und PMAS-Beschichtung schon zu erkennen war, wird zudem Silizium detektiert. Mögliche Ursachen wurden bereits unter 5.2.1.1 diskutiert.

Die hochaufgelösten C 1s-Spektren von P(MMA-co-GMA), P(PEGMA-co-GMA) und P(*t*BuMA-co-GMA) (Abbildung 5.20, 5.22) zeigen die erwartete Aufspaltung für Methacrylatverbindungen [Beamson1992], deren Komponentenpeaks vergleichbar mit denen des hochaufgelösten C 1s-Spektrums der Beschichtung mit PGMA sind (Abbildung 5.5, Tabelle 5.3). Die Bindungsenergien mit den dazugehörigen Strukturelementen sind in Tabelle 5.17 erfasst.

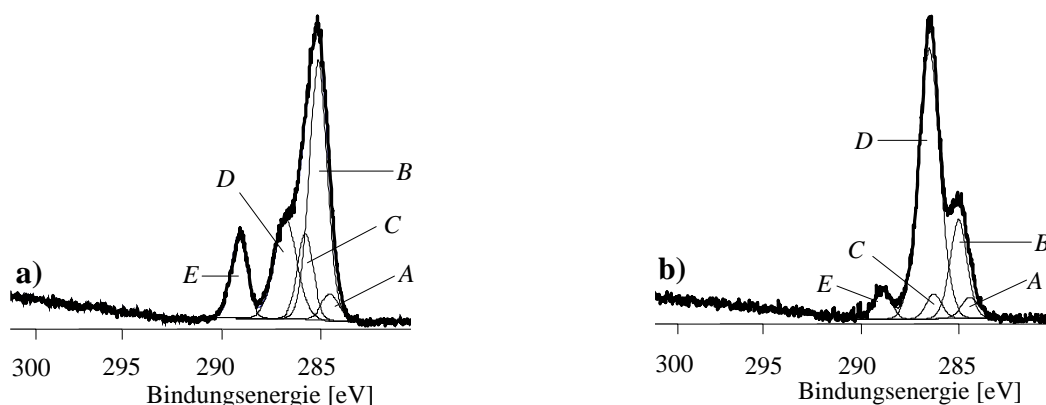



Abbildung 5.20 Hochaufgelöste C 1s-Spektren der sauerstoffplasmabehandelten PDMS-Oberfläche nach der Anbindung von a) P(MMA-co-GMA) mit n:m = 10:1 und b) P(PEGMA-co-GMA) mit n:m = 5:1

Wegen der hohen Anzahl von sich wiederholenden Ethylenglycoleinheiten ist der Komponentepeak *D* im P(PEGMA-co-GMA) (Abbildung 5.20b) gegenüber den Komponentepeak *B* und *C* für die Kohlenstoffatome der Polymerkette intensiver ausgeprägt als bei den anderen Copolymerbeschichtungen.

Tabelle 5.17 Bindungsenergien und Strukturelemente oberflächengebundener Methacrylatcopolymere nach der Entfaltung der hochaufgelösten C 1s-Spektren

Peak	Bindungsenergie [eV]	Strukturelement
A	284,4	$\underline{\text{C}}\text{-Si}$
B	285,0	$\underline{\text{C}}_x\text{H}_y$
C	285,8	$\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{O}$
D	286,6	$\underline{\text{C}}\text{-O}; \underline{\text{C}}\text{-OH};$ 
E	289,1	$\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$

Durch die neueingeführten stickstoffhaltigen Strukturelemente ergeben sich für die Anbindung von P(Boc-APMA-co-GMA) drei weitere Komponentenpeaks (Abbildung 5.21 und Tabelle 5.18).

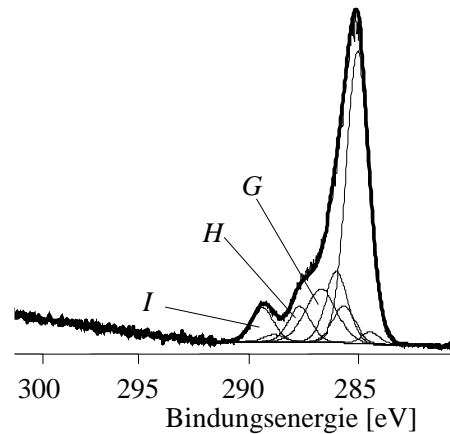


Abbildung 5.21 Hochauflöstes C 1s-Spektrum einer sauerstoffplasmabehandelten PDMS-Oberfläche nach der Anbindung von P(Boc-APMA-co-GMA) mit n:m = 5:1

Komponentenpeak *G* entspricht den Kohlenstoffatomen der aminischen C-N-Bindungen, Komponentenpeak *H* und *I* repräsentieren die Kohlenstoffatome der Amid- und Carbamatstrukturen.

Tabelle 5.18 Zusätzliche Bindungsenergien und Strukturelemente von oberflächengebundenem P(Boc-APMA-co-GMA) nach der Entfaltung des hochauflösten C 1s-Spektrums

Peak	Bindungsenergie [eV]	Strukturelement
G	286,0	$\underline{\text{C}}\text{-N}$
H	288,0	$\text{N-}\underline{\text{C}}\text{=O}$
I	289,6	$\text{N-}\underline{\text{C}}(\text{O})=\text{O}$

Mit dem hochauflösten C 1s-Spektrum ist es möglich, die Abspaltung der Schutzgruppe der P(*t*BuMA-co-GMA)-Beschichtung mit HBr in Eisessig zu veranschaulichen, demonstriert in Abbildung 5.22 am Beispiel einer Copolymerzusammensetzung von n:m = 10:1. Nach der Abspaltung ist ein deutlicher Rückgang des Komponentenpeaks *D* durch den Verlust des Kohlenstoffs der Ethergruppierung der *t*BuMA-Einheit ($\text{O-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$) sichtbar. Komponentenpeak *D* verschwindet aber nicht vollständig, da auf der Oberfläche noch GMA-Einheiten vorhanden sind (Kohlenstoff von Epoxid-, Ether- und Alkoholgruppen). Eine

Aussage über eine vollständige Abspaltung der Schutzgruppe kann somit nicht getroffen werden.

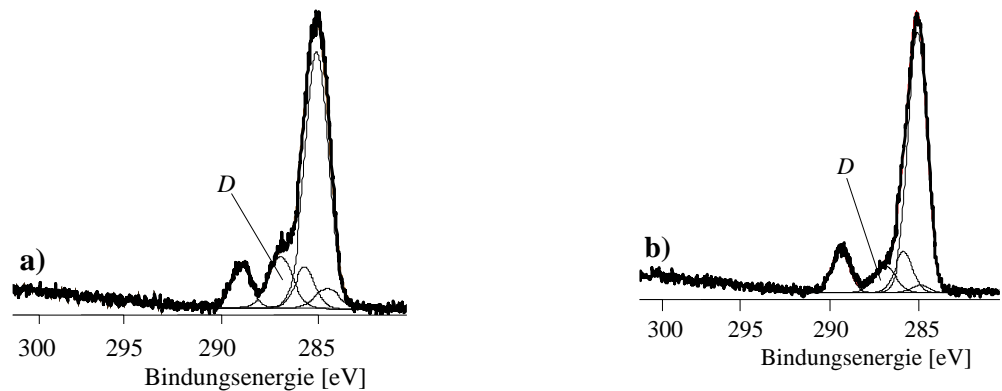
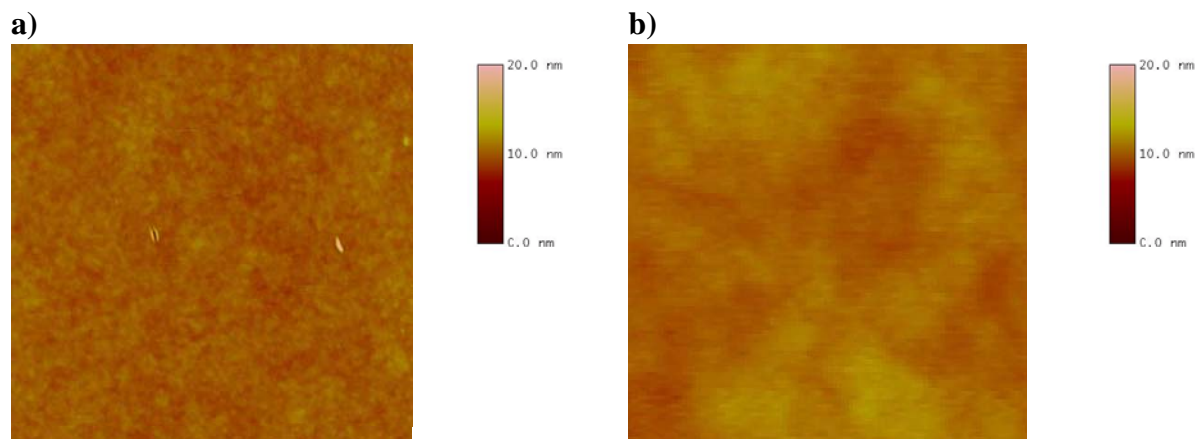


Abbildung 5.22 Hochaufgelöste C 1s-Spektren von sauerstoffplasmabehandeltem PDMS a) nach der Anbindung von P(*t*BuMA-*co*-GMA) mit n:m = 10:1 und b) der Abspaltung der tert.-Butylschutzgruppe mit HBr in Eisessig

Die vollständige Abspaltung der Boc-Schutzgruppe im P(Boc-APMA-*co*-GMA) ist dagegen mit den hochaufgelösten C 1s- und N 1s-Spektren nicht eindeutig nachzuweisen.

AFM

Die in Abbildung 5.23 dargestellten AFM-Topographiebilder mit den dazugehörigen Rauheitsparametern aus Tabelle 5.19 zeigen, dass die Beschichtung von PDMS mit verschiedenen Methacrylcopolymeren nach einem Sauerstoffplasma zu glatten, geschlossenen Polymerfilmen führt, mit RMS-Werten kleiner 1 nm.



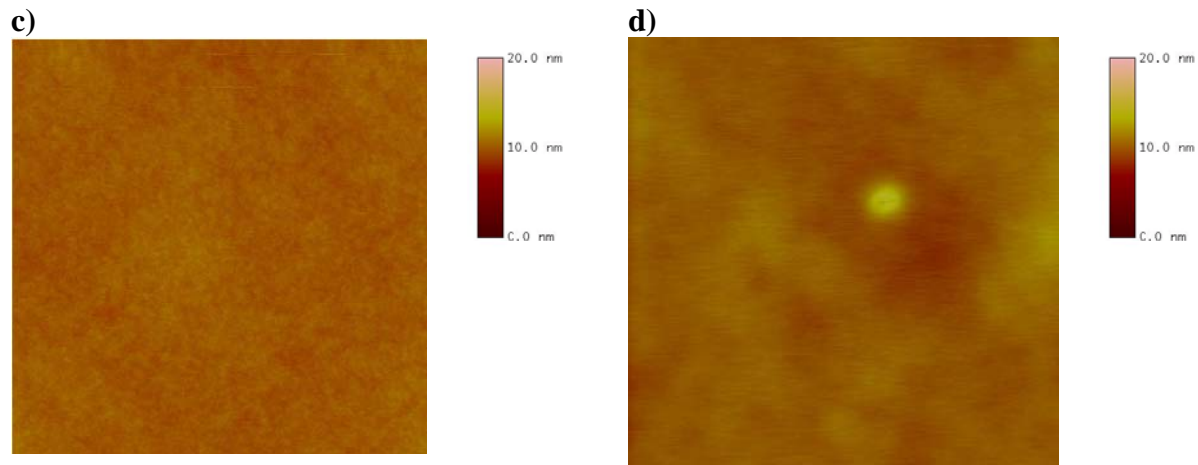


Abbildung 5.23 AFM-Topographiebilder einer Scanfläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ von sauerstoffplasmabehandeltem PDMS nach der Anbindung verschiedener Methacrylpolymere: a) P(MMA-*co*-GMA) mit n:m = 10:1, b) P(PEGMA-*co*-GMA) mit n:m = 5:1, c) P(*t*BuMA-*co*-GMA) mit n:m = 10:1, d) P(Boc-APMA-*co*-GMA) mit n:m = 5:1

Tabelle 5.19 RMS-Werte aus den AFM-Aufnahmen von sauerstoffplasmabehandeltem PDMS nach der Anbindung verschiedener Methacrylpolymere

	RMS [nm]
P(MMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 10:1	0,3
P(PEGMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 5:1	0,5
P(<i>t</i>BuMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 10:1	0,8
P(Boc-APMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 5:1	0,5

Zetapotential

Die Bestimmung des pH-Wert-abhängigen des Zetapotentials ist besonders für die Abspaltung der Schutzgruppen im P(*t*BuMA-*co*-GMA) und P(Boc-APMA-*co*-GMA) und der damit verbundenen Freisetzung von Brönsted-sauren bzw. -basischen Gruppen von Interesse. Der Erfolg der Umwandlung kann somit anhand der Verschiebung des IEP gut nachvollzogen werden. In Abbildung 5.24 sind die jeweiligen Kurven für die Copolymere mit und ohne Schutzgruppe dargestellt.

Die geschützten Polymere besitzen weder protonierbare noch deprotonierbare Gruppen, so dass das Zetapotential ausschließlich über die Adsorption von Ionen aus der Elektrolytlösung bestimmt wird. Der IEP liegt dementsprechend im Bereich von pH = 4,1 – 4,4.

Durch die Behandlung von P(*t*BuMA-*co*-GMA) mit HBr in Eisessig zu P(MAS-*co*-GMA) unter Freisetzung der Carbonsäuregruppen erfolgt eine deutliche Verschiebung der IEP zu

niedrigeren pH-Werten. Mit steigendem Säuregehalt gleicht sich der IEP dem der Beschichtung mit PMAS an (Abbildung 5.7, $\text{pH} = 3,2$).

Die Entfernung der Boc-Schutzgruppe bewirkt dagegen den entgegengesetzten Fall. Zur Protonierung frei gewordene Aminogruppen sorgen im Neutralen ($\text{pH} = 5,5 - 6$) für eine positive Oberflächenladung und verschieben den IEP mit wachsender Anzahl von primären Aminogruppen zunehmend in den basischen Bereich. Gleichzeitig ist die Ausbildung eines für basische Oberflächen typischen Plateaus hin zu kleineren pH-Werten zu beobachten.

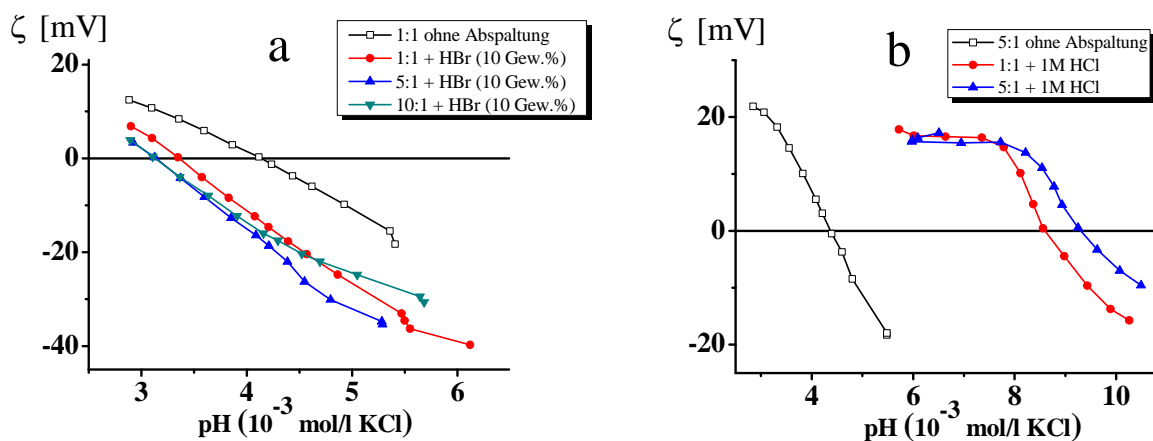


Abbildung 5.24 Zetapotential von sauerstoffplasmabehandeltem PDMS nach der Anbindung von a) P(*t*BuMA-*co*-GMA) und b) P(Boc-APMA-*co*-GMA) und der Abspaltung der Schutzgruppen in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung

Die Zetapotentiale der P(MMA-*co*-GMA)- und P(PEGMA-*co*-GMA)-Beschichtungen (Abbildung 5.25) müssten wegen des Fehlens von dissozierbaren und protonierbaren Gruppen einen ähnlichen Verlauf wie die der geschützten Polymere nehmen. Es ist aber zu erkennen, dass die IEP unerwartet zu kleineren pH-Werten ($< \text{pH} = 4$) verschoben sind.

Als Referenz zum P(MMA-*co*-GMA) mit einem IEP von $\text{pH} = 3,6$ ist zusätzlich das pH-Wert-abhängige Zetapotential eines mit PMMA beschichteten Siliziumwafers dargestellt. Dessen IEP von $\text{pH} = 3,7$ hat eine ähnliche Verschiebung zu sauren pH-Werten, woraus zu schließen ist, dass dieses Verhalten charakteristisch für PMMA- und MMA-Copolymere ist.

Für die P(PEGMA-*co*-GMA)-Beschichtung sind kleinere Werte (Annäherung an $\zeta = 0$) für das Zetapotential bei pH von 5,5 - 6 markant, besonders mit erhöhtem Anteil der PEGMA-Komponente. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen von Fujimoto und Zimmermann [Fujimoto1993, Zimmermann2005] aus Untersuchungen zum elektrokinetischen Verhalten von oberflächengebundenem Poly(ethylenglycol) bzw. Poly(ethylenoxid). Ursache ist eine für nichtionische, quellbare Polymere auftretende Ausweitung der diffusen, immobilen Schicht und damit eine Verlagerung der Scherebene weg von der Oberfläche. Da durch die Quellung

der Polymerschicht keine diskrete Scherebene existiert, wird die Interpretation der Zetapotentialwerte nicht eindeutig. Diese Tatsache äußert sich in einem für ungeladene Oberflächen untypischen niedrigen IEP ($\text{pH} < 3,5$).

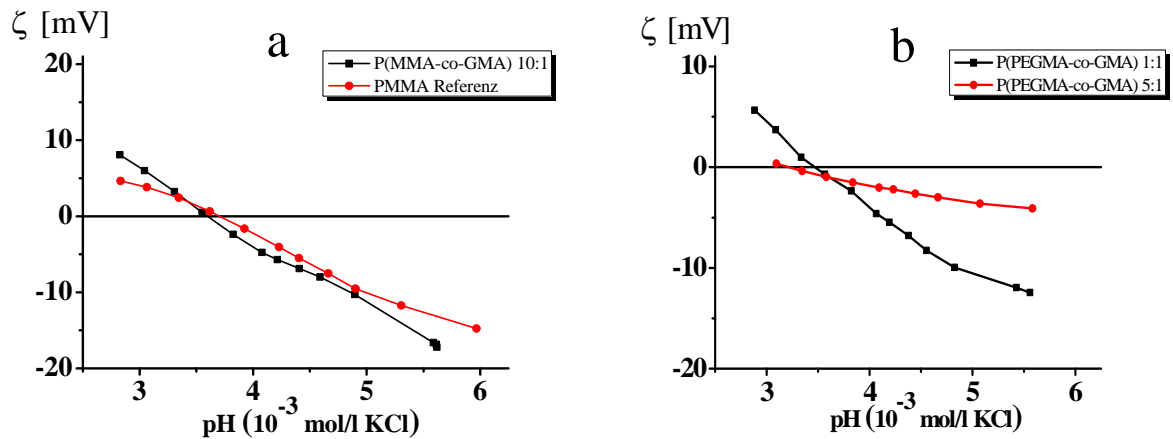


Abbildung 5.25 Zetapotential von sauerstoffplasmabehandeltem PDMS nach der Anbindung von a) P(MMA-co-GMA) im Vergleich zu PMMA und b) P(PEGMA-co-GMA)

Fortschreit- und Rückzugswinkel

Im Kapitel 5.1 zur Beschichtung mit PGMA und PMAS war bereits zu erkennen, dass ein an sauerstoffplasmabehandeltes PDMS angebundenes Polymer den Effekt der „Hydrophobic Recovery“ verhindern kann. Dieses Ergebnis kann gleichfalls auf die Anbindung der Copolymere übertragen werden (Tabelle 5.20). Es stellen sich Kontaktwinkel ein, die auch bei Lagerung für eine Woche an Luft nahezu unverändert bleiben.

Erwartungsgemäß hängen die Kontaktwinkel von den verwendeten funktionellen Monomeren ab. P(MMA-co-GMA) besitzt, wie PGMA, moderat hydrophile Eigenschaften mit geringen Unterschieden im Fortschritt- und Rückzugswinkel.

Der Einbau von polaren PEG-Ketten durch P(PEGMA-co-GMA) an die Oberfläche führt, in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses, zu einer weiteren Hydrophilierung. Werden die Fortschrittswinkel noch von der hydrophoben Polymerkette beeinflusst, so kommen in den kleinen Rückzugswinkeln die hydrophilen PEG-Ketten durch die vermehrte Orientierung zur Oberfläche zur Geltung.

P(*t*BuMA-co-GMA) wiederum hat durch die tert.-Butylschutzgruppe weniger hydrophile Eigenschaften, was im Speziellen mit zunehmendem tert.-Butylanteil zu beobachten ist. Ein weiteres Indiz für den unpolaren Charakter sind die relativ hohen Rückzugswinkel.

Tabelle 5.20 Fortschritt- (θ_a) und Rückzugswasserkontaktwinkel (θ_r) von sauerstoffplasmabehandeltem PDMS nach der Anbindung von Methacrylcopolymeren in Abhängigkeit von der Lagerungszeit t_L an Luft und der Copolymerzusammensetzung

n:m	$t_L = 0$		$t_L = 1 \text{ Tag}$		$t_L = 7 \text{ Tage}$	
	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$
P(MMA-co-GMA)						
1:1	67,2 ± 1,5	55,1 ± 1,7	66,6 ± 1,2	56,5 ± 1,0	67,1 ± 0,4	56,0 ± 1,1
5:1	70,9 ± 0,2	52,3 ± 0,2	70,3 ± 0,5	54,4 ± 1,3	71,2 ± 0,8	54,1 ± 2,4
10:1	72,1 ± 1,8	55,1 ± 0,1	72,7 ± 2,2	54,7 ± 2,5	74,0 ± 0,9	56,5 ± 5,7
P(PEGMA-co-GMA)						
1:1	56,2 ± 1,7	12,6 ± 2,1	58,2 ± 1,2	11,0 ± 1,0	61,1 ± 1,2	18,8 ± 1,9
5:1	45,1 ± 0,9	14,7 ± 2,0	45,6 ± 1,7	15,8 ± 1,3	45,9 ± 1,8	16,3 ± 2,9
P(<i>t</i>BuMA-co-GMA)						
1:1	81,2 ± 0,9	63,4 ± 0,6	88,9 ± 1,0	73,7 ± 1,7	89,8 ± 1,4	72,8 ± 0,9
5:1	81,4 ± 1,1	66,4 ± 0,7	87,1 ± 1,6	74,4 ± 1,4	89,4 ± 3,2	76,0 ± 0,8
10:1	89,6 ± 1,9	72,8 ± 1,6	92,8 ± 2,4	78,2 ± 1,4	91,9 ± 2,1	78,2 ± 1,5
P(Boc-APMA-co-GMA)						
1:1	73,0 ± 1,2	43,1 ± 1,6	72,2 ± 1,3	45,4 ± 1,5	75,0 ± 1,3	43,7 ± 1,7
5:1	74,3 ± 1,5	43,3 ± 1,2	73,3 ± 1,7	43,5 ± 2,0	74,0 ± 2,2	44,0 ± 2,6

Die Freisetzung der Säuregruppen führt folgerichtig zu der Absenkung der Kontaktwinkel (Tabelle 5.21). Je höher der Anteil an tert.-Butylgruppen vor der Abspaltung, desto mehr Säuregruppen stehen nun zur Verfügung. Das spiegelt sich speziell in den Fortschrittswinkeln wieder. Ein Säuregehalt von etwa 50 % (n:m = 1:1) bewirkt einen Fortschrittswinkel von 64,2°, währenddessen ein Säuregehalt von etwa 90 % (n:m = 10:1) den Fortschrittswinkel auf 42,5° herabsetzt. Dieser Wert korrespondiert mit dem Wert der Beschichtung mit PMAS (Tabelle 5.5). Die Rückzugswinkel sind, wie abzusehen war, sehr klein, wobei keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen zu erkennen sind. Dieses Ergebnis verdeutlicht, wie empfindlich der Rückzugswinkel auf polare Gruppen reagiert.

Die Boc-Schutzgruppe hat einen polaren Charakter als die tert.-Butylgruppe, weshalb P(Boc-APMA-co-GMA) etwas kleinere Kontaktwinkel mit einer größeren Hysterese hat. Die Abspaltung der Schutzgruppe zum primären Amin bzw. zum Aminhydrochlorid erniedrigt nur die Rückzugswinkel, währenddessen die Fortschrittswinkel nahezu unverändert bleiben.

Tabelle 5.21 Fortschritt- (θ_a) und Rückzugswasserkontaktwinkel (θ_r) von sauerstoffplasmabehandeltem PDMS nach der Anbindung von P(*t*BuMA-*co*-GMA) und P(Boc-APAM-*co*-GMA) und der Abspaltung der Schutzgruppen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit t_L an Luft und der Copolymerzusammensetzung

n:m	t = 0		t = 1 Tag		t = 7 Tage	
	θ_a [°]	θ_r [°]	θ_a [°]	θ_r [°]	θ_a [°]	θ_r [°]
P(MAS-<i>co</i>-GMA)						
1:1	64,2 ± 2,0	16,8 ± 1,0	65,8 ± 4,0	17,5 ± 2,4	70,2 ± 1,9	15,5 ± 1,6
5:1	50,9 ± 3,1	16,1 ± 1,0	52,6 ± 1,5	16,3 ± 1,1	58,7 ± 1,4	15,9 ± 0,9
10:1	42,5 ± 1,2	12,7 ± 0,8	40,7 ± 0,8	13,8 ± 0,5	42,1 ± 1,7	11,8 ± 1,6
P(APMA-<i>co</i>-GMA)						
1:1	70,3 ± 2,8	14,9 ± 3,4	72,7 ± 3,0	16,3 ± 0,6	75,7 ± 4,5	13,2 ± 1,3
5:1	68,3 ± 2,4	12,3 ± 0,6	70,7 ± 0,5	15,9 ± 2,4	72,8 ± 1,5	14,4 ± 2,1

Für ausgewählte Modifizierungen sind die aus den Fortschrittswinkeln berechneten Oberflächenenergien in Tabelle 5.22 dargestellt, welche im Kontrast zum unbehandeltem PDMS (16,3 mJ/m²) stark ansteigen. Zudem sind die Oberflächenenergien aller Copolymermodifizierungen von PDMS höher als die Oberflächenspannung des flüssigen, ungehärteten Epoxidharzes (26 mJ/m²), eine vollständige Benetzung des Epoxidharzes ist somit gewährleistet.

Tabelle 5.22 Freie Oberflächenenergien nach der Anbindung verschiedener Methacrylcopolymere auf die PDMS-Oberfläche, ermittelt über den Fortschrittswinkel direkt nach den Modifizierungen ($t_L = 0$) für eine Oberflächenspannung des Wasser von 72 mJ/m² nach dem „Equation-of-state“-Ansatz [Neumann1999]

	freie Oberflächenenergie [mJ/m ²]
P(MMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 10:1	39,8
P(PEGMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 5:1	55,9
P(<i>t</i>BuMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 10:1	33,3
P(MAS-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 1:1	44,7
P(MAS-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 10:1	57,3
P(Boc-APMA-<i>co</i>-GMA) mit n:m = 5:1	38,5

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass epoxidhaltige Homo- und Copolymere auf der Grundlage von Methacrylaten und Methacrylamiden an sauerstoffplasmabehandelte PDMS-Oberflächen über ein „Grafting to“-Verfahren angebunden werden können. Der Nachweis

wurde mit der Ellipsometrie und der XPS erbracht. Gegenüber unbehandelten PDMS-Oberflächen wird eine deutliche Absenkung der Wasserkontaktwinkel und damit eine Erhöhung der freien Oberflächenenergie der PDMS-Oberfläche erzielt. Der Modifizierungseffekt bleibt über einen längeren Zeitraum erhalten, die für gewöhnlich einsetzende Alterung („Hydrophobic Recovery“) kann ausgeschlossen werden.

Bei der Verwendung von Copolymeren aus GMA und unterschiedlichen funktionellen Methacrylmonomeren können durch die Variation der Monomere und der Monomerverhältnisse verschiedene Oberflächeneigenschaften, wie die Benetzung oder Säure-Base-Eigenschaften, gezielt eingestellt werden. Ein Anteil des GMA von etwa 10 mol% ist für eine erfolgreiche Anbindung ausreichend.

Um einen zu hohen GMA-Anteil zu vermeiden (Nebenreaktionen möglich), könnten auch Terpolymere mit MMA als zusätzlicher Komponente verwendet werden. Der Gehalt der funktionellen Komponente kann daraufhin bei einem festen GMA-Anteil (10 mol%) durch die MMA-Komponente gesteuert werden.

5.3 Oberflächenmodifizierung auf der Basis von Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid)

Neben der Alterung der Oberfläche in Form der „Hydrophobic Recovery“ ist bei der Ammoniakplasmabehandlung von PDMS die Ausbildung einer zum Teil schwach gebundenen basischen, stickstoffhaltigen Grenzschicht („weak boundary layer“) ein weiteres Problem.

Zur Stabilisierung sollte deshalb die Anbindung von Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (PEMSA) realisiert werden. Voraussetzung sind über das Plasma erzeugte, fest verankerte primäre Aminogruppen, die mit den Anhydridgruppen des Copolymers zuerst bei Raumtemperatur unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu Amiden und bei anschließender Temperung auf 120°C zu stabilen cyclischen Imiden reagieren (Abbildung 5.26).

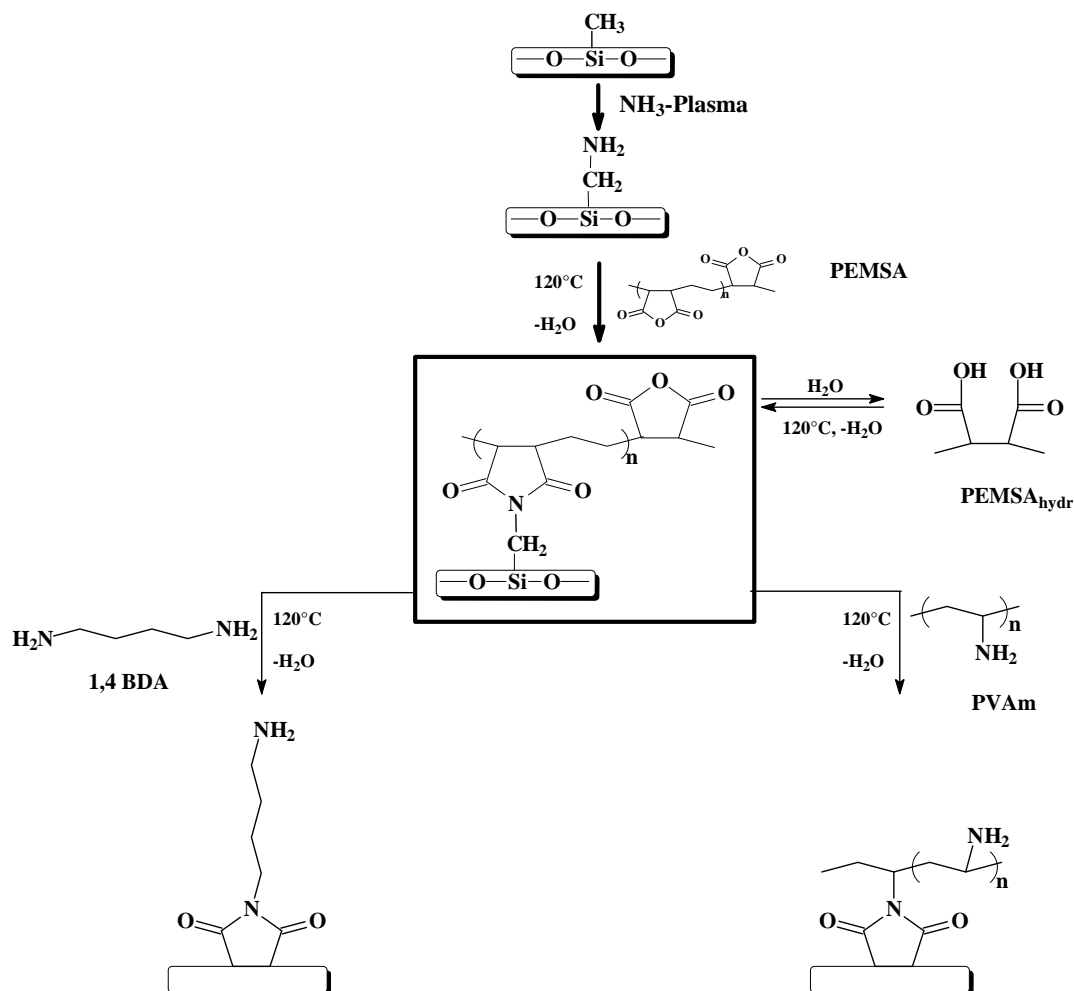


Abbildung 5.26 Umsetzung von ammoniakplasmabehandeltem PDMS mit PEMSAs und weitere Modifizierung mit 1,4-Butandiamin und Poly(vinylamin)

Auf der Oberfläche verbleibende, nicht umgesetzte Anhydridgruppen sind daraufhin Ausgangspunkt für vielfältige Reaktionen mit niedermolekularen oder polymeren Reagenzien.

Die Hydrolyse freier Anhydridgruppen mit Wasser führt zur Freisetzung von polaren Dicarbonsäuregruppen (Poly(ethylen-*alt*-maleinsäure), PEMS_A_{hydr}), wodurch die Oberfläche die Eigenschaften eines schwachen anionischen Polyelektrolyten besitzt. Bei höheren Temperaturen ($\geq 120^\circ\text{C}$) ist der Prozess wieder reversibel.

Aufbauend auf Maleinsäureanhydridcopolymeren ausgestatteten Oberflächen sind Reaktionen mit primären Aminen [Schmidt2003] besonders gebräuchlich, um somit z.B. für biologische oder medizinische Anwendungen relevante (biokompatible) Substanzen auf der Oberfläche zu verankern [Pompe2003].

Dieses Prinzip soll in dieser Arbeit für eine Funktionalisierung mit einem Diamin und einem Polyamin genutzt werden (Abbildung 5.26). Neben der Anbindung über ein cyclisches Imid zum PEMS_A, sollen verbleibende Aminogruppen eine stabile und homogen funktionalisierte PDMS-Oberfläche gewährleisten.

Als niedermolekulares Amin wurde das 1,4-Butandiamin (1,4-BDA) verwendet, bei dem die Reaktion beider endständiger primärer Aminogruppen (unter einer Quervernetzung) mit der PEMS_A-Schicht denkbar ist und deshalb nur ein geringer Anteil an primären Aminogruppen vorhanden wäre. Eine vernetzte Schicht hätte jedoch den Vorteil einer zusätzlichen Stabilisierung zur Verhinderung der Migration von niedermolekularen und oligomeren Siloxanen an die Oberfläche.

Bei der Anknüpfung eines Polyamins, wie dem Poly(vinylformamid-*co*-vinylamin) (P(VFA-*co*-VAm)), ist neben der Vernetzung mit einer Vielzahl freier, primärer Aminogruppen zu rechnen. P(VFA-*co*-VAm) ist ein wasserlöslicher, schwacher kationischer Polyelektrolyt, der über die basische oder saure Hydrolyse von Poly(vinylformamid) [Spange2004] gewonnen werden kann (Abbildung 5.27). Je nach Hydrolysegrad lassen sich unterschiedliche Vinylformamid/Vinylamin-Verhältnisse im Polymer einstellen. Das in dieser Arbeit verwendete Copolymer (Lupamin 9095®) wurde von der Firma BASF AG bezogen und ist etwa zu 96 % hydrolysiert, d.h. die Formamidgruppen sind nahezu vollständig in primäre Aminogruppen umgewandelt. Im Weiteren wird es deshalb als Poly(vinylamin) (PVAm) bezeichnet.

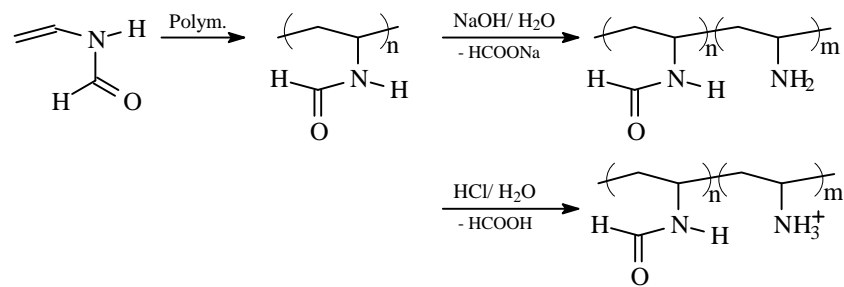


Abbildung 5.27 Synthese von Poly(vinylformamid-*co*-vinylamin) aus Poly(vinylformamid)

Das PVAm lag als etwa 7,3 Gew.-%-ige Lösung in Wasser mit einem pH-Wert von etwa 7,5 vor. Um für die Reaktion mit PEMSAs eine hohe Zahl an reaktiven primären Aminogruppen zur Verfügung zu haben, wurde mit einer wässrigen 1M Kaliumhydroxidlösung der pH-Wert auf 10 eingestellt.

Eingeführte reaktive Anhydrid-, Carbonsäure- und Aminogruppen können als haftvermittelnde Schicht genutzt werden. Die Adhäsion zu einem Epoxidharz wird am Beispiel einer PEMSAs-modifizierten Oberfläche untersucht.

5.3.1 Oberflächencharakterisierung von PDMS nach der Anbindung von Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid) und weiteren Umsetzungen

Zunächst sollte geklärt werden, ob die auf dem PDMS festverankerten Aminogruppen nach der Ammoniakplasmabehandlung für eine Anbindung von PEMSAs ausreichend sind oder ob nur eine Anbindung an die funktionalisierte abspülbare Grenzschicht („weak boundary layer“) erfolgt und PEMSAs demzufolge wieder leicht entfernbar ist.

Für die PDMS-Vorbehandlung mittels eines Ammoniakplasmas wurde eine Leistung von 7 W und eine Behandlungszeit von 600 s gewählt, die nach den XPS-Untersuchungen (Abbildung 4.9, Kapitel 4.2) den höchsten Anteil an primären Aminogruppen auf der Oberfläche garantiert. Für die weiteren Umsetzungen wurden Lösungen von 0,25 Gew.-% PEMSAs, 0,2 Gew.-% PVAm und 0,1 mol/l 1,4-BDA eingesetzt.

Ellipsometrie

Die PDMS-Schichtdicke nimmt durch mögliche Ätzprozesse („weak boundary layer“) nach der Ammoniakplasmabehandlung ab. Die Abnahme ist mit ca. 1,3 nm jedoch geringer als durch die Sauerstoffplasmabehandlung und ist mit keiner Veränderung des Brechungsindex verbunden. Die Daten der Ellipsometrieuntersuchungen (nach der Extraktion mit Wasser) aus Tabelle 5.23 zeigen, dass das PEMSA/PEMSA_{hydr} stabil auf der Oberfläche verbleibt (Zunahme der Gesamtschichtdicke um 6,3 nm). Die gleiche Aussage kann für die Anbindung von PVAm mit einem Ansteigen der Gesamtschichtdicke um 11,1 nm getroffen werden.

Tabelle 5. 23 Ellipsometrisch ermittelte Gesamtschichtdicken (d) nach jedem Modifizierungsschritt mit den jeweiligen Brechungsindizes (n) der einzelnen Polymerschichten. Für PEMSA und PVAm ist in Klammern zusätzlich der jeweilige Schichtdickenzuwachs angegeben.

	PDMS	PDMS + NH ₃ -Plasma	PEMSA (trocken)	PVAm
n	1,40	1,40	1,57	1,50
d [nm]	25,0 ± 0,7	23,7 ± 0,2	30,0 (6,4 ± 0,6)	41,1 (11,1 ± 0,8)

Es ist anzunehmen (Abbildung 5.28), dass PVAm zusätzlich zu den kovalenten Bindungen zum PEMSA auch über Säure-Base-Wechselwirkungen (Salzbildung) zu PEMSA_{hydr}-Einheiten mit der Oberfläche verbunden ist. Während der Extraktion des PVAm in Wasser zur Entfernung ungebundenen Polymers ist der Hydrolyseprozess freier Anhydridgruppen besonders bevorzugt.

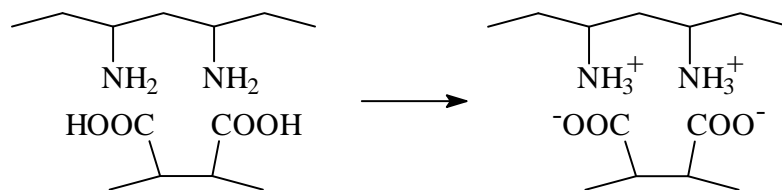


Abbildung 5.28 Säure-Base-Wechselwirkungen (Salzbildung) zwischen PEMSA_{hydr} und PVAm

XPS

Die elementare Zusammensetzung aus den XPS-Übersichtsspektren in Tabelle 5.24 ist ein weiterer Beleg für die Anbindung von PEMSA. Deutlich wird der Befund durch den Anstieg des Kohlenstoff- und der Verringerung des Stickstoffgehaltes. Wegen der geringen Schichtdicke kann trotzdem noch ein hoher Anteil an Silizium vom PDMS detektiert werden. Der Erfolg der Umsetzungen der Anhydridgruppen des PEMSA mit den Aminen zeigt sich durch die Erhöhung des Stickstoffgehaltes auf der Oberfläche, wobei die Modifizierung mit PVAm durch die dickere Schicht einen höheren Gehalt an Stickstoff aufweist.

Tabelle 5.24 Elementare Zusammensetzung von ammoniakplasmabehandeltem PDMS vor und nach der Umsetzung mit PEMSA, 1,4-BDA und PVAm

	C [at %]	O [at %]	Si [at %]	N [at %]	[C]:[O] (exp.)	[C]:[O] (stöch.)
NH₃-Plasma*	56,5	23	17,2	3,3	2,4	-
PEMSA	63,9	28,4	10,2	0,2	2,0	2,2
					[C]:[N] (exp.)	[C]:[N] (stöch.)
1,4-BDA	64,0	22,1	8,0	5,9	11,2	2,0
PVAm	66,3	21,4	4,0	8,3	8,0	2,0

* Ergebnisse aus den Untersuchungen an dem industriellen PDMS aus Kapitel 4

Auffallend bei PVAm ist, trotz einer Schichtdicke von 11,1 nm, der verbleibend hohe Anteil an Sauerstoff und das (stark) abweichende [C]:[N]-Verhältnis zum stöchiometrischen Verhältnis im PVAm. Als Ursache kann die Detektion von darunterliegendem PEMSA/PEMSA_{hydr} durch eine inhomogene, nicht vollständig geschlossene PVAm-Schicht angenommen werden. Auch die Ausbildung einer Mischschicht oder einer heterogenen Schicht nach einer Entmischung aus beiden Polymeren ist denkbar, wie in Kapitel 5.2.1.1 für die Anbindung von PMAS an PGMA bereits erläutert wurde. Zudem ist ein Rückgang des Siliziumgehaltes zu verzeichnen, bei dem der Restgehalt an Silizium für die PVAm-Schicht möglicherweise auf eine Kontamination mit Silikon zurückgeführt werden kann.

Abbildung 5.29a zeigt das hochaufgelöste C 1s-Spektrum für die PEMSA-Schicht. Die jeweiligen Strukturelemente sind in Tabelle 5.25 dargestellt. Charakteristisch sind bei hohen Bindungsenergien der Komponentenpeak *F* der freien Anhydrid/Carbonsäuregruppen und der

Komponentenpeak *E* des Kohlenstoffs zu den an PDMS kovalent angebenen Imid-/Amidfunktionalitäten. Die Kohlenstoffatome der Polymerkette in α -Stellung zu den Carbonylgruppen erscheinen als Komponentenpeak *C*. Dieser beinhaltet außerdem den Kohlenstoff der C-N-Bindungen aus den entstandenen Imiden bzw. Amiden nach der Anbindung auf ammoniakplasmabehandeltes PDMS. Weiterhin ist der Komponentenpeak *B* den gesättigten Kohlenstoffatomen der Polymerkette und gesättigten Kohlenwasserstoffverunreinigungen, Komponentenpeak *A* noch detektierbaren Kohlenstoff des PDMS und Komponentenpeak *D* während der Plasmabehandlung entstanden Alkoholgruppen zuzuordnen.

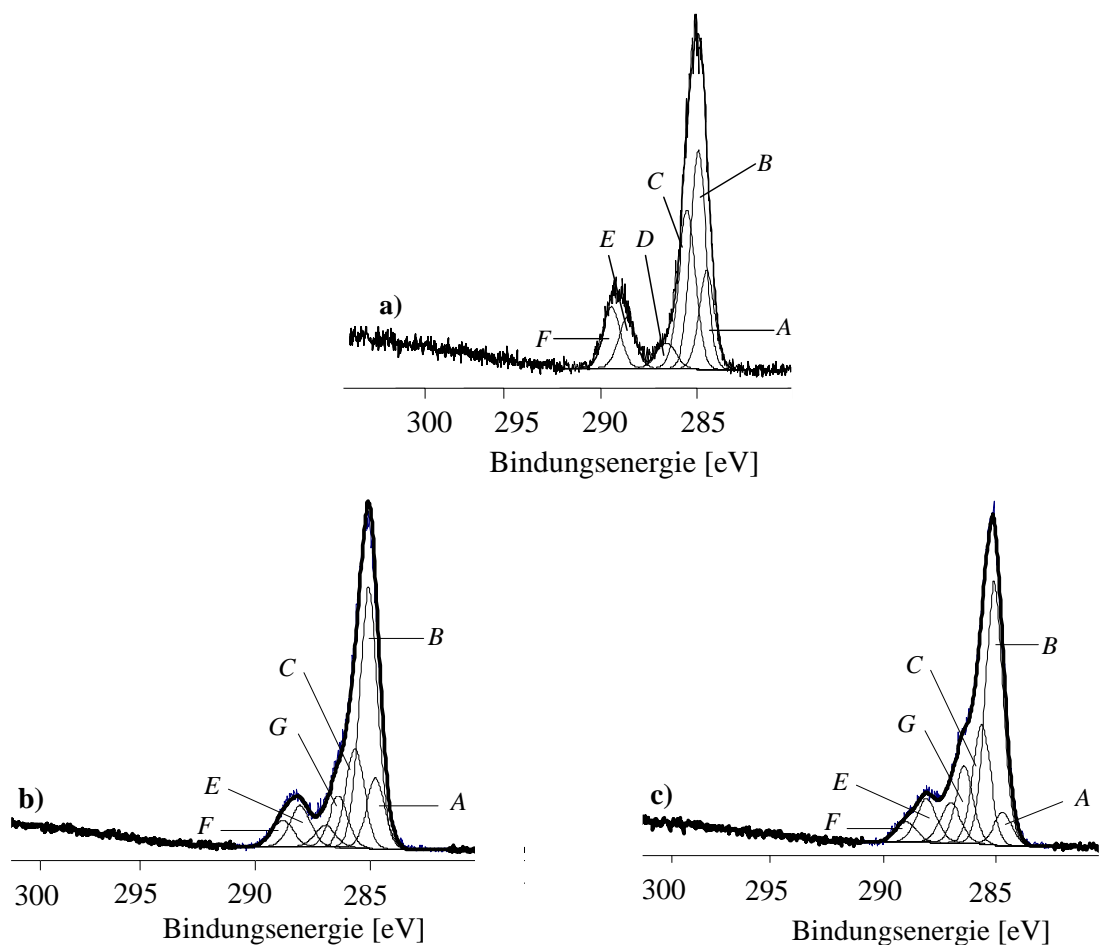


Abbildung 5.29 Hochaufgelöste C 1s-Spektren der ammoniakplasmabehandelten PDMS-Oberflächen, modifiziert mit a) PEMSA, b) 1,4-BDA und c) PVAm

Für die Reaktionen mit 1,4-BDA und PVAm ist der Komponentenpeak *G* den Kohlenstoffatomen der neueingeführten C-N-Bindungen zuzuordnen (Abbildung 5.29a und 5.29b). Der Kohlenstoffgehalt der Anhydrid/Carbonsäuregruppen (*F*) geht durch die Reaktion mit den Aminen zu Imiden bzw. Amiden zurück. Deren Verhältnis verschiebt sich für beide Modifizierungen auf Seiten der Imid- bzw. Amidfunktionalitäten (*E*), was bedeutet, dass die

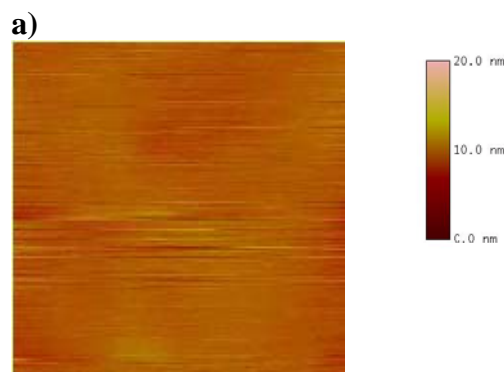
Anhydridgruppen zu einem großen Teil abreagiert sind. Trotzdem sind noch freie, ungebundene Anhydride bzw. Carbonsäurefunktionalitäten nachweisbar.

Tabelle 5.25 Bindungsenergien und Strukturelemente von ammoniakplasmabehandeltem PDMS, modifiziert mit a) PEMSA, b) 1,4-BDA und c) PVAm nach der Entfaltung der hochaufgelösten C 1s-Spektren

Peak	Bindungsenergie [eV]	Strukturelement
A	284,4	$\underline{\text{C}}\text{-Si}$
B	285,0	$\underline{\text{C}}_x\text{H}_y$
C	285,5	$\underline{\text{C}}\text{-C=O}$
D	286,4	$\underline{\text{C}}\text{-OH}$
E	288,9	$\text{N-}\underline{\text{C}}\text{=O}$
F	289,5	$\text{O-}\underline{\text{C}}\text{=O}$
G	286,4	$\underline{\text{C}}\text{-N}$

AFM

Abbildung 5.30 zeigt die AFM-Topographiebilder und Tabelle 5.26 die entsprechenden Rauheitsparameter der PDMS-Modifizierung im Ammoniakplasma und den anschließenden Beschichtungen mit PEMSA und PVAm. Während die Plasmavorbehandlung keine Auswirkung auf die Oberflächenrauheit hat, erhöht sich diese durch die Polymeranbindungen. Für die PVAm-Beschichtung wird durch Inhomogenitäten in der Schicht kein glatter Polymerfilm mehr erhalten. Dieses Resultat unterstützt die aus den XPS-Ergebnissen getroffene Annahme der Ausbildung einer heterogenen, entmischten Schicht aus PEMSA und PVAm.



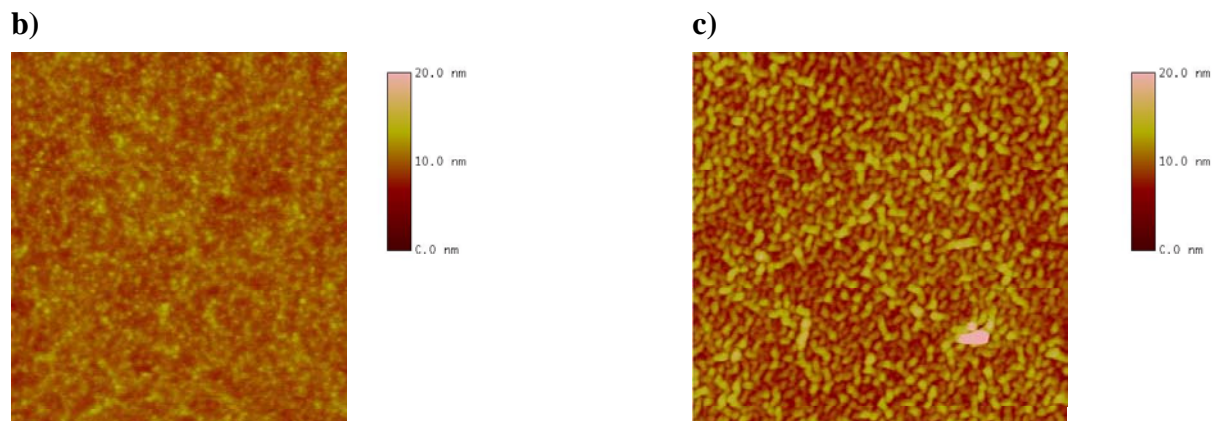


Abbildung 5.30 AFM-Topographiebilder einer Scanfläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ von PDMS nach verschiedenen Modifizierungsschritten: a) Ammoniakplasma, b) Ammoniakplasma und Anbindung von PEMSAB und c) Ammoniakplasma und Anbindung von PEMSAB und PVAMB

Tabelle 5.26 RMS-Werte aus den AFM-Aufnahmen von ammoniakplasmabehandeltem PDMS vor und nach der Umsetzung mit PEMSAB, 1,4-BDA und PVAMB

	RMS [nm]
NH₃-Plasma	0,5
PEMSAB	0,9
PVAMB	2,3

Zetapotential

Das pH-Wert-abhängige Zetapotential der hydrolysierten Form der PEMSAB-Modifizierung zeigt, im Gegensatz zum (instabilen) Zetapotential einer ammoniakplasmabehandelten PDMS-Oberfläche, einen stetigen Verlauf (Abbildung 5.31), wobei der IEP durch die hohe Konzentration an dissoziationsfähigen Carbonsäuregruppen bei einem niedrigen pH-Wert zu finden ist. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass die an die PDMS-Oberfläche nach der Ammoniakplasmabehandlung fest angebondenen Aminogruppen für die Umsetzung und eine stabile Verankerung mit PEMSAB/PEMSA_{hydr} ausreichend sind.

Durch die nachfolgenden Anbindungen der Amine wird der IEP durch die Anwesenheit protonierfähiger basischer Gruppen zu höheren pH-Werten verschoben. Für das 1,4-BDA ist die Verschiebung aber nur schwach. Dieses Ergebnis bestätigt die anfangs aufgestellte Vermutung, dass zum Teil beide primäre Aminogruppen in die Reaktion mit den Anhydridgruppen vom PEMSAB einbezogen werden, wodurch der basische Charakter durch

die Imidbildung geschwächt wird. Beeinflusst wird das Zetapotential außerdem von der Dissoziation unumgesetzter, freier Säuregruppen des PEMSAs_{hydr}.

Effektiver ist dagegen die Anbindung von PVAm. Die Umpolung von sauren zu basischen Oberflächeneigenschaften ist durch die bei pH ≈ 6 vorhandene positive Oberflächenladung und anhand der Verschiebung des IEP von pH = 2,7 (PEMSA_{hydr}) zu pH = 7,7 klar zu erkennen.

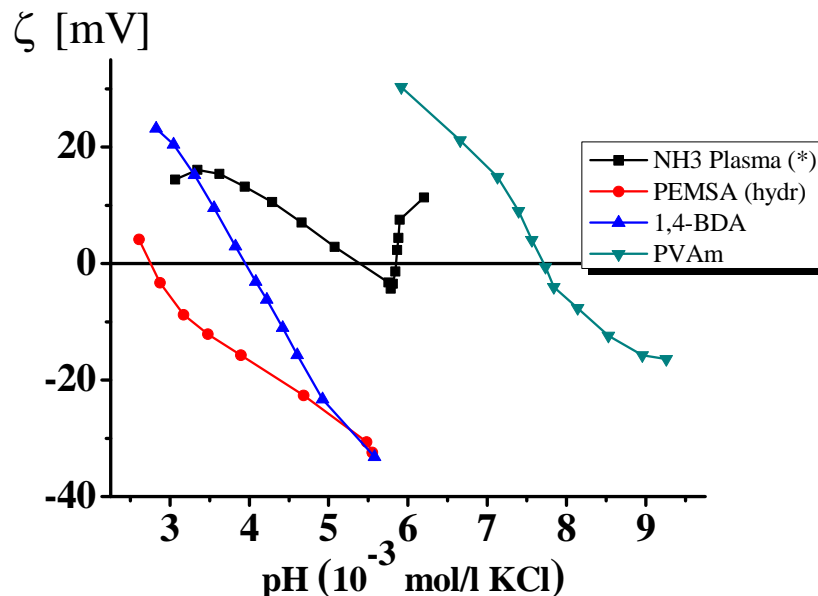


Abbildung 5.31 Zetapotential von ammoniakplasmabehandeltem PDMS vor und nach der Umsetzung mit PEMSAs, 1,4-BDA und PVAm (*Ergebnis aus den Untersuchungen an dem industriellen PDMS aus Kapitel 4)

Trotz der hohen Konzentration von primären Aminogruppen ist der IEP jedoch schwächer in das basische Milieu verschoben als nach der Anbindung von P(Boc-APMA-co-GMA) nach der Abspaltung der Schutzgruppe zum P(APMA-co-GMA) (Abbildung 5.24b, Kapitel 5.2.2.3). Auch Untersuchungen von Bucatariu [Bucatariu2004] zur Adsorption von PVAm auf Kieselgelpartikeln zeigten die Einstellung eines IEP bei pH = 10,2. Es kann somit der Einfluss der PEMSAs/PEMSAs_{hydr}-Beschichtung (kein geschlossener Film sowie Mischschicht/entnetzte Schicht) auf die Oberflächeneigenschaften nicht ganz ausgeschlossen werden.

Fortschreit- und Rückzugswinkel

Bei den Kontaktwinkelmessungen (Tabelle 5.27) der Beschichtungen mit PEMSA gilt es zwei Formen zu betrachten, die Anhydrid (PEMSA) und die hydrolysierte Form (PEMSA_{hydr}), die sich in ihren Fortschreitwinkeln unterscheiden. Die Anhydridform hat mit 72,5° eher moderat hydrophile Eigenschaften, wo hingegen PEMSA_{hydr} durch die stärker polaren Carbonsäuregruppen mit 57,8° zu einer besseren Benetzung der PDMS-Oberfläche beiträgt.

Tabelle 5.27 Fortschreit- (θ_a) und Rückzugswasserkontaktwinkel (θ_r) von ammoniakplasmabehandeltem PDMS und weiteren Modifizierungsschritten in Abhängigkeit der Lagerungszeit t_L an Luft

	$t_L = 0$		$t_L = 1 \text{ Tag}$		$t_L = 7 \text{ Tage}$	
	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$
unbehandelt	110,7 ± 0,6	95,0 ± 0,5				
NH₃-Plasma	74,3 ± 1,7	39,3 ± 1,9	71,2 ± 4,0	45,2 ± 1,2	80,2 ± 2,5	57,2 ± 1,9
PEMSA	72,5 ± 0,6	16,7 ± 0,7	70,7 ± 0,3	15,2 ± 2,7	65,2 ± 3,0	17,3 ± 2,1
PEMSA_{hydr}	57,8 ± 3,1	16,8 ± 3,9	53,4 ± 3,8	13,6 ± 1,4	55,1 ± 2,4	14,9 ± 2,4
1,4-BDA	69,8 ± 1,3	13,5 ± 0,6	69,8 ± 0,6	14,0 ± 0,3	71,5 ± 1,3	13,2 ± 0,4
PVAm	78,9 ± 2,4	25,2 ± 5,6	80,4 ± 3,2	29,0 ± 1,4	81,4 ± 4,6	26,1 ± 3,3

Die Rückzugswinkel sind stattdessen für beide Formen sehr klein. Die daraus resultierenden großen Kontaktwinkelhysteresen charakterisieren die chemische Inhomogenität des Copolymers, bestehend aus einer unpolaren gesättigten Kohlenwasserstoffpolymerkette und polaren Anhydrid- bzw. Dicarbonsäureanteilen.

Die Beschichtung mit 1,4-BDA und PVAm bewirkt durch die verminderte Polarität der Aminogruppen gegenüber dem PEMSA_{hydr} höhere Fortschreitwinkel.

Die Rückzugswinkel der 1,4-BDA Beschichtung sind durch einen größeren Einfluss der PEMSA/PEMSA_{hydr}-Schicht kleiner als bei der Beschichtung mit PVAm.

Wie schon anhand der epoxidhaltigen Polymere demonstriert werden konnte, sind die Modifizierungen, aufbauend auf der PDMS-Ammoniakplasmabehandlung für die Lagerung an Luft für mindestens eine Woche stabil. Für das PEMSA nehmen die Fortschreitwinkel durch die einsetzende Hydrolyse der Anhydridgruppen an Luft leicht ab.

Die aus den Fortschrittswinkeln berechneten freien Oberflächenenergien (Tabelle 5.28) der modifizierten Oberflächen (für $t_L = 0$) verdeutlichen den Anstieg gegenüber der unbehandelten PDMS-Oberfläche.

Diese sind alle höher als die Oberflächenspannung des flüssigen, ungehärteten Epoxidharzes, so dass eine vollständige Benetzung mit dem Epoxidharz zu erwarten ist.

Tabelle 5.28 Freie Oberflächenenergien von ammoniakplasmabehandeltem PDMS und weiteren Modifizierungsschritten, ermittelt aus den Fortschrittswinkeln direkt nach den Modifizierungen ($t_L = 0$) für eine Oberflächenspannung des Wasser von 72 mJ/m^2 nach dem „Equation-of-state“-Ansatz [Neumann1999]

	freie Oberflächenenergie [mJ/m^2]
NH₃-Plasma	38,5
PEMSA	39,6
PEMSA_{hydr}	48,5
1,4-BDA	41,8
PVAm	35,6

5.3.2 Adhäsion zwischen Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid) modifizierten PDMS-Oberflächen und einem Epoxidharz

Für die PDMS-Modifizierung mit PEMSAs wurde zusätzlich die Adhäsion zu einem fotostrukturierbaren Epoxidharz mittels des „Pull-Off“-Test untersucht (siehe Kapitel 4.3).

Freie Anhydridgruppen haben die Funktion eines Haftvermittlers durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zu dem Epoxidharz. Ein vorstellbarer Mechanismus bei erhöhten Temperaturen ist in einem ersten Schritt die Reaktion der Anhydridgruppen mit Alkoholen, die im ungehärteten Epoxidharz (Epoxidprepolymer) vorhanden sind, als auch während der Härtung durch die Ringöffnung von Epoxidgruppen entstehen. Daraus gebildete Carbonsäuregruppen können im Folgenden mit Epoxidgruppen des Harzes reagieren. Auch Aminhärter im Epoxidharz sind für Reaktionen mit den Anhydridgruppen der modifizierten PDMS-Oberfläche zugänglich.

Aufgrund des Fehlens eines verstärkenden Füllstoffes (z.B. Siliziumdioxid) ist die mechanische Stabilität des in diesem Kapitel eingesetzten PDMS-Elastomers sehr gering.

Für Adhäsionsversuche wurde deshalb auf das industrielle PDMS-Elastomer aus Kapitel 4 zurückgegriffen.

Die Ergebnisse der Haftungsmessungen (Tabelle 5.29) gleichen denen der reinen Plasmamodifizierungen. Die Adhäsion zu dem Epoxidharz erhöht sich gegenüber dem unbehandelten PDMS, die dabei die innere Festigkeit (Reißfestigkeit) innerhalb des PDMS übersteigt. Die Bruchfläche und damit die Schwachstelle liegt wieder im PDMS (Vergleich Abbildung 4.13, Kapitel 4.3). Es ist daher nicht möglich, die reale Haftfestigkeit zu dem Epoxidharz zu ermitteln, so dass ein Vergleich zu den Ergebnissen der alleinigen Plasmabehandlung nicht möglich ist. Trotzdem ist ein wesentlicher Vorteil der PEMSA-Beschichtung und der Polymerbeschichtungen im Allgemeinen in der verbesserten Langzeitstabilität mit einem größeren zeitlichen Spielraum zwischen Modifizierung und Applikation des Epoxidharzes zu sehen.

Tabelle 5.29 Ergebnisse der „Pull-Off“-Versuche (Doppelbestimmungen) zur Ermittlung der Abreißfestigkeit von unbehandeltem und PEMSA-beschichtetem PDMS mit einem Epoxidharz

PDMS	Abreißfestigkeit [MPa]	Bruchfläche
unbehandelt	0,3 0,5	PDMS/Epoxid
NH₃-Plasma + PEMSA	3,7 2,2	PDMS/PDMS

6 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die Oberflächenmodifizierung von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS).

In dem ersten Teil der Arbeit wurde eine Verbesserung der Adhäsion zu einem fotostrukturierbaren Epoxidharz mittels der Sauerstoff- und Ammoniakplasmabehandlung angestrebt, mit dem Hintergrund einer Anwendung in der mikroelektronischen „Packaging“-Technologie von Chips. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der ausführlichen Charakterisierung der modifizierten Oberflächen mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), der Messung des Zetapotentials und der Wasserkontaktwinkel.

Die Behandlung von PDMS mit Sauerstoff als Prozessgas führte zum Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen an die Oberfläche, die durch die XPS-Analyse nachgewiesen werden konnten. In Kombination mit den Ergebnissen der Zetapotentialmessungen konnte der Hauptanteil an funktionellen Gruppen direkt auf der Oberfläche sauren Silanolgruppen zugeordnet werden.

Die für die Beurteilung der Benetzungseigenschaften aussagekräftigen Wasserkontaktwinkel konnten durch die Sauerstoffplasmabehandlung stark erniedrigt werden. Die hydrophilen Eigenschaften sind jedoch bei der Lagerung an Luft zeitlich begrenzt, die PDMS-Oberfläche kehrt innerhalb kurzer Zeit in den einst hydrophoben Ausgangszustand zurück. Der Alterungsvorgang wird als „Hydrophobic Recovery“ bezeichnet und ist bei PDMS-Oberflächen, die höheren Plasmaleistungen und Behandlungszeiten ausgesetzt wurden, besonders auffällig.

Mit dem Ammoniakplasma konnten stickstoff- und sauerstoffhaltige Gruppen auf die PDMS-Oberfläche eingeführt werden. Durch die Derivatisierung mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd in Kombination mit der XPS konnten maximal 20 % des gesamten Stickstoffgehaltes als primäre Aminogruppen identifiziert werden. Jedoch zeigten die Zetapotentialmessungen, dass ein Teil der basischen Gruppen nicht stabil auf der Oberfläche angebunden ist. Während der Ammoniakplasmabehandlung wird eine zum Teil lockere, schlechtgebundene, funktionalisierte Schicht („weak boundary layer“) gebildet. Im Gegensatz zur Sauerstoffplasmabehandlung werden weniger hydrophile Oberflächen erhalten, diese weisen aber eine bessere zeitliche Stabilität auf, die Alterung ist nur schwach entwickelt.

Die Bestimmung der Haftfestigkeiten zwischen den frisch plasmabehandelten PDMS-Oberflächen und einem Epoxidharz wurde über den „Pull-Off“-Test (Abreißversuch) durchgeführt. Mit beiden Prozessgasen wurden Haftfestigkeiten erzielt, die um ein Vielfaches

höher sind als jene zwischen Epoxidharz und einer unbehandelten PDMS-Oberfläche. Auffällig war, dass die Adhäsion grundsätzlich so hoch ist, dass die Bruchfläche sich innerhalb des PDMS-Elastomers (kohäsives Versagensmuster) befindet und nicht in der Grenzfläche zwischen PDMS und dem Epoxidharz, so dass ein abgestufter Vergleich der verschiedenen modifizierten Oberflächen nicht möglich war.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Problematik der instabilen Plasmabehandlungen aufgegriffen. Auf der Grundlage der über die Plasmabehandlungen eingeführten funktionellen Gruppen wurden neue Konzepte für eine kovalente Anbindung von funktionellen, reaktiven Polymeren über die „Grafting to“-Technik entwickelt, mit dem Ziel einer beständigen und chemisch gut definierten Oberflächenmodifizierung.

Nach dem Sauerstoffplasma wurde die vorwiegende Bildung von Silanolgruppen ausgenutzt, um epoxidhaltige Polymere kovalent an die PDMS-Oberfläche anzubinden. Dafür wurden Poly(glycidylmethacrylat) (PGMA) als auch epoxidhaltige Methacrylpolymere verwendet (Abbildung 6.1). Freie, ungebundene Epoxidgruppen wurden nach der Anbindung von PGMA zusätzlich für eine weitere Umsetzung von Poly(methacrylsäure) (PMAS) genutzt.

Die Copolymere wurden erfolgreich über eine freie radikalische Copolymerisation in unterschiedlichen Molverhältnissen synthetisiert. Sie enthielten neben einer Glycidylmethacrylatkomponente (GMA) als Ankergruppe zum PDMS funktionelle Methacrylate bzw. Methacrylamide, über die eine gezielte Einstellung der Oberflächeneigenschaften möglich war.

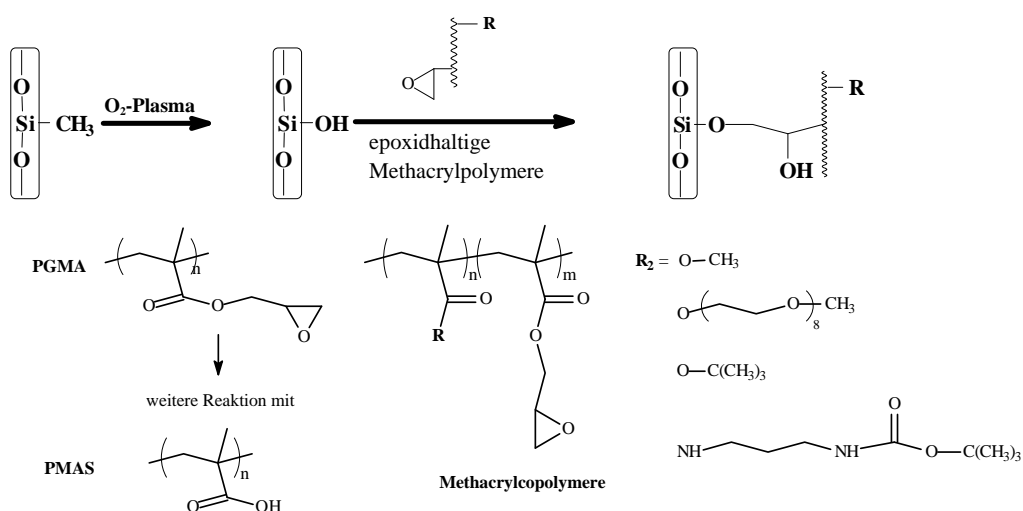


Abbildung 6.1 Anbindung epoxidhaltiger Polymere zur Modifizierung sauerstoffplasmabehandelter PDMS-Oberflächen

Es wurden u.a. Copolymere eingesetzt, die als funktionellen Teil geschützte Carbonsäure- und primäre Aminogruppen enthielten, welche nach der Anbindung durch die Behandlung in verdünnten Säuren wieder freigesetzt werden konnten. Somit war es möglich, die PDMS-Oberfläche mit den Eigenschaften schwacher anionischer bzw. kationischer Polyelektrolyte auszustatten.

Die Anbindung der Polymere konnte anhand der Ellipsometrie und der XPS nachgewiesen werden. Die Benetzung mit Wasser konnte in Abhängigkeit des Polymersystems sowie der Copolymerzusammensetzung im Vergleich zur unbehandelten PDMS-Oberfläche maßgeblich verbessert werden. Obwohl die Kontaktwinkel größer als jene direkt nach der Sauerstoffplasmabehandlung sind, bleiben die hydrophilen Eigenschaften bei der Lagerung an Luft für mindestens eine Woche erhalten.

Ausgehend von der Ammoniakplasmabehandlung wurde die PDMS-Oberfläche mit Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (PEMSA) modifiziert (Abbildung 6.2). Die Anbindung basiert auf der Reaktion der Anhydridgruppen des PEMSAs mit den über das Ammoniakplasma eingeführten (festverankerten) primären Aminogruppen bei erhöhten Temperaturen zu einem stabilen cyclischen Imid. Freie, reaktive Anhydridgruppen waren daraufhin der Ausgangspunkt für weitere Reaktionen, wie der Hydrolyse zu hydrophilen Dicarbonsäureeinheiten (PEMSA_{hydr}) und der Umsetzung mit 1,4-Butandiamin (1,4-BDA) und Poly(vinylamin) (PVAm), einem Polymer der BASF AG.

Der Erfolg der PEMSAs-Modifizierung konnte mit der Ellipsometrie und der XPS erbracht werden. Das Zetapotential zeigte ferner für die hydrolysierte Form die Anwesenheit von Carbonsäuregruppen. Die durch die Ammoniakplasmabehandlung gebildete „weak boundary layer“ hatte keine Auswirkung auf die Anbindung. Hingegen konnte die PEMSAs-Schicht die Oberfläche stabilisieren. Auch die gemessenen Wasserkontaktwinkel, welche durch die Polymermodifizierung stark erniedrigt wurden, blieben bei der Lagerung an Luft für mindestens eine Woche unverändert.

Die XPS-Analyse zeigte für die Anbindung der Amine, verglichen mit der Ammoniakplasmabehandlung, eine deutliche Zunahme des Stickstoffgehaltes an der Oberfläche. Für die PVAm-Beschichtung war der basische Charakter mittels des Zetapotentials nachweisbar. Die Modifizierung mit PVAm ist somit eine Möglichkeit, eine hohe Anzahl an primären Aminogruppen auf die PDMS-Oberfläche einzuführen. Dagegen ist der basische Charakter nach der Anbindung von 1,4-BDA schwächer ausgeprägt, da mehrheitlich beide primären Aminogruppen mit den Anhydridgruppen der PEMSAs-Schicht reagieren können (Quervernetzung).

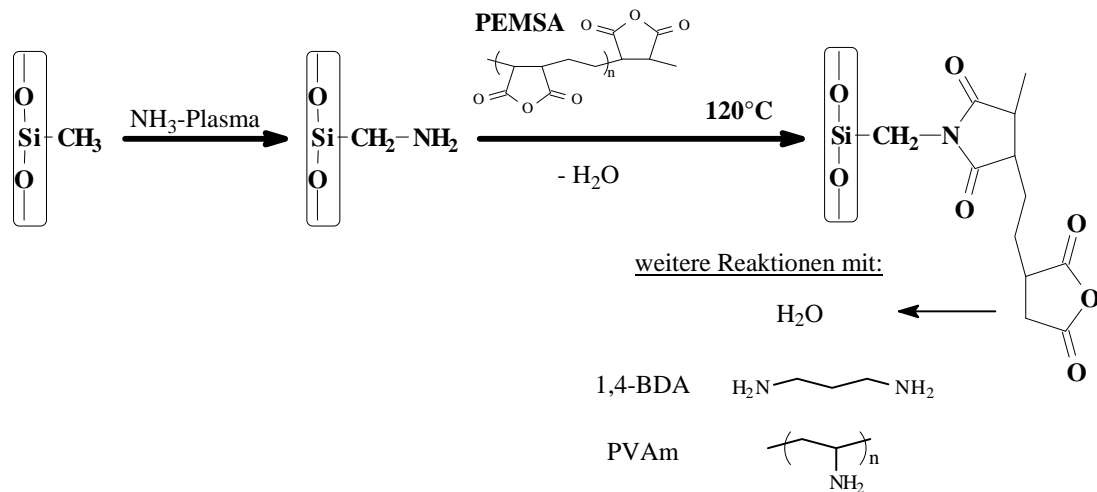


Abbildung 6.2 Anbindung von PEMS und weitere Umsetzungen an ammoniakplasmabehandelten PDMS-Oberflächen

Am Beispiel der PEMS-Modifizierung wurde auch die Adhäsion zu dem Epoxidharz ermittelt. Wie bereits anhand der reinen plasmamodifizierten Oberflächen zu erkennen war, steigt die Haftfestigkeit im Vergleich zu der zwischen Epoxidharz und unbehandelte PDMS-Oberfläche um ein Vielfaches an. Die Schwachstelle des Bruches war wiederum im PDMS-Elastomer zu finden (kohäsives Versagen), so dass Unterschiede, bedingt durch die einzelnen Modifizierungsschritte (Plasmabehandlung und „Grafting to“-Verfahren), nicht diskutiert werden konnten.

Für einen industriellen Einsatz (z.B. in der Mikroelektronik) erweist sich die reine Plasmabehandlung durch die schnelle (zeitsparende) und einfache Prozessführung als vorteilhaft. Das „Grafting to“-Verfahren ist dagegen mit zusätzlichen Prozessschritten und dem Einsatz von Chemikalien (Nasschemie), z.B. von Lösungsmitteln, verbunden (in der Industrie wird versucht, dies zu vermeiden). Ein wesentlicher Nachteil der Plasmabehandlungen ist jedoch die zeitliche Instabilität der modifizierten Oberflächen, wodurch eine schnelle Weiterverarbeitung erforderlich ist. Die Anbindung der Polymere garantieren hingegen eine dauerhafte Oberflächenfunktionalisierung, wodurch auch nach längeren Lagerungszeiten kein Verlust der Adhäsionseigenschaften bzw. der Oberflächenfunktionalität zu erwarten ist.

Die in dieser Arbeit aufgezeigten neuen Konzepte, PDMS-Oberflächen mit gewünschten Eigenschaften auszustatten, sind auch in anderen Bereichen von Bedeutung. Als ein wichtiges Anwendungsfeld ist die Biomedizin bzw. -technologie zu nennen, in der eine Verwendung des oberflächenmodifizierten PDMS für biokompatible Oberflächen vorstellbar ist. Des Weiteren besteht Potential für den Einsatz in der Mikrofluidik für Lab-on-Chip Systeme

oder der Softlithographie, in denen eine stabile Oberflächenfunktionalisierung ein wichtiges Kriterium darstellt.

7 Experimenteller Teil

7.1 Chemikalien und Materialien

Es wurden zwei PDMS-Elastomere verwendet.

Das verwendete industrielle PDMS-Elastomer in Kapitel 4 und für die Adhäsionstests in Kapitel 5 war ein additionsvernetzendes, platinkatalysiertes 1-Komponenten-Silikonelastomer der Firma Wacker Chemie Nünchritz GmbH (Deutschland). Die genaue Zusammensetzung inklusive des Füllstoffes und dessen Anteil waren nicht bekannt.

Für die Herstellung des PDMS-Elastomers (Modellsilikon) in Kapitel 5 sowie für die Aufnahme der hochaufgelösten Si 1s-Spektren in Kapitel 4.1 wurde ein additionsvernetzendes 2-Komponenten-Silikonelastomer verwendet. Die Vernetzung basiert auf der Reaktion von einem a) vinyl-terminierten linearen Poly(dimethylsiloxan) mit einem b) Methylhydro-siloxan-dimethylsiloxan Copolymer als Vernetzerkomponente und einem bei Raumtemperatur aktiven c) Platinkatalysator. Alle Ausgangsstoffe wurden unter den folgenden Bezeichnungen von ABCR bezogen:

- a) DMS-V31, b) HMS-301, c) SIP6830.0

Das fotostrukturierbare Epoxidharz wurde von der Firma JSR Micro, Inc. (Japan) erhalten. Dieses Material wird als Dielektrikum in der „Wafer-Level Packaging“-Technologie in der Mikroelektronik eingesetzt. Die genaue Zusammensetzung des Epoxidharzes, inklusive der Härterkomponente, war nicht bekannt.

Die Oberflächenspannung des ungehärteten Epoxidharzes wurde über eine modifizierte Wilhelmy-Methode bestimmt [Grundke2000].

Ammoniak (99,999 %) und Sauerstoff (99,95 %) der Firma Messer Griesheim (Deutschland) wurden als Prozessgase für die PDMS-Plasmabehandlung verwendet.

Weitere verwendete Chemikalien und deren Bezugsquelle sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1 Verwendete Chemikalien mit Bezugsquelle

Chemikalien	Bezugsquelle
Aceton	Merck
Ammoniaklösung (28-30 Gew.% NH ₃ in Wasser)	Acros
2,2'-Azo-bis-(isobutyronitril)	Fluka
Bromwasserstoff in Eisessig (45 % w/v)	Lancaster
1,4-Butandiamin	Fluka
Cyclohexan	Merck
Diethylether	Merck
Dimethylsulfoxid	Aldrich
Dioxan	Acros
Di-tert.-butyldicarbonat	Aldrich
Essigsäureethylester	Acros
Glycidylmethacrylat	Aldrich
Kaliumhydroxid	Riedel-de Haën
Kaliumperoxodisulfat	Riedel-de Haën
Methanol	Merck
Methylethylketon	Merck
Natriumhydrogencarbonat	Riedel-de Haën
Natriumhydroxid	Fluka
Natriumsulfat	Fluka
<i>n</i> -Pentan	Fluka
Salzsäure, 37 %	Merck
Tetrahydrofuran	Fluka
Methylmethacrylat	Aldrich
tert.-Butylmethacrylat	Aldrich
N-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid	Polyscience
Poly(ethylenglycolmonomethylethermethacrylat)	Aldrich
Poly(glycidylmethacrylat)	Polymer Source
Poly(vinylformamid- <i>co</i> -vinylamin) Lupamin 9095®	BASF AG
Methacrylsäure	Aldrich
4-Trifluormethylbenzaldehyd	Merck
Wasserstoffperoxid (30 % in Wasser)	Merck

7.2 Geräte und Methoden

7.2.1 Plasmabehandlung

Die Sauerstoffplasmabehandlung wurde mit dem Plasma Processor 400 (Technics Plasma, Deutschland) ausgeführt. Die Apparatur war ausgestattet mit einer 2,46 GHz Mikrowellenquelle (maximale Leistung 600 W), welche über ein Quarzfenster mit einer Vakuumkammer der Größe $350 * 350 * 350 \text{ mm}^3$ verbunden war. Das Prozessgas wurde durch ein „gas flow control system“ in die Kammer eingeleitet. Nach dem Anschalten der Mikrowellenquelle wurde ein homogenes Plasma in der Kammer erzeugt. Folgende Parameter wurden für die PDMS-Modifizierung verwendet: Plasmaleistung: 100, 300, 600 W; Sauerstofffluss: 10 sccm; Druck: 0,14 mbar.

Die Ammoniakplasmabehandlung wurde in einem computergesteuerten MicroSys Apparat von Roth&Rau (Deutschland) ausgeführt. Die Vakuumkammer hatte einen Durchmesser und eine Höhe von jeweils 350 mm. Es wurde eine 2,64 GHz Elektro-Zyklotron-Resonanzquelle RR160 von Roth & Rau mit einem Durchmesser von 160 mm und einer maximalen Leistung von 800 W verwendet. Die Plasmaquelle wurde in einem gepulsten Modus verwendet. Das Prozessgas wurde durch ein „gas flow control system“ in die Kammer eingeleitet. Die Proben wurden mittels eines „load-lock“-Systems in die Kammer eingeführt. Der Abstand zwischen der Probe und dem durch die Plasmaquelle angeregtem Volumen betrug 200 mm. Folgende Parameter wurden für die PDMS-Modifizierung verwendet: Leistung: 400 W; Pulsfrequenz: 1000 Hz; Tastverhältnis: 3 % und 5 % (effektive Leistung 7 W und 10 W, infolge von Kopplungsverlusten); Ammoniakdurchfluss: 15 sccm; Druck: $8 * 10^{-3}$ mbar.

7.2.2 Oberflächencharakterisierung

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Alle Untersuchungen erfolgten mit dem Spektrometer AXIS ULTRA (Kratos Analytical, England), das über monochromatisierte Al $K\alpha_{1,2}$ und Ag $L\alpha$ Röntgenröhren mit

Aufnahmeleistungen von 300 W bei 20 mA verfügt. Die Ag L α Röntgenröhre ermöglicht die Aufnahme des Si 1s-Peak um 1840 eV [Wagner1978].

Die Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen erfolgte mit einem hemisphärischen Analysator, bei dem eine konstante Passenergie von 160 eV für Übersichtsspektren bzw. 20 eV für aufgelöste Spektren vorgegeben wurde.

Eine Überkompensation der positiven Aufladung der Probe wurde durch eine Niederenergie-Elektronenquelle (Filament) in Verbindung mit einer magnetischen Immersionslinse in der Extraktions-Elektronenoptik erreicht. Spektren, in denen PDMS als Hauptkomponente auftrat, wurden auf den C 1s-Peak der Si-CH₃-Bindung mit einer Bindungsenergie (BE) von 284,38 eV [Beamson1992] bezogen. Die BE der Spektren der PDMS-Oberflächen mit den Polymeranbindungen wurden auf den C 1s-Peak für gesättigte Kohlenwasserstoffe mit BE = 285,00 eV bezogen [Beamson1992].

Die Quantifizierung der Spektren erfolgte nach einem Untergrundabzug nach Shirley [Shirley1972] durch Integration der Peakflächen (Raw Area CPS) typischer Elementpeaks. Aus den Peakflächen wurden unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) und der Spektrometer-Transmissionsfunktion (Tx.Function) die Atombrüche (at %) und die Massenbrüche (Mass Conc %) berechnet.

Die hochaufgelösten Spektren (high-resolution spectra) wurden mittels Software-Routinen (Kratos Analytical, England) in strukturtypische Komponentenpeaks zerlegt. Freie Parameter des *Fittings* waren die Bindungsenergie, die Höhe, die Halbwertsbreite (nur C1s-Spektren) und das Gauss-Lorentz-Verhältnis der Komponentenpeaks.

Die Derivatisierungsreaktionen der ammoniakplasmabehandelten PDMS-Oberflächen wurde in einer verschlossenen Petrischale mit 1 ml 4-Trifluormethylbenzaldehyd durchgeführt. Die Proben wurden für 60 Minuten unter Raumtemperatur dem 4-Trifluormethylbenzaldehyd-Dampf ausgesetzt und anschließend im Vakuum entgast. Danach wurden die Proben in das XPS-Spektrometer überführt und analysiert.

Kontaktwinkelmessungen

Zur Bestimmung von Fortschritt- und Rückzugswinkeln wurden Wassertropfen mittels einer Mikroliterspritze auf die PDMS-Oberflächen aufgesetzt und über die Sessile Drop-Technik mit dem Kontaktwinkelmessgerätes DSA 10 der Firma Krüss (Deutschland) durch die Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Tropfenvolumens ermittelt. Als Testflüssigkeit wurde

deionisiertes Wasser verwendet. Auf jeder Probe wurden von fünf Tropfen die Fortschritt- und Rückzugswinkel gemessen und daraus die jeweiligen Mittelwerte gebildet.

Strömungspotential

Aus den Strömungspotentialmessungen wurde das Zetapotential mit dem Elektrokinetischen Analysator EKA der Firma Anton Paar (Österreich) bestimmt. In Abbildung 7.1 ist ein typischer Aufbau einer Strömungsmesszelle zur Bestimmung des Zetapotentials von planaren Oberflächen gezeigt.

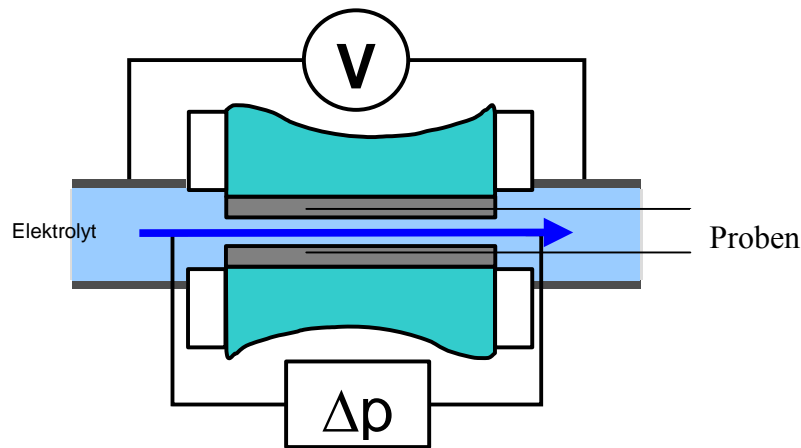


Abbildung 7.1 Strömungsmesszelle für die Bestimmung des Zetapotentials

Für die Messungen wurden zwei gleichbehandelte PDMS-Proben (auf Siliziumwafer beschichtet) einer Größe von $1 \times 2 \text{ cm}^2$ auf jeweils einem Stempel fixiert und so in die Strömungsmesszelle überführt, dass ein kapillarer Spalt von $\sim 200 \mu\text{m}$ zwischen den Proben entstand. Durch diesen Kanal wurde eine 10^{-3} KCl-Lösung als Elektrolyt gepumpt. Durch den im Kanal herrschenden Strömungswiderstand wird ein Teil der an der Oberfläche gebildeten Doppelschicht abgeschert und es bildete sich ein messbares Potential, das Strömungspotential U aus. Durch eine stete Erhöhung des Messdruckes p wurde eine Funktion U von p aufgenommen, aus der über die Smolochowski-Gleichung (Gleichung 2.8, Kapitel 2.4.3) das Zetapotential berechnet wurde.

Der gewünschte pH-Bereich der Elektrolytlösung zur Bestimmung des IEP wurde durch die Zugabe einer 10^{-3} M HCl- bzw. einer 10^{-3} M KOH-Lösung eingestellt.

Ellipsometrie

Die Bestimmung der Schichtdicken der Polymere erfolgte bei einer Wellenlänge von 633 nm und einem Einfallswinkel von 70° mit dem Null-Ellipsometer SENTECH SE-402 der Firma SENTECH Instruments GmbH (Deutschland).

Für die Bestimmung der a) Brechungsindizes der Polymere und für die Untersuchungen der b) gequollenen Schichten kam ein spektroskopisches Multiwinkel Ellipsometer M-2000 VI (J.A. Woollam Co., Inc) zum Einsatz. Die Messungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 370 nm - 1680 nm mit a) drei verschiedenen Einfallswinkeln (65°, 70° und 75°) bzw. b) einem Einfallswinkel von 68° durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine 50 W Quecksilberdampfampe. Zur Untersuchung von b) wurde eine Flüssigkeitszelle verwendet.

MicroGlider

Der MicroGlider der Firma Fries Research & Technology GmbH (Deutschland) ist ein Messgerät zur präzisen optischen Topographiemessung an Oberflächen [Calvimontes2005], welches auf dem Prinzip der chromatischen Aberration basiert. Dazu wurde die Probe mit fokussiertem Weißlicht bestrahlt. Aus dem reflektierten Licht wurde mittels eines Sensors die Strukturen der Oberfläche bestimmt. Das vertikale Auflösungsvermögen des Sensors liegt bei ca. 10 nm, das laterale Auflösungsvermögen bei 1 - 2 µm.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Aufnahmen wurden an einem DimensionTM 3100 Nanoscope IV der Firma Digital Instruments Inc. (USA) mit Cantilevern (Federkonstante: 1,5 – 6,3 N/m) der Firma Nanosensors (Deutschland) durchgeführt. Alle Aufnahmen erfolgten im „Tapping Mode“ (Resonanzfrequenz: 63 – 100 kHz). Für die Bildbearbeitung und die Bestimmung der Rauheiten (RMS) der Polymerschichten wurde das Programm Nanoscope 5.30r3sr3 verwendet.

7.2.3 Schichtpräparation

Die Beschichtung der Siliziumwafer mit PDMS-Lösungen und die Beschichtung der PDMS-Oberflächen mit Polymerlösungen wurde mit dem Spincoater Model P6700 der Firma Specialty Coating Systems, Inc. (USA) durchgeführt.

7.2.4 Polymercharakterisierung

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 500 NMR-Spektrometer der Firma Bruker (Deutschland) bei 500,13 MHz (^1H) und 125,76 (^{13}C) aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte auf die Lösungsmittel: CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7,26$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 77,0$ ppm), DMSO-d_6 ($\delta_{\text{H}} = 2,50$ ppm), D_2O (interner Standard: Natrium (3-trimethylsilyl)-3,3,2,2-tetradeuteropropionat, $^1\text{H} = 0$ ppm; $^{13}\text{C} = 0$ ppm)

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassenmittelwerte und Polydispersitäten der Polymere wurden mit Hilfe von zwei verschiedenen GPC-Systemen bestimmt. Für die Polymere P(MMA-*co*-GMA), P(PEGMA-*co*-GMA), P(*t*BuMA-*co*-GMA) und *t*BuMA wurden eine modular aufgebaute GPC der Firma Knauer (Deutschland) eingesetzt:

Elutionsmittel: Tetrahydrofuran; Säule: PL Mixed-C; Standard: Poly(methylmethacrylat);

Strömungsgeschwindigkeit: 1,0 ml/min; Detektor: Brechungsindexdetektor (Knauer K2301)

Für die Polymere P(Boc-APMA-*co*-GMA) wurden eine LC der Serie 1100 mit einem Brechungsindexdetektor von Agilent Technologies (USA) eingesetzt:

Elutionsmittel: Dimethylacetamid/ 2 % Wasser/ 3g/l LiCl; Säule: 2 Zorbax PSM Trimodal-S;

Standard: Poly(vinylpyridin); Strömungsgeschwindigkeit: 0,5 ml/min; Detektor:

Brechungsindexdetektor (Agilent Technologies)

Für das Polymer PBoc-APMA wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Elutionsmittel: Chloroform; Säule: PL Mixed B; Standard: Poly(styrol); Strömungsgeschwindigkeit: 1 ml/min; Detektor: Brechungsindexdetektor (Agilent Technologies)

Für das Polymer PMAS wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Elutionsmittel: Wasser (mit Zusatz von 0,02 % NaN_3); Säule: 3 Ultrahydrogel-Säulen 250/1000/2000; Standard: Poly(acrylsäure)-Natriumsalz; Strömungsgeschwindigkeit: 1 ml/min; Detektor: Hochtemperaturbrechungsindexdetektor (Knauer 62.00)

Fourier-Transformations-Infrarot-(FT-IR) Spektroskopie

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren wurde an dem FT-IR-Spektrometer Vertex 80v der Firma Bruker (USA) mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 100 Scans durchgeführt. Die Messungen wurden in Transmission mit der ATR-Technik (Golden Gate Diamant Einheit der Firma SPECAC, England) ausgeführt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurden mit dem DSC Q1000 von TA Instruments (USA) durchgeführt. Die Proben wurden in Aluminiumpfännchen unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von -80 bis 200°C mit einer Heiz- und Kühlrate von $\pm 20 \text{ K/min}$ vermessen. Der Messzyklus war: 1. Heizen \rightarrow Kühlen \rightarrow 2. Heizen. Der T_g wurde aus dem 2. Heizschritt bestimmt, da beim 1. Heizschritt der Glasübergang durch das Verdampfen von Feuchtigkeit und/oder Lösungsmittel überlagert ist. Die Kalibrierung der Temperatur erfolgte mit Indium.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit dem TGA Q5000 der Firma TA Instruments (USA) bestimmt. Die Messungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 40 bis 700°C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

Für die Auswertung wurde der extrapolierte Beginn der ersten Abbaustufe der abgeleiteten Kurve verwendet (T_{ONSET}). Die Kalibrierung der Temperatur erfolgte mit Curie-Pu-Standards (ferromagnetische Kalibriersubstanz)

7.2.5 Messung der Abreißfestigkeit: „Pull-Off“-Test

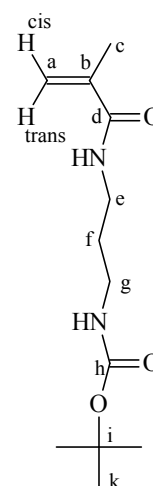
Zur Messung der Abreißfestigkeit zwischen (un)modifizierter PDMS-Oberfläche (industrielles Silikon) und dem fotostrukturierbaren Epoxidharz wurde die AGS-G Prüfmaschine der Firma Hegewald & Peschke (Deutschland) verwendet. Die PDMS-beschichteten Siliziumwafer einer Größe von 30*30 mm² wurden auf der Vorder- und Rückseite mit je einem Stempel (Durchmesser 20 mm) verklebt. Als Klebstoff zwischen Stempel und PDMS bzw. Stempel und Siliziumwaferückseite diente ein 2-Komponenten-Epoxidklebstoff (DP490) der Firma 3M (Deutschland) (siehe Abbildung 4.12, Kapitel 4.3). Nach kompletter Aushärtung des Klebstoffes wurden die Stempel in die Prüfmaschine eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min bis zum Bruch auseinandergezogen.

7.3 Synthese

7.3.1 Synthese von *N*-(*N*-Boc-Aminopropyl)methacrylamid

In einem 250 ml 3-Halskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter wurde unter Rühren 2,5 g (0,014 mol) APMA*HCl und 1,2 g Natriumhydroxid (0,03 mol) in 100 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren 3,5 g (0,016 mol) Di-tert.-butyldicarbonat [(Boc)₂O] bei Raumtemperatur zugetropft. Diese Lösung wurde bei etwa 35°C für weitere 15 h gerührt. Die Lösung wurde nach der Beendigung der Reaktion dreimal mit je 40 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden daraufhin zweimal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Natriumsulfates wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten, der ohne weitere Reinigung für die Polymerisation von PBoc-APMA und P(Boc-APMA-co-GMA) verwendet wurde.

Ausbeute:	2,5 g = 74 %
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 1,42 (s, 9 H, H _j); 1,63 (m, 2 H, H _e); 1,96 (s, 3 H, H _b); 3,17 (t, 2 H, H _g); 3,35 (q, 2 H, H _e); 4,94 (s, 1 H, $\text{NH}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{O}$); 5,31 (s, 1 H, H _{a_{cis}}); 5,73 (s, 1 H, H _{a_{trans}}); 6,70 (s, 1 H, $\text{NH}\underline{\text{C}}\text{O}$)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 18,60 (C _b); 28,36 (C _j); 30,14 (C _f); 35,81 (C _e); 37,02 (C _g); 79,35 (C _i); 119,45 (C _a); 140,01 (C _c); 156,76 (C _h); 168,59 (C _d)



FT-IR [cm^{-1}]:	3342, 3269 (ν -N-H Carbonsäureamid, Carbamat); 2986 (ν =C-H); 2958, 2925, 2878 (ν -CH ₃ ; -CH ₂); 1683 (ν -C=O, Carbamat); 1654 (ν -C=O, Carbonsäureamid); 1520 (ν -N-H, Carbonsäureamid, Carbamat); 1479, 1449 (δ -CH ₃ ; -CH ₂)
-----------------------------	---

7.3.2 Polymersynthese

Die Monomere, mit Ausnahme von APMA*HCl bzw. Boc-APMA, wurden vor den Polymerisationen über Vakuumdestillation (MAS, GMA, MMA und *t*BuMA) bzw. über die Filtration mit Hilfe einer Säule mit basischem Aluminiumoxid (PEGMA) entstabilisiert. Alle Polymere wurden über eine freie radikalische Polymerisation synthetisiert.

Poly(methacrylsäure)

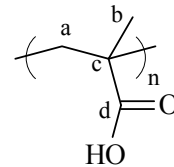
In einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und zwei Tropftrichtern wurden 20 ml deionisiertes Wasser auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde unter Rühren innerhalb von 15 min gleichzeitig 6 g (0,07 mol) Methacrylsäure und eine Lösung vom 0,18 g Kaliumperoxodisulfat (0,66 mol) in 4 ml Wasser zugetropft. Methacrylsäure begann sofort zu polymerisieren, was an einer Trübung der Lösung und der Zunahme der Viskosität zu erkennen war. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur der Lösung noch eine Stunde bei 80°C gehalten. Währenddessen kam es zur Bildung eines Gels aus PMAS und Wasser. Dieses wurde in Methanol gelöst. Durch das Eintropfen der Lösung in Diethylether konnte

PMAS als weißer Feststoff ausgefällt werden. Nach der Filtration wurde der Feststoff anschließend bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,8 g = 80 %

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ (ppm) = 1,00 - 1,40 (Hb); 1,50 - 2,20 (Ha)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): δ (ppm) = 17,01, 17,35, 19,2 (Cb); 45,92, 42,28 (Cc); 52,60, 55,70 (Ca); 181,33, 181,56, 182,21, 182,21 (Cd)



FT-IR [cm^{-1}]: \approx 3000 (ν -O-H, sehr breit, überdeckt ν - CH_2 , - CH_3); 1695 (ν -C=O; gesättigte Carbonsäuren); 1479 (δ - CH_2 , - CH_3); 1164 (ν -C-O)

GPC: Standard: Polyacrylsäure-Natriumsalz

M_n : 96000 g/mol; M_w : 233000 g/mol; $M_w/M_n = 2,4$

T_g

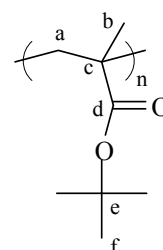
-

Poly(tert.-Butylmethacrylat)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 1 g (0,007 mol) tert.-Butylmethacrylat und 1 mol% AIBN in 80 Gew.% Methyläthylketon gelöst. Anschließend wurde unter gleichzeitigem Rühren für 30 min Argon in die Lösung eingeleitet, um Luftsauerstoff aus dem System zu entfernen. Danach wurde die Temperatur auf 65°C eingestellt, bei der die Polymerisation für 8 h unter einem schwachen Argonstrom erfolgte. Nach Beendigung der Reaktion wurde die viskose Lösung in kaltes Pentan getropft, wobei das Polymer als weißer Feststoff ausgefallen ist. Nach der Filtration wurde das Polymer bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,62 g = 62 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0,85 - 1,30 (Hb), 1,41 (Hf), 1,70 - 2,15 (Ha)

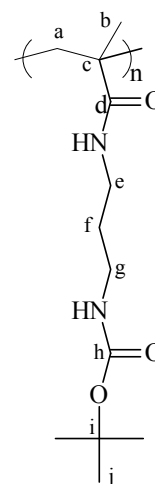


FT-IR [cm^{-1}]:	2979, 2934 (ν -CH ₃ , -CH ₂); 1716 (ν -C=O, Carbonsäurealkylester); 1476, 1457 (δ -CH ₃ , -CH ₂); 1391, 1365 (δ -C(CH ₃) ₃); 1129 (ν -C-O-C- gesättigte Ester)
GPC:	Standard: PMMA M_n : 85113 g/mol M_w : 121649 g/mol $M_w/M_n = 1,43$

Poly(N-(N-Boc-Aminopropylmethacrylamid)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 1 g (0,0005 mol) Boc-APMA und 1 mol% AIBN in 80 Gew.% Dimethylsulfoxid gelöst. Anschließend wurde unter gleichzeitigem Rühren für 30 min Argon in die Lösung eingeleitet, um Luftsauerstoff aus dem System zu entfernen. Danach wurde die Temperatur auf 70°C eingestellt, bei der die Polymerisation für 15 h unter einem schwachen Argonstrom erfolgte. Nach Beendigung der Reaktion wurde die viskose Lösung in kaltes Pentan getropft, wobei das Polymer als weißer Feststoff ausgefallen ist. Nach der Filtration wurde das Polymer bei Raumtemperatur im Vakuum bei 40°C getrocknet.

Ausbeute:	0,71 g = 71 %
¹ H-NMR (DMSO-d ₆):	δ (ppm) = 0,55 - 1,35 (Hb); 1,40 (Hj); 1,30 - 1,60 (Ha, Hf); 2,70 - 3,20 (Hg, He); 6,76 (<u>N</u> H <u>C</u> (O)O); 7,21 (<u>N</u> H <u>C</u> O)



FT-IR [cm^{-1}]:	3350 (ν -N-H Carbonsäureamid, Carbamat); 2976, 2934 (ν -CH ₃ , -CH ₂); 1695 (ν -C=O, Carbamat); 1646 (ν -C=O, Carbonsäureamid); 1514 (ν -N-H, Carbonsäureamid, Carbamat); 1450 (δ -CH ₃ , -CH ₂); 1390, 1368 (δ -C(CH ₃) ₃)
-----------------------------	---

GPC: Standard: PMMA

 M_n : 85113 g/mol M_w : 121649 g/mol $M_w/M_n = 1,43$ *Poly(methylmethacrylat-co-Glycidymethacrylat)*

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden MMA, GMA und 1 mol% AIBN in 80 Gew.% Methylethylketon gelöst. Anschließend wurde unter gleichzeitigem Rühren für 30 min Argon in die Lösung eingeleitet, um Luftsauerstoff aus dem System zu entfernen. Danach wurde die Temperatur auf 65°C eingestellt, bei der die Polymerisation für 8 h unter einem schwachen Argonstrom erfolgte. Nach Beendigung der Reaktion wurde die viskose Lösung in kaltes Pentan getropft, wobei das Polymer als weißer Feststoff ausgefallen ist. Nach der Filtration wurde das Polymer im Vakuum bei 40°C getrocknet.

Tabelle 7.2 Ansatz und Ausbeute der Copolymerisation von P(MMA-co-GMA)

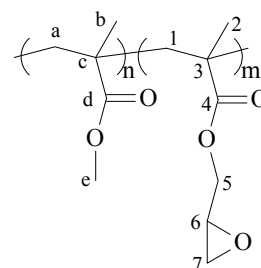
[MMA]:[GMA]*	m (MMA)	m (GMA)	m (Polymer)	Ausbeute
1:1	1,5 g (0,015 mol)	2,2 g (0,015 mol)	2,4 g	65 %
5:1	1,5 g (0,015 mol)	0,42 g (0,003 mol)	1 g	53 %
10:1	2 g (0,02 mol)	0,28 g (0,0002 mol)	1,1 g	48,2 %

* Molverhältnis des Reaktionsansatzes

¹H-NMR δ (ppm) = 0,75 - 1,30 (Hb, H2); 1,35 - 2,15 (Ha, H1);(CDCl₃): 2,63, 2,84 (H7); 3,21 (H6); 3,60 (He); 3,81, 4,29 (H5)¹³C-NMR δ (ppm) = 16,50, 18,62 (Cb, C2); 44,47 (C7); 44,65,(CDCl₃): 44,77, 44,97 (Cc, C3); 48,66, 48,81 (C6); 51,66 (Ce);

52,3, 53,93, 54,19 (Ca, C1); 65,38, 65,67 (C5);

175,33, 176,03, 176,87 (Cd, C4)



FT-IR [cm⁻¹] 2996, 2951 (v -CH₂, -CH₃); 2841 (v -O-CH₃); 1730 (v -C=O, Carbonsäurealkylester); 1483, 1448 (δ -CH₂, -CH₃); 1388 (δ -CH₃); 1149 (v -C-O-C-, gesättigte Ester), 909, 845 (-C-O-C-, Epoxid)

Poly(polyethylenglycolmonomethylethermethacrylat-co-Glycidymethacrylat)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden PEGMA, GMA und 1 mol% AIBN in 80 Gew.% Dioxan gelöst. Anschließend wurde unter gleichzeitigem Rühren für 30 min Argon in die Lösung eingeleitet, um Luftsauerstoff aus dem System zu entfernen. Danach wurde die Temperatur auf 70°C eingestellt, bei der die Polymerisation für 20 h unter einem schwachen Argonstrom erfolgte. Nach Beendigung der Reaktion wurde die viskose Lösung in kaltes Pentan getropft, wobei das Polymer als viskoser Feststoff ausgefallen ist. Die Pentan/Dioxan Lösung wurde daraufhin abdekantiert. Da unumgesetztes Monomer (PEGMA) in Pentan unlöslich ist, wurde zur Reinigung der viskose Feststoff mit Diethylether versetzt und unter Argon erwärmt. Dabei löst sich nur das PEGMA-Monomer. Daraufhin wurde zur Isolierung des Copolymers die Diethylether/Monomerlösung abdekantiert. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt. Anschließend wurde das Polymer in Aceton gelöst. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieb ein gelblich viskoser Feststoff, der im Vakuum bei 40°C getrocknet wurde.

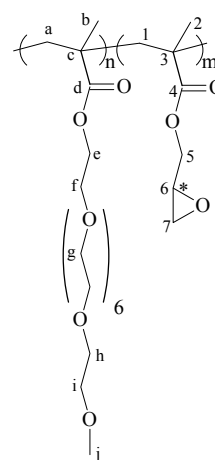
Tabelle 7.3 Ansatz und Ausbeute der Copolymerisation von P(PEGMA-co-GMA)

[PEGMA]: [GMA]*	m (PEGMA)	m (GMA)	m (Polymer)	Ausbeute
1:1	2 g (0,0042 mol)	0,6 g (0,042 mol)	1,6 g	61,5 %
5:1	1,5 g (0,0031 mol)	0,09 g (0,00062 mol)	0,82 g	51,5 %

* Molverhältnis des Reaktionsansatzes

¹H-NMR δ (ppm) = 0,75 - 1,30 (Hb, H2); 1,35 - 2,15 (Ha, H1);
(CDCl₃): 2,61, 2,81 (H7); 3,19 (H6); 3,35 (Hj); 3,52 (Hi); 3,62
 (Hf, Hg, Hh); 3,77, 4,25 (H5); 4,07 (He)

¹³C-NMR δ (ppm) = 16,74, 18,30, 18,80 (Cb, C2); 44,34 (C7);
(CDCl₃): 44,70, 44,90 (Cc,C3); 48,58, 48,71 (C6); 52,00, 53,90
 (Ca, C1); 58,76 (Cj); 63,70 (Ce); 65,55 (C5); 68,22,
 68,38 (Cf); 71,71 (Ci); 176,2, 177,00, 177,30 (Cd, C4)



FT-IR [cm^{-1}] 2885 (ν -CH₂, sehr breit, überdeckt ν -CH₃ und ν -OCH₃); 1726 (ν -C=O, Carbonsäurealkylester); 1466 (δ -CH₃, -CH₂); 1102 (ν -C-O-C); 963, 843 (-C-O-C-, Epoxid)

Poly(tert.-Butylmethacrylat-co-Glycidylmethacrylat)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden *t*BuMA, GMA und 1 mol% AIBN in 80 Gew.% Methylethylketon gelöst. Anschließend wurde unter gleichzeitigem Rühren für 30 min Argon in die Lösung eingeleitet, um Luftsauerstoff aus dem System zu entfernen. Danach wurde die Temperatur auf 65°C eingestellt, bei der die Polymerisation für 8 h unter einem schwachen Argonstrom erfolgte. Nach Beendigung der Reaktion wurde die viskose Lösung in kaltes Pentan getropft, wobei das Polymer als weißer Feststoff ausgefallen ist. Nach der Filtration wurde das Polymer bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Tabelle 7.4 Ansatz und Ausbeute der Copolymerisation von P(*t*BuMA-co-GMA)

[<i>t</i> BuMA]:[GMA]*	m (<i>t</i> BuMA)	m (GMA)	m (Polymer)	Ausbeute
1:1	1,5 g (0,0105 mol)	1,5 g (0,0105 mol)	1,9 g	63,3 %
5:1	2 g (0,014 mol)	0,4g (0,0028 mol)	0,74 g	30,8 %
10:1	1,5 g (0,011 mol)	0,15 g (0,0011 mol)	0,72 g	43,6 %

* Molverhältnis des Reaktionsansatzes

¹H-NMR δ (ppm) = 0,75 - 1,30 (Hb, H2); 1,43 (He); 1,35 -2,15

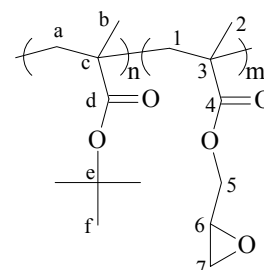
(CDCl₃): (Ha, H1); 2,63, 2,83 (H7); 3,22 (H6); 3,85, 4,27 (H5)

¹³C-NMR δ (ppm) = 17,01, 18,18, 19,16 (C2, Cb); 27,66 (Cf);

(CDCl₃): 44,90, 45,20 (C3); 44,60 (C7); 48,00 (Cc); 48,60,

48,80 (C6); 52,90, 53,50, 54,10 (Ca, C1); 65,80 (C5);

80,90 (Ce); 176,09, 176,96, 177,54 (Cd, C4)



FT-IR [cm^{-1}] 2979, 2935 (ν -CH₃, -CH₂); 1718 (ν -C=O, Carbonsäurealkylester); 1477, 1455 (δ -CH₃, -CH₂); 1392, 1367 (δ -C(CH₃)₃); 1133 (ν -C-O-C-, gesättigte Ester); 908, 845 (-C-O-C-, Epoxid)

Poly(N-(N-Boc-aminopropyl)methacrylamid-co-Glycidylmethacrylat)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden Boc-APMA, GMA und 1 mol% AIBN in 80 Gew.% Dioxan gelöst. Anschließend wurde unter gleichzeitigem Rühren für 30 min Argon in die Lösung eingeleitet, um Luftsauerstoff aus dem System zu entfernen. Danach wurde die Temperatur auf 70°C eingestellt, bei der die Polymerisation für 15 h unter einem schwachen Argonstrom erfolgte. Nach Beendigung der Reaktion wurde die viskose Lösung in kaltes Pentan getropft, wobei das Polymer als weißer Feststoff ausgefallen ist. Nach der Filtration wurde das Polymer bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Tabelle 7.5 Ansatz und Ausbeute der Copolymerisation von P(Boc-APMA-co-GMA)

[Boc-APMA] [GMA]*	m (Boc-APMA)	m (GMA)	m (Polymer)	Ausbeute
1:1	0,3 g (0,001 mol)	0,17 g (0,001 mol)	0,26 g	55,3 %
5:1	0,5 g (0,002 mol)	0,06 g (0,0004 mol)	0,16 g	28,5 %

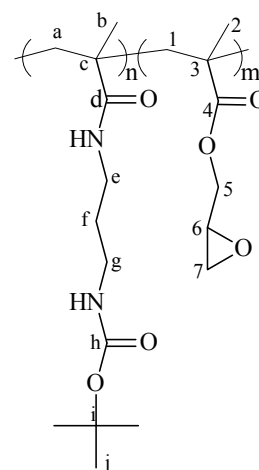
* Molverhältnis des Reaktionsansatzes

¹H-NMR δ (ppm) = 0,75 - 1,30 (Hb, H2); 1,43 (Hj); 1,62 (Hf);
(CDCl₃): 1,35 - 2,15 (Ha, H1); 2,64, 2,84 (H7); 2,95 - 3,50 (He,

¹³C-NMR (NHCO)

(CDCl₃): δ (ppm) = 16,8, 17,2, 18,8 (Cb, C2); 28,4 (Cj); 28,4,
29,21 (Cf); 36,80 (Ce); 37,79 (Ch); 37,79 (Cg); 44,60,
45,40 (Cc, C3, C7); 48,90 (C6); 48,90, 52,10, 53,90
(Ca, C1); 65,50 (C5); 79,13 (Ci); 156,44 (Ch); 175,85,
176,13, 177,29, 177,61 (Cd, C4)

FT-IR [cm⁻¹] 3352 (ν -N-H Carbonsäureamid, Carbamat); 2976, 2933 (ν -CH₃, -CH₂); 1693
(ν -C=O, Carbamat); 1646 (ν -C=O, Carbonsäureamid); 1514 (ν -N-H,
Carbonsäureamid, Carbamat); 1449 (δ -CH₃, -CH₂); 1390, 1365 (δ -C(CH₃)₃);
906, 845 (-C-O-C-Epoxid)



7.4. Schichtpräparation

7.4.1 Herstellung von PDMS-Schichten

Die PDMS-Proben aus Kapitel 4 sowie die Proben aus den Adhäsionstests aus Kapitel 5 wurden bei der Firma Qimonda AG (Deutschland) über das Siebdruckverfahren auf Siliziumwafer aufgebracht und bei 180°C für eine Stunde ausgehärtet. Die PDMS-Proben wurden ohne weitere Reinigung (Extraktion) verwendet.

Für die Experimente in Kapitel 5 sowie für die Aufnahmen der hochaufgelösten Si 1s-Spektren in Kapitel 4.1 wurde zur Herstellung von PDMS-Schichten auf Siliziumwafern eine Lösung aus 1 g DMS-V31 (Basispolymer) und 0,04 g HMS-301 (Vernetzkomponente) mit Cyclohexan für die ellipsometrischen Messungen auf 0,25 Gew.% und für die restlichen Versuche bzw. Oberflächencharakterisierungen auf 10 Gew.% verdünnt. Direkt vor der Beschichtung wurde zur Auslösung der Vernetzung 2 µl eines Platinkatalysator (SIP6830.0) zugesetzt. Da dieser die Vernetzung bei Raumtemperatur initiiert, wurde die Temperatur der Lösung auf etwa 5 - 10°C eingestellt, um eine zu schnelle Aushärtung vor der Beschichtung zu verhindern. Die Beschichtung erfolgte über Spincoating bei 5000 rpm für 30 s. Für eine vollständige Aushärtung wurde die PDMS-Schicht für 4 h bei Raumtemperatur gelagert. Für die weiteren Versuche wurde das PDMS-Elastomer ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Für die Ellipsometriemessungen wurden die Siliziumwafer in einem ersten Schritt mit einer Mischung aus deionisiertem Wasser, Wasserstoffperoxid und einer Ammoniaklösung (1:1:1 Vol/Vol/Vol %) bei 60°C für eine Stunde gereinigt.

7.4.2 Beschichtung von PDMS-Oberflächen mit einem fotostrukturierbaren Epoxidharz

Die Beschichtung mit einem industriellen fotostrukturierbaren Epoxidharz wurde direkt nach der jeweiligen Modifizierung der PDMS-Oberflächen (industrielle Silikon) ausgeführt. Der Ablauf wurde in 5 Schritte gegliedert: 1) Spincoating des Epoxidharzes bei 6000 rpm für 60 s; 2) Vorhärtung (Prebake) bei 110°C für 3 min auf einer Heizplatte; 3) UV-Bestrahlung für 3 min; 4) Fixierung (Post exposure bake) bei 110°C für 3 min auf einer Heizplatte; 5) Aushärtung (Post cure) bei 180°C für 60 min

7.4.3 Anbindung von Poly(glycidylmethacrylat) und Poly(methacrylsäure)

PGMA wurde mit einer Molmasse M_n von 65000 g/mol und M_w von 123000 eingesetzt. Eine 0,1 Gew.-%ige Lösung in THF wurde auf eine sauerstoffplasmabehandelte (600 W, 15 s) PDMS-Oberfläche über Spincoating bei 3000 rpm für 30 s aufgebracht. Die Anbindung der PGMA-Filme erfolgte bei 120°C für 20 min im Vakuum. Für die Oberflächencharakterisierungen wurden die Proben für 8 h mit THF im Soxhlet extrahiert.

Die Umsetzung mit einer 1 Gew.-%igen PMAS in Methanol erfolgte sofort nach der Temperung und ohne Soxhletextraktion der PGMA-Schicht über Spincoating (Parameter siehe PGMA). Die Anbindung erfolgte für 120 min bei 90°C im Vakuum. Ungebundenes PMAS wurde 8 h im Soxhlet mit deionisiertem Wasser extrahiert.

Die PGMA- und PMAS-Schichten wurden nach der Extraktion bei 40°C im Vakuum für 60 min getrocknet.

7.4.4 Anbindung von Methacrylcopolymeren

1 Gew.-%ige Lösungen der Copolymere in THF wurden auf die sauerstoffplasmabehandelten (600 W, 15 s) PDMS-Oberflächen über Spincoating bei 3000 rpm für 30 s aufgebracht. Die Anbindungen erfolgten bei einer Temperatur von 140°C und je nach Copolymer zwischen 20 - 240 min im Vakuum (Kapitel 5.2.2.3.; Tabelle 5.14).

Für die Oberflächencharakterisierungen wurden die Proben für 8 Stunden mit THF im Soxhlet extrahiert. Im Anschluss wurden die Polymerschichten für 40°C im Vakuum für 60 min getrocknet.

7.4.5 Abspaltung der tert.-Butyl- und Boc-Schutzgruppen

PtBuMA und P(tBuMA-co-GMA)

Die Abspaltung der tert.-Butylschutzgruppe erfolgte in einer HBr-Lösung (10 Gew.% in Eisessig) bei Raumtemperatur für 12 h. Anschließend wurden die Proben mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 40°C im Vakuum für 60 min getrocknet.

P(Boc-APMA-co-GMA) und P(Boc-APMA-co-GMA)

Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe erfolgte in einer 1M wässrigen HCl-Lösung bei 40°C für 12 h. Anschließend wurden die Proben mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 40°C im Vakuum für 60 min getrocknet.

7.4.6 Anbindung von Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid), 1,4-Butandiamin und Poly(vinylamin)

Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid)

Eine 0,25 Gew.%-ige Lösung von PEMSA in Aceton wurde auf eine ammoniakplasmabehandelte (7W, 600s) PDMS-Oberfläche über Spincoating bei 3000 rpm für 30 s aufgebracht. Die Anbindung erfolgte bei einer Temperatur von 120°C für 2 h. Für die Oberflächencharakterisierung wurden die Proben für 24 h mit Aceton im Soxhlet extrahiert und im Anschluss bei 40°C im Vakuum für 60 min getrocknet.

Die Umwandlung zum PEMSA_{hydr} wurde durch die Behandlung mit deionisiertem Wasser für 24 h erreicht.

Vor der Anbindung von 1,4-BDA und PVAm wurden die Proben bei 120°C für 2 h behandelt, um eine vollständige Umwandlung zum PEMSA zu erreichen.

1,4-Butandiamin

Die PEMSA-beschichteten Proben wurden in einer 0,1 M wässrigen Lösung von 1,4-BDA in deionisiertem Wasser für 2 h gelagert. Danach wurden die Proben bei einer Temperatur von 120°C für 2 h behandelt und gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und bei 40°C im Vakuum für 60 min getrocknet.

Poly(vinylamin)

PVAm wurde mit einer 0,25 Gew.-%-igen Lösung (mit 0,1 M Kaliumhydroxidlösung auf pH \approx 10 eingestellt) in Wasser auf PEMSA-modifiziertes PDMS über Spincoating bei 3000 rpm für 30 s aufgebracht und bei 120°C für 2 h behandelt. Für Oberflächencharakterisierung wurden die Proben für 24 h mit deionisiertem Wasser im Soxhlet extrahiert und bei 40°C im Vakuum für 60 min getrocknet.

8 Abkürzungen und Symbole

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
Ar	Argon
AIBN	2,2'-Azobis-(isobutyronitril)
APMA*HCl	N-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid
γ -APS	3-Aminpropylmethacrylat
at %	Atomprozent
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)
Boc	tert.-Butoxycarbonyl
<i>t</i> BuMA	tert.-Butylmethacrylat
CF ₄	Tetrafluormethan
CDCl ₃	deuteriertes Chloroform
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
d	Schichtdicke
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	deuteriertes Dimethylsulfoxid
D ₂ O	deuteriertes Wasser
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetrie)
E _B	Bindungsenergie
E _{kin}	kinetische Energie
E _p	parallele Komponente des elektrischen Feldes von polarisiertem Licht
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
E _s	senkrechte Komponente des elektrischen Feldes von polarisiertem Licht
exp	experimentell
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Plancksche Wirkungsquantum
H ₂	Wasserstoff
HBr	Bromwasserstoff
HCl	Salzsäure
He	Helium

H ₂ O	Wasser
IEP	isoelektrischer Punkt
MMA	Methylmethacrylat
M _n	zahlenmittlere Molmasse
M _w	gewichtsmittlere Molmasse
n	Brechungsindex
N ₂	Stickstoff
NaCl	Natriumchlorid
Ne	Neon
NH ₃	Ammoniak
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
O ₂	Sauerstoff
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PEGMA	Poly(ethylenglycolmonoethylethermethacrylat)
PEMSA	Poly(ethylen- <i>alt</i> -maleinsäureanhydrid)
PEMSA _{hydr}	Poly(ethylen- <i>alt</i> -maleinsäureanhydrid) (hydrolysiert)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PGMA	Poly(glycidylmethacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PMAS	Poly(methacrylsäure)
PVAm	Poly(vinylamin)
P(VFA- <i>co</i> -VAm)	Poly(vinylformamid- <i>co</i> -vinylamin)
PVP	Poly(vinylpyridin)
RMS	mittlere quadratische Rauigkeit (Root Mean Square)
r _p	Fresnel-Reflexionskoeffizienten für p-polarisiertes Licht
rpm	Umdrehungen pro Minute (rotation per minute)
r _s	Fresnel-Reflexionskoeffizienten für s-polarisiertes Licht
r _w	Rauheitsfaktor
S	Spreitungskoeffizient
SF ₆	Schwefelhexafluorid
SiO _x	silikatähnliche Schicht
stöch	stöchiometrisch
TFBA	4-Trifluormethylbenzaldehyd

T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
U	Stömungspotential
UV	ultaviolett
Vol%	Volumenprozent
Wa	thermodynamische Adhäsionsarbeit
wbl	weak boundary layer
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
γ_{lv}	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit
γ_{sl}	Grenzflächenspannung fest-flüssig
γ_{sv}	Oberflächenenergie eines Festkörpers
δ	chemische Verschiebung
Δ	Phasendifferenz
ϵ_0	Influenzkonstante
ϵ_r	Dielektrizitätszahl
ζ	Zetapotential
η	Viskosität
θ	Kontaktwinkel
θ_a	Fortschreitwinkel
θ_c	Kontaktwinkel auf einer chemisch heterogenen Oberfläche
θ_r	Rückzugswinkel
θ_w	Kontaktwinkel auf einer rauen Oberfläche
κ	elektrische Leitfähigkeit
λ	mittlere freie Weglänge
ν	Frequenz
σ	Abreißfestigkeit
ρ	komplexe Amplitudenverhältnis der Fresnel-Reflexionskoeffizienten
ϕ	Austrittsarbeit
Ψ	Amplitudenverhältnis

9 Literaturverzeichnis

- [Abbasi2001] F. Abbasi, H. Mirzadeh, A.-A. Katbab, *Polymer International* **2001**, 50, 1279-1287
- [Abbasi2002] F. Abbasi, H. Mirzadeh, A.-A. Katbab, *Polymer International* **2002**, 51, 882-888
- [AFM2000] Scanning Probe Microscopy: Training Notebook, Digital Instruments, Veeco Metrology Group Santa Barbara, **2000**
- [Avny1978] Y. Avny, L. Rebenfeld, H.D. Weigmann, *Journal of Applied Polymer Science* **1978**, 22, 125-147
- [Azzam1987] R.M.A. Azzam, N.M.Bashara, in: *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier Amsterdam, **1987**
- [Baghdachi1997] J.A. Baghdachi, *Journal of Coatings Technology* **1997**, 69, 85-91
- [Bar2001] G. Bar, L. Delineau, A. Häfele, M.-H. Whangbo, *Polymer* **2001**, 42, 3627-3632
- [Beamson1992] G. Beamson, D. Briggs: *High resolution of organic polymers. The Sienta ESCA 300 Database*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1992**
- [Bhat2000] N.V. Bhat, D.S. Wavhal, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 76, 258-265
- [Bhattacharya2007] S. Bhattacharya, Y. Gao, V. Korampally, M.T. Othman, S.A. Grant, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, *Applied Surface Science* **2007**, 253, 4220-4225
- [Bikermann1961] J.J. Bikermann, in: *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press New York, **1961**
- [Binnig1986] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **1986**, 56, 930-933
- [Bowden1999] N. Bowden, W.T.S. Huck, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 2557-2559
- [Braun1990] D. Braun, in: *Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie*, ed. B. Carlowitz, Carl Hauser Verlag München Wien, **1990**
- [Braun1999] D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, in: *Praktikum der Makromolekularen Stoffe: Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen*, Wiley-VCH Weinheim, **1999**
- [Bubert2002] H. Bubert, H. Jenett, in: *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH Weinheim, **2002**
- [Bucatariu2004] F. Bucatariu, F. Simon, S. Spange, S. Schwarz, S. Dragan, *Macromolecular Symposium* **2004**, 210, 219-228,
- [Calvimontes2005] A. Calvimontes, V. Dutschk, H. Koch, B. Voit: *Journal for Theory, Technology and Application of Surfactants* **2005**, 42, 210-216
- [Cassie1944] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society* **1944**, 40, 546-551
- [Chan1994] C.-M. Chan, in: *Polymer Surface Modification and Characterization*, Carl Hanser Verlag, **1994**
- [Chan1996] C.-M. Chan, *Surface Science Reports* **1996**, 24, 1-54
- [Chapmann1913] D.J. Chapman, *Philosophical Magazine* **1913**, 25, 475-481
- [Chappel1991] P.J.C. Chappel, J.R. Brown, G.A. George, H.A. Willis, *Surface and Interface Analysis* **1991**, 17, 143-150
- [Chehade1997] M. Chehade, M.J. Elder, *Clinical and Experimental Ophthalmology* **1997**, 25, 255-263
- [Childs2005] W.R. Childs, M.J. Molata, K.J. Lee, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **2005**, 21, 10096-10105

- [Choi2003] E.S. Choi, S.S. Yang, in: *Proceeding of the 7th International Conference on Miniaturized Chemical and Biochemical Analytical Systems*, Squaw Valley, CA, USA, **2003**, 1121–1124
- [Choi2007] E.-Y. Choi, S.-H. Moon, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2314-2320
- [Chojnowski2000] J. Chojnowski, M. Cypryk, in: *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of their Synthesis and Applications*, ed. W. Ando, R.G. Jones, J. Chojnowski, Springer Verlag, **2000**, 3-17
- [Colas2004] A. Colas, J. Curtis, in: *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, ed. B.D. Ratner, Academic Press, **2003**, 80-86
- [Conrads2000] H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma Sources Science and Technology* **2000**, *9*, 441-454
- [Curtis2003] J. Curtis, A. Colas, in: *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, ed. B.D. Ratner, Academic Press, **2003**, 697-707
- [Dow Corning] Dow Corning France: Silikone in der Medizin: <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/MMV0396-03.pdf>
- [Delgado2005] A.V. Delgado, F. Gonzales-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema, *Pure Applied Chemistry* **2005**, *77*, 1753-1805
- [Delineau2001] L. Delineau, *Dissertation*, Universität Freiburg, **2001**
- [Delman1969] A. D. Delman, M. Landy, B.B. Simms, *Journal of Polymer Science: Part A-1* **1969**, *7*, 3375-3386
- [Draper2004] J. Draper, I. Luzinov, S. Minko, I. Tokarev, M. Stamm, *Langmuir* **2004**, *20*, 4064-4075
- [Durbetaki1965] A.J. Durbetaki, *Analytical Chemistry* **1965**, *28*, 2000-2001
- [Eddings2008] M.A. Eddings, M.A. Johnson, B.K. Gale, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2008**, *18*, 1-4
- [Elias1992A] H.-G. Elias, in: *Makromoleküle, Band 1*, Hüthig & Wepf Verlag Basel Heidelberg New York, **1992**
- [Elias1992B] H.-G. Elias, in: *Makromoleküle, Band 2*, Hüthig & Wepf Verlag Basel Heidelberg New York, **1992**
- [Elvira2003] C. Elvira, F. Yi, M.C. Azevedo, L. Rebouta, A.M. Cunha, J.S. Roman, R.L. Reis, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2003**, *14*, 187-194
- [Eon2002] D. Eon, L. de Poucques, M.C. Peignon, C. Cardinaud, G. Turban, A. Tserepi, G. Cordoyiannis, E.S. Valamontes, I. Raptis, E. Gogolides, *Microelectronic Engineering* **2002**, *61-62*, 901-906
- [Everaert1995] E.P. Everat, H.C.V.D. Mei, J.D. Vries, H. Busscher, in: *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, ed. K.L. Mittal, VSP, **1995**, 33-48
- [Everaert1996] E.P. Everat, H.C.V.D. Mei, J.D. Vries, H. Busscher, *Journal of Applied Science and Technology* **1996**, *10*, 351-359
- [Faglioni2002] F. Faglioni, M. Blanco, W.A. Goddard, D. Saunders, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 1714-1721
- [Fick2004] J. Fick, R. Steitz, V. Leiner, S. Tokumitsu, M. Himmelhaus, M. Grunze, *Langmuir* **2004**, *20*, 3848-3853
- [Fowkes1987] M.F. Fowkes, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1987**, *1*, 7-27
- [Fourche1995] G. Fourche, *Polymer Engineering and Science* **1995**, *35*, 957-967

- [Földes2000] E. Földes, A. Toth, E. Kalman, E. Fekete, A. Tomasovszky-Bobak, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 76, 1529-1541
- [Fritz1995] J.L. Fritz, M.J. Owen, *Journal of Adhesion* **1995**, 54, 33-45
- [Fujii2002] T. Fujii, *Microelectronic Engineering* **2002**, 61–62, 907–914
- [Fujimoto1993] K. Fujimoto, H. Inoue, Y. Ikada, *Journal of Biomedical Materials Research* **1993**, 27, 1559-1567
- [Gaboury1992] S.R. Gaboury, M.W. Urban, *Polymer* **1992**, 32, 5085-5089
- [Gagnon1984] D. Gagnon, T.J. McCarthy, *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29, 4335-4340
- [Gennes2004] P.-G. de Gennes, F.B.-Wyart, D. Quere, in: *Capillarity and Wetting Phenomena: Bubbles, Pearls, Waves*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2004**
- [Gerenser1990] L.J. Gerenser, *Polymeric Materials: Science and Engineering* **1990**, 62, 125-129
- [Gombotz1991] W.R. Gombotz, W. Guanghai, T.A. Horbett, A.S. Hoffman, *Journal of Biomedical Materials Research* **1991**, 25, 1547-1562
- [Gorur1990] R.S. Gorur, J.W. Chan, O.G. Amburgey, *IEEE Transactions on Power Delivery* **1990**, 5, 1923-1933
- [Gourianova2005] S. Gourianova, N. Willenbacher, M. Kutschera, *Langmuir* **2005**, 21, 5429-5438
- [Gouy1910] G. Gouy, *Journal de Physique* **1910**, 9, 457-467
- [Grahame1947] D.C. Grahame, *Chemical Reviews* **1947**, 41, 441-501
- [Gramm2006] S. Gramm, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **2006**
- [Graubner2005] V.M. Graubner, D. Clemens, *Langmuir* **2005**, 21, 8940-8946
- [Greenwood1990] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, in: *Chemie der Elemente*, VCH Weinheim **1990**
- [Grigoras1992] S. Grigoras, in: *Computational modeling of polymers*, ed. J.B. Bicerano, CRC Press New York, **1992**, 161-190
- [Grundke1995] K. Grundke, H.-J. Jacobasch, F. Simon, S.T. Schneider, in: *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, ed. K.L. Mittal, VSP, **1995**, 431-454
- [Grundke2000] K. Grundke, S. Michel, M. Osterhold, *Progress in Organic Coatings* **2000**, 39, 107-106
- [Grundke2008] K. Grundke, in: *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, ed. M. Stamm, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2008**, 119-140
- [Guerrouani2007] N. Guerrouani, A. Baldo, A. Bouffin, C. Drakides, M.-F. Guimon, A. Mas, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, 1978-1986
- [Habenicht1997] G. Habenicht, in: *Kleben-Grundlagen, Technologie, Anwendung*, 3. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, **1997**
- [Hammer1999] T. Hammer, *Contributions to Plasma Physics* **1999**, 39, 441-462
- [Harris1992] J.M. Harris, in: *Poly(ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Application*, Plenum: New York, **1992**, 1
- [He2003] Q. He, Z. Liu, P. Xiao, R. Liang, N. He, Z. Lu, *Langmuir* **2003**, 19, 6982-6986
- [Hegemann2003] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2003**, 208, 281–286
- [Hedler2007] H. Hedler, J. Pohl, R. Irsigler, *Patentschrift: DE 102 23 738 B4*, **2007**
- [Hellmich2005] W. Hellmich, J. Regtmeier, T.T. Duong, R. Ros, D. Anselmetti, A. Ros, *Langmuir* **2005**, 21, 7551-7557

- [Hennig2006] A. Hennig, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **2006**
- [Hillborg1998] H. Hillborg, U.W. Gedde, *Polymer* **1998**, *39*, 1991-1998
- [Hillborg2000] H. Hillborg, J.F. Ankner, U.W. Gedde, G.D. Smith, H.K. Yasuda, K. Wikström, *Polymer* **2000**, *41*, 6851-6863
- [Hillborg2001] H. Hillborg, S. Karlsson and U.W. Gedde, *Polymer* **2001**, *42*, 8883-8889
- [Hillborg2004] H. Hillborg, N. Tomczak, A. Olah, H. Schönherr, G.J. Vancso, *Langmuir* **2004**, *20*, 785-794
- [Hu2002] S. Hu, X. Ren, M. Bachman, C.E. Sims, G.P. Li, N. Allbritton, *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 4117-4123
- [Inagaki1997] N. Inagaki, S. Tasaka, H. Kawai, Y. Yamada, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 831-840
- [Ikada1994] Y. Ikada, *Biomaterials* **1994**, *15*, 725-736
- [Iyer2003] K.S. Iyer, B. Zdyrko, H. Malz, J. Pionteck, I. Luzinov, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6519-6526
- [Jacobasch1996a] H.-J. Jacobasch, F. Simon, C. Werner, C. Bellmann, *Technisches Messen* **1996**, *12*, 447-452
- [Jacobasch1996b] H.-J. Jacobasch, F. Simon, C. Werner, C. Bellmann, *Technisches Messen* **1996**, *12*, 439-446
- [Jacoby2006] B. Jacoby, W. Bock, M. Haupt, H. Hilgers, M. Kopnarski, J. Molter, C. Oehr, T. Rühle, M. Wahl, *Vakuum in Forschung und Praxis* **2006**, *18*, 12-18
- [Jiang2006] H. Jiang, S. Manolache, A.C. Wong, F.S. Denes, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 2324-2337
- [Jo2000] S. Jo, K. Park, *Biomaterials* **2000**, *21*, 605-616
- [Jung2002] D.-H. Jung, I.J. Park, Y.K. Choi, S.-B. Lee, H.S. Park, J. Rühle, *Langmuir* **2002**, *18*, 6133-6139
- [Katzenberg2005] F. Katzenberg, *e-Polymers* **2005**, *60*, 1-5
- [Kim2000] J. Kim, M.K. Chaudhary, M.J. Owen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *226*, 231-236
- [Kim2004] B. Kim, E.T.K. Peterson, I. Papautsky, in: *Proceedings of the 26th Annual International Conference of IEEE EMBS*, San Francisco, CA, USA, **2004**, 1-5
- [Kim2006] J. Kim, M.K. Chaudhary, M.J. Owen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *293*, 364-375
- [Konar1996] J. Konar, S. Kole, B.N. Avasthi, A.K. Bhowmick, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61*, 501-506
- [König2002] U. König, M. Nitschke, A. Menning, G. Eberth, M. Pilz, C. Arnhold, F. Simon, G. Adam, C. Werner, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2002**, *24*, 63-71
- [Lahti2004] J. Lahti, A. Savolainen, J.P. Räsänen, T. Suominen, H. Huhtinen, *Polymer Engineering and Science* **2004**, *44*, 2052-2060
- [Lai1995] J.Y. Lai, Y.L. Denq, J.K. Chen, L.Y. Yuan, Y.Y. Lin, S.S. Shyu, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1995**, *9*, 813-822

- [Lai1996] J.Y. Lai, Y.Y. Lin, Y.L. Denq, J.K. Chen, S.S. Shyu, J.K. Chen, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1996**, *10*, 231-242
- [Lateef2002] S.S. Lateef, S.B. Boateng, T.J. Hartman, L. Hanley, *Biomaterials* **2002**, *23*, 3159-3168
- [Lambrecht2003] J. Lambrecht, H.P. Wolf, E. Gerlach, in: *Silikonelastomere: Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter*, VDE- Verlag, 17-29, **2003**
- [Lee1994] S.-D. Lee, G.-H. Hsiue, C.-C. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, *54*, 1279-1287
- [Lee1996] S.-D. Lee, G.-H. Hsiue, C.Y. Kao, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34*, 141-148
- [Lee2005] G.-B. Lee, C.-H. Lin, K.-H. Lee, Y.-F. Lin, *Electrophoresis* **2005**, *26*, 4616-4624
- [Lee2007] H.J. Lee, S. Michielsen, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 253-261
- [Leon1994] A. Leon, B. Vincent, N. Cawdery, *Colloid Polymer Science* **1994**, *272*, 427-432
- [Li2006] L. Li, J.L. Davidson, C.M. Lukehart, *Carbon* **2006**, *44*, 2308-2315
- [Lin2003] Y.-S. Lin, H. K. Yasuda, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 2004-2021
- [Lin2005] Y.-S. Lin, H.-M. Liu, C.-W. Tsai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 2023-2038
- [Liston1994] E.M. Liston, in: *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, ed. M. Strobel, C.S. Lyons, K.L. Mittal, VSP, 3-42, **1994**
- [Liu2004] Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko, I. Luzinov, *Langmuir* **2004**, *20*, 6710-6718
- [Liu2008] Z.-T. Liu, C. Sun, Z.-W. Liu, J. Lu, *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 2888-2894
- [Long2006] T.M. Long, S. Prakash, M.A. Shannon, J.S. Moore, *Langmuir* **2006**, *22*, 4104-4109
- [Lundt1978] B.F. Lundt, N.L. Johansen, A. Volund, J. Markussen, *International Journal of peptide and proteine research* **1978**, *12*, 258
- [Luo2004] N. Luo, S.M. Husson, D.E. Hirt, D.W. Schwark, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 1589-1595
- [Luzinov2004] I. Luzinov, V. Klep, S. Minko, K.S. Iyer, J. Draper, B. Zdyrko, *Polymeric Materials: Science & Engineering* **2004**, *90*, 224-225
- [Ma2000] H. Ma, R.H. Davis, C.N. Bowman, *Macromolecules* **2000**, *33*, 331-335
- [MacManus1999] L.F. MacManus, M.J. Walzak, N.S. McInyre, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 2489-2501
- [Makamba2003] H. Makamba, J.H. Kim, K. Lim, N. Park, J.H. Hahn, *Electrophoresis* **2003**, *24*, 3607-3619
- [Malpass2002] C.A. Malpass, K.W. Millsap, H. Sidhu, L.B. Gower, *Journal of Biomedical Materials Research Part B* **2002**, *63*, 822-829
- [Manca2008] M. Manca, B. Cortese, I. Viola, A.S. Arico, R. Cingolati, G. Gigli, *Langmuir* **2008**, *24*, 1833-1843
- [Manenq1999] F. Manenq, S. Carlotti, A. Mas, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, *271*, 11-17

- [Markkula2002] K. Markkula, J.A. Hunt, F.R. Pu, R.L. Williams, *Surface and Interface Analysis* **2002**, 34, 583-587
- [May1973] C.A. May, Y. Tanaka, in: *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, Marcel Dekker New York, **1973**
- [McBain1925] J.W. McBain, D.G. Hopkins, *Journal Physical Chemistry* **1925**, 29, 88
- [McDonald2002] J.C. McDonald, G.M. Whitesides, *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35, 491-499
- [Meichsner1981] J. Meichsner, H.-U. Poll, *Acta Polymerica* **1981**, 32, 203-208
- [Meyer2004] T. Meyer, H. Hedler, L. Larson, M. Kunselman, *Chip Scale Review* **2004**, 8, 65
- [Meynen2004] H. Meynen, M.V. Blucke, M. Gonzales, B. Harkness, G. Gardner, J.S. Holtschlag, B. Vandavelbe, C. Winter, E. Beyne, *Microelectronic Engineering* **2004**, 76, 212-218
- [Mesic2006] B. Mesic, M. Lestelius, G. Engström, *Packaging Technology and Science* **2006**, 19, 61-70
- [Millaruelo2006A] M. Millaruelo, K.-J. Eichhorn, B. Sieczkowska, B. Voit, *Langmuir* **2006**, 22, 9436-9445
- [Millaruelo2006B] M. Millaruelo, L.M. Mertig, B. Pilch, U. Oertel, J. Opitz, B. Sieczkowska, F. Simon, B. Voit, *Langmuir* **2006**, 22, 9446-9452
- [Minko2008] S. Minko, in: *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, ed. M. Stamm, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2008**, 215-234
- [Mittal1978] K. L. Mittal, in: *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*, VSP, **1978**, 5-16
- [Mittal2007] K.L. Mittal, in: *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP, **2007**
- [Morra1990] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, D. Johnson, *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 137, 11-24
- [Morent2007] R. Morent, N. De Geyter, F. Axisa, N. De Smet, L. Gengembre, E. De Leersnyder, C. Leys, J. Vanfleteren, M. Rymarczyk-Machal, E. Schacht, E. Payen, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, 40, 7392-7401
- [Neumann1999] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, 81, 167-249
- [Newman1986] D.A. Newman, D.J. McIntyre, D.J. Apple, J.K. Popham, J. Deacon, R. Isenberg, *Journal of Cataract & Refractive Surgery* **1986**, 12, 292
- [Nitschke2008] M. Nitschke, in: *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, ed. M. Stamm, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2008**, 203-214
- [Nowak1993] S. Nowak, O.M. Küttel, *Materials Science Forum* **1993**, 140-142, 705-726
- [Olah2005] A. Olah, H. Hillborg, G.J. Vancso, *Applied Surface Science* **2005**, 239, 410-423
- [Olander2002] B. Olander, A. Wirsén, A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules* **2002**, 3, 505-510
- [Olander2003] B. Olander, A. Wirsén, A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 145-148
- [Organikum1999] Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum, 20. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **1999**
- [Owen1994] M. Owen, P.J. Smith, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1994**, 8, 1063-1075,
- [Palik1985] E.D. Palik: *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Vol 1 und 2, **1985 und 1991**

- [Papra2001] A. Papra, A. Bernard, D. Juncker, N.B. Larsen, B. Michel, E. Delamarche, *Langmuir* **2001**, *17*, 4090-4095
- [Parvin2008] A. Parvin, H. Mirzadeh, M.T. Khorasani, *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 2343-2349
- [Patrigo2006] N. Patrigo, C. McCague, S. Chiang, P.R. Norton, N.O. Petersen, *Langmuir* **2006**, *22*, 3453-3455
- [Paul2002] S. Paul, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transaction* **2002**, *85*, 79-86
- [Paynter2004] R.W. Paynter, M. Ménard, H. Benalia, *Plasma Processes and Polymers* **2004**, *1*, 111-122
- [Pesetskii2002] S.S. Pesetskii, B. Jurkowski, O.A. Makaenko, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 64-72
- [Pijpers2001] A.P. Pijpers, R.J. Meier, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, *121*, 299-313
- [Plath2003] A.A. Meyer-Plath, K. Schröder, B. Finke, A. Ohl, *Vacuum* **2003**, *71*, 391-406
- [Pompe2003] T. Pompe, S. Zschoche, N. Herold, K. Salchert, M.-C. Gouzy, C. Sperling, C. Werner, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1072-1079
- [Poncin1990] E. F. Pocin, B. Cheret, *European Polymer Journal* **1990**, *26*, 222-339
- [Pruden2005] K.G. Pruden, S.P. Beaudoin, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **2005**, *23*, 208-214
- [Quinn1988] K.J. Quinn, J.M. Courtney, *British Polymer Journal* **1988**, *20*, 25-32
- [Rawal1987] V.H. Rawal, R.J. Jones, M.P. Cava, *Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 19
- [Sabbatini1993] L. Sabbatini, P.G. Zambonin, in: *Surface Characterization of Advanced Polymers*, VCH Weinheim, **1993**
- [Schimmel1988] K.-H. Schimmel, E. Schröder, J. Schulz, T. Souvimonh, *Acta Polymerica* **1988**, *39*, 310-314,
- [Schmidt2003] U. Schmidt, S. Zschoche, C. Werner, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87*, 1255-1266
- [Schultz2001] J. Schultz, M. Nardin, in: *Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications*, ed. K.L. Mittal, CRC Press, **2001**, 1-26
- [Schweiss2001] R. Schweiss, P.B. Welzel, C. Werner, W. Knoll, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *195*, 97-102
- [Sharpe1963] L.H. Sharpe, H. Schonhorn, *Chemical and Engineering News* **1963**, *15*, 67
- [Sheu1992] M.S. Sheu, A.S. Hoffmann, J. Feijen, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1992**, *6*, 995-1009
- [Shirley1972] D.A. Shirley, *Physical Review B5(12)* **1972**, 4709-4714
- [Simon2008] D. Pleul, F. Simon, in: *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, ed. M. Stamm, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2008**, 71-89
- [Smith1991] A.L. Smith, in: *The Analytical Chemistry of Silicones*, ed. A.L. Smith, Wiley-Interscience, **1991**, 3-19
- [Song2007] J. Song, J.F.L. Duval, M.A. Cohen Stuart, H. Hillborg, U. Gunst, H.F. Arlinghaus, G.J. Vasco, *Langmuir* **2007**, *23*, 5430-5438

- [Spange2004] S. Spange, T. Meyer, I. Voigt, M. Eschner, K. Estel, D. Pleul, F. Simon, *Advanced Polymer Science* **2004**, *165*, 43-78
- [Stahl1978] G.L. Stahl, R.Walter, C.W. Smith, *Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 2285
- [Stephan2002] T. Stephan, *Dissertation*, Universität Mainz, **2002**
- [Stern1931] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1931**, *30*, 508-516
- [Sun1999] C. Sun, D. Zhang, L.C. Wadsworth, *Advances in Polymer Technology* **1999**, *18*, 171-180
- [Tamada1993] Y. Tamada, Y. Ikada, *Polymer* **1993**, *34*, 2208-2212
- [Tirell1986] M. Tirell, *International Konferenz on Composite Interfaces, Kongressband*, Cleveland, Ohio, **1986**
- [Toth1994] A. Toth, I. Bertoti, M. Blazso, G. Banhegyi, A. Bognar, P. Szaplanczay, *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, *52*, 1293-1307
- [Tretinnikov1999] O.N. Tretinnikov, S.-I. Fujita, S. Ogata, Y. Ikada, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 1503-1512
- [Tserepi2006] A.D. Tserepi, M.-E. Vlachopoulou, E. Gogolides, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3977-3983
- [Tsubokawa1992] N. Tsubokawa, H. Ishida, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 2241-2246
- [Völcker2001] N. Völcker, D. Klee, H. Höcker, S. Langefeld, *Journal of Materials Science: Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *38*, 3028-3042
- [Voyutskii1993] S.S. Voyutskii, in: *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley-Interscience New York, **1993**
- [Wacker1] Informationsbroschüre, Wacker Chemie AG
http://www.wacker.com/internet/wcbrochure/de_DE/_Downloads/ELASTOSIL_ElectronicInd_OVER_DE.pdf
- [Wacker2] <http://www.wacker.com/cms/de/products-markets/coatings/printing/inks/screenprinting/screenprinting.jsp>
- [Wagner1978] C.D. Wagner, *Journal of Vacuum Science and Technology* **1978**, *15*, 518-523
- [Weikart2000] C.M. Weikart, H.K. Yasuda, *Journal of Polymer science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3028-3042
- [Weißenberg1998] W. Weißenberg, C. Görk, D. Kunze, *Elektrizitätswirtschaft* **1998**, *7*, 49-51
- [Wendt1969] D.K. Owens, R.C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*, 1741-1747
- [Wenzel1936] R.N. Wenzel, *Industrial and Engineering Chemistry* **1936**, *28*, 988-994
- [Werner1999] C. Werner, U. König, A. Augsburg, C. Arnold, H. Körber, R. Zimmermann, H.-J. Jacobasch, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *159*, 519-529
- [Wetering2005] P.van de Wetering, A.T. Metters, R.G. Schoenmakers, J.A. Hubbell, *Journal of Controlled Release* **2005**, *102*, 619-627
- [Williams2003] R.L. Williams, D.J. Wilson, N.P. Rhodes, *Biomaterials* **2003**, *25*, 4659-4673
- [Wu1987] S. Wu, in: *Polymer Blends*, ed. D.R. Paul, S. Newman, Academic Press New York, **1987**
- [Wu2006] D. Wu, B. Zhao, Z. Dai, J. Qin, B. Lin, *Lab on Chip* **2006**, *6*, 942-947
- [Wu2007] D. Wu, J. Qin, B. Lin, *Lab on Chip* **2007**, *7*, 1490-1496
- [Xia1998] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Annual Review of Materials Science* **1998**, *28*, 153-184

- [Yasuda1990] H.K. Yasuda, Y.S. Yeh, S. Fusselman, *Pure and Applied Chemistry* **1990**, *62*, 1689-1698
- [Yoshioka1991] H. Yoshioka, *Biomaterials* **1991**, *12*, 861-864
- [Youn2003] B.-H. Youn, C.-S. Huh, *Surface and Interface Analysis* **2003**, *35*, 445-449
- [Zeronian1990] S.H Zeronian, H.-Z. Wang, K.W. Alger, *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *41*, 527-534
- [Zdyrko2003] B. Zdyrko, V. Klep, I. Luzinov, *Langmuir* **2003**, *19*, 10179-10187
- [Zimmermann2005] R. Zimmermann, W. Norde, M.A. Cohen Stuart, C. Werner, *Langmuir* **2005**, *21*, 5108-5114
- [Zisman1964] W. Zisman, in: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, ed. F.M. Fowkes, Advances in Chemistry Series, 43, American Chemical Society, Washington, DC, **1964**, 1-51

Danksagung

Bei Frau Prof. Dr. Brigitte Voit möchte ich mich für die Betreuung als Hochschullehrerin, für wertvolle Anregungen sowie für die wissenschaftlichen Freiräume, die sie mir während der Durchführung meiner Arbeit gewährt hat, bedanken.

Frau Dr. Karina Grundke danke ich für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die interessante Aufgabenstellung sowie für ihre Betreuung, für reichlich konstruktive Diskussion und ihre vollste Unterstützung.

Ich danke der Firma Qimonda AG, im Speziellen Frau Dr. Claudia Luhmann, sowie allen Mitarbeitern des IPF, die an dem Projekt „Verbesserung der Adhäsion von Silikonoberflächen“ beteiligt waren.

Dr. Mirko Nitschke danke ich für die Plasmabehandlungen sowohl für hilfreiche Ratschläge und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Dr. Frank Simon und Dieter Pleul danke ich für die zahlreichen XPS-Messungen.

Bei Dr. Schneider und Dr. Gehrke vom Institut für Korrosionsschutz in Dresden möchte ich mich für die Durchführung der „Pull-Off“-Versuche bedanken.

Im weiteren danke ich Dr. Hartmut Komber für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau Liane Häussler und Frau Kerstin Arnhold für die DSC- und TGA-Messungen, Frau Petra Treppe und Christina Harnisch für die GPC-Messungen sowie Frau Gudrun Adam für die Aufnahme der FT-IR-Spektren.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Ralf Frenzel und Stefan Michel für eine angenehme Büroatmosphäre und den gesamten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Polymergrenzflächen“.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei dem Freistaat Sachsen bedanken.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Technologieentwicklung mit Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (ERFE) der Europäischen Gemeinschaft und mit Mitteln des Freistaates Sachsens gefördert.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von März 2005 bis Oktober 2008 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V. unter der wissenschaftlichen Betreuung von Frau Prof. Dr. B. Voit angefertigt.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 16. April 2003 in vollem Umfang an.

Dresden,

Jan Roth