

PHOTOREAKTIVE EPOXIDHARZE

Masterarbeit

von

Karina Pölzl

durchgeführt an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH

und eingereicht am

**Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.techn. Sandra Schlögl
Univ.-Prof. Mag. Dr.techn. Wolfgang Kern

Leoben, Februar 2017

Eidesstattliche Erklärung

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

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Die vorliegende Diplomarbeit wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Des Weiteren danken möchte ich...

- ... **Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern** für die Betreuung und die Ermöglichung dieser Arbeit
- ... **Dr. Simone Radl** für ihre Geduld und ihre fachliche sowie emotionale Unterstützung in allen Belangen dieser Arbeit
- ... **Dr. techn. Sandra Schlögl** für die gute Führung und den Ansporn, den sie mir immer wieder gegeben hat
- ... **Dr. techn. Thomas Grießer** für die Bereitstellung von Chemikalien
- ... **Dr. tech. Sandra Pötz** und **Mag. Ing. Marko Omazic** für die gelungene und zuvorkommende Zeiteinteilung bezüglich der Benutzung der UV Lampe
- ... **Dipl.-Ing. Helena Weingrill** für die Messungen am DSC
- ... **Dr. Josef Spreitz** für die Synthese des Monomers
- ... den **Mitarbeitern des PCCL und des Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe** für das angenehme Arbeitsklima
- ... **meiner Familie** für den Rückhalt während meiner Diplomarbeit, meines Studiums und meinem ganzen Leben

KURZFASSUNG

In dieser Arbeit wurden photoschaltbare Epoxidharze mit Hilfe der vielseitigen Chemie von ortho-Nitrobenzylestergruppen entwickelt, die eine kontrollierte Bildung und Spaltung von Netzwerkstellen unter UV Belichtung zeigen.

In einem ersten Ansatz wurde ein bi-funktionelles Epoxymonomer mit ortho-Nitrobenzylestergruppen über photoinduzierte kationische Ringöffnung gehärtet. Die Photoinitiation erfolgte über eine direkte Photolyse von *N*-Hydroxynaphthalimidtriflate unter Belichtung mit kurzwelligem UV-Licht. Die Geschwindigkeit der Vernetzungs- und Spaltreaktion wurde mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt. Neben FT-IR Untersuchungen wurde die Spaltung der Ethernetzwerke durch Sol-Gel Messungen bestätigt, die eine Verringerung des Gelanteils mit zunehmender Belichtungszeit zeigten. Die Abnahme des Gelanteils korrelierte sehr gut mit der Verringerung der Glasübergangstemperatur und bewies die kontrollierte Spaltung des Netzwerkes. Die Bildung von löslichen Produkten wurde in weiterer Folge für die Herstellung eines positiven Photoresists genutzt. Strukturierte Filme mit einer Auflösung von 4 μm konnten über photolithographische Techniken hergestellt werden.

Jedoch wurde eine Regeneration der kovalenten Netzwerkstellen beobachtet, sobald die Belichtungs-dosis über 20 J/cm^2 lag. Diese UV induzierte Bildung von kovalenten Bindungen wurde im zweiten Ansatz eingesetzt, um photohärtende epoxidbasierende Polymere herzustellen. Polyether mit ortho-Nitrobenzylalkohol-Seitengruppen wurden über eine thermische Härtung der photosensitiven bi-funktionellen Epoxidmonomere in Anwesenheit eines Anhydrids und eines Photobasengenerators erhalten. Die Esterbindung der ortho-Nitrobenzylestergruppen wurde in Gegenwart des Photobasengenerators hydrolysiert und unvernetzte funktionelle Polymere wurden erhalten, die mittels Größenausschlusschromatographie untersucht worden sind. Die Polymere wurden im Anschluss über die ortho-Nitrobenzylalkohol-Seitengruppen vernetzt, die unter hohen Belichtungs-dosen Azoverbindungen als Dimerisierungsprodukte bilden. Die photoinitierte Vernetzung der Polymere wurde durch den Anstieg des Gelanteils sowie der Glasübergangstemperatur bestätigt. Negative Photoresists wurden hergestellt, die sich durch eine gute Auflösung auszeichneten.

ABSTRACT

In this thesis photo-responsive epoxy based resins were prepared by exploiting the versatile chemistry of ortho-nitrobenzyl ester (*o*-NBE) groups which undergo spatially controlled bond formation and bond cleavage in response to UV irradiation.

In a first approach, a bi-functional epoxy monomer with *o*-NBE links was photocured by a cationically induced ring opening reaction. Photoinitiation was carried out by direct photolysis of *N*-hydroxynaphthalimide triflate upon deep UV exposure. The crosslinking and cleavage kinetics of the photocleavable epoxy based networks were determined by FT-IR spectroscopy. Along with FT-IR experiments, the cleavage of the ether network was confirmed by sol-gel analysis revealing a decrease of the gel fraction upon prolonged UV exposure. The decrease in gel fraction correlated well with the decrease in glass transition temperature evidencing the controlled network degradation. The formation of soluble species was then used for the preparation of positive tone photo resists. Patterns with a resolution of 4 μm were produced by photolithographic processes.

However, if the exposure dose exceeded 20 J/cm^2 a regeneration of covalent links was observed leading to an increase in gel fraction. This UV induced formation of covalent links was used in a second approach for the design of photocurable epoxy based polymers. Polyether with pendant ortho-nitrobenzyl alcohol groups were prepared by thermally curing the photolabile bi-functional epoxy monomer in the presence of an anhydride hardener and a photobase generator. The ester of the *o*-NBE binding motif was hydrolyzed by the photobase generator yielding non crosslinked functional polymers which were examined by size exclusion chromatography. The polymers were then photochemically crosslinked across the *o*-NB alcohol groups which were forming azo compounds as photo dimerization products at high exposure doses. The photo-induced formation of polymer networks was confirmed by an increase in gel fraction and an increase of glass transition temperature. Negative toned polymer patterns were prepared which comprised of a good resolution.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	THEORIE.....	2
2.1	Ringöffnung von Epoxiden	2
2.1.1	Thermische Ringöffnung von Epoxiden mit Aminen oder Anhydriden.....	4
2.1.2	Photochemische Ringöffnung von Epoxiden.....	6
2.1.2.1	Photochemische kationische Ringöffnung von Epoxiden mittels Photosäuregeneratoren	6
2.1.2.2	Photochemische thermische Ringöffnung von Epoxiden mittels Photobasengeneratoren	8
2.2	Photochemie von ortho-Nitrobenzylestern	8
2.3	Photochemische Reaktionen in der Photoresisttechnologie	10
2.3.1	Photosäuregenerator.....	12
2.3.2	Photobasengenerator	14
3	EXPERIMENTELLES	15
3.1	Materialien	15
3.2	Geräte	16
3.3	Untersuchung der photochemischen Eigenschaften des Epoxidmonomers.....	17
3.3.1	UV-Vis Messung zur Untersuchung der Spaltungsreaktion	18
3.3.2	HPLC Messung zur Untersuchung der Spaltungseffizienz	18
3.4	UV induzierte kationische Härtung von Epoxiden und Spaltung des Monomers	20
3.4.1	Komponenten und Zusammensetzungen der Formulierungen.....	20
3.4.2	Herstellung der Proben durch UV induzierte kationische Härtung der Epoxide	22
3.4.3	Photochemisch induzierte Degradation des Ethernetzwerkes.....	23
3.4.4	Sol-Gel Messungen zur Ermittlung der Löslichkeitseigenschaften des Ethernetzwerkes	23
3.4.5	Herstellung des Positivresists.....	24
3.4.6	DSC Messungen zur Analyse der thermischen Eigenschaften.....	25
3.5	Thermisch induzierte Härtung des Epoxid-Anhydrid basierten Systems	26
3.5.1	Komponenten und Zusammensetzungen der Formulierungen.....	26
3.5.2	Probenherstellung durch thermische Härtung des Epoxid-Anhydrid basierten Systems	28
3.5.3	UV induzierte Spaltung der o-NBE Bindung.....	28
3.5.4	Sol-Gel Messungen zur Ermittlung des Netzwerkaufbaus über Photodimerisierungsreaktionen	29
3.5.5	Herstellung eines Negativresists	29
3.5.6	Gelpermeationsmessung zur Ermittlung der Molmasse des gebildeten Polymers.....	30
3.5.7	DSC Messungen zur Analyse der thermischen Eigenschaften.....	31
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	32
4.1	Untersuchung der photochemischen Eigenschaften des Monomers.....	32
4.2	Kationisch UV-gehärtetes Epoxidharz.....	34
4.2.1	Konzeption.....	34
4.2.2	Kationische Härtung des Epoxidharzes und daraus resultierende Bildung eines Ethernetzwerkes.....	35

4.2.3	Photochemische Degradation des Ethernetzwerkes	39
4.2.4	Nachweis der Photospaltung mittels Sol-Gel Messungen	41
4.2.5	Nachweis der photochemischen Degradation des Epoxidnetzwerkes durch Herstellung eines Positivresists	43
4.2.6	Untersuchung der Auswirkung der photochemische Degradation des Epoxidnetzwerkes auf die thermischen Eigenschaften	44
4.3	Thermisch gehärtetes Epoxid-Anhydrid System	45
4.3.1	Konzeption.....	45
4.3.2	Herstellung von funktionellen Polymeren durch die thermische Härtung eines Epoxid-Anhydrid-basierten Systems.....	46
4.3.3	Photoisomerisierung von funktionellen Polymeren mit o-Nitrobenzylalkoholgruppen	49
4.3.4	Photochemische Vernetzung des Polymers durch Regeneration von kovalenten Bindungen	52
4.3.5	Herstellung eines Negativresists durch die photochemische Vernetzung von funktionellen Polymeren	54
4.3.6	Untersuchung der Auswirkung der photochemische Vernetzung der funktionellen Polymere	54
5	ZUSAMMENFASSUNG	56
	Literaturverzeichnis	58
	Abbildungsverzeichnis.....	62
	Tabellenverzeichnis	65
	Abkürzungsverzeichnis.....	66

1 EINLEITUNG

Eine neue Klasse von Polymeren sind die intelligenten Polymere (englisch: smart polymers). Diese Substanzen reagieren auf Stimuli aus ihrer Umgebung wie Änderungen von pH-Wert oder Temperatur, Einwirkung von mechanischen Kräften, die Anwesenheit von anderen Molekülen oder die Bestrahlung mit Licht. Durch diese äußeren Einwirkungen verändern sich physikalische und/oder chemische Eigenschaften dieser Materialien grundlegend. Anwendung finden sie vor allem im Bereich der Biologie und Medizin wie etwa als Biosensoren oder bei der Arzneistoffabgabe. Sie können allerdings auch als Beschichtungen, Textilien oder in der Mikroelektromechanik verwendet werden. [1, 2]

Photosensitive Epoxidharze, die auf UV Licht als externen Stimulus reagieren, sind unter anderem für die Herstellung von Resists in der Mikroelektronik von großer Bedeutung. [3] Epoxidharze zeichnen sich durch ihre chemische Beständigkeit und ihre guten mechanischen Eigenschaften aus. Jedoch haben sie auch einen entscheidenden Nachteil: ihre Rezyklierbarkeit gestaltet sich äußerst schwierig, wodurch die Wiedergewinnung von in Chips enthaltenen, wertvollen Stoffen unmöglich wird. Um dieses Problem zu lösen wurden bereits Studien durchgeführt, bei denen Lösungsmittel zum Einsatz kamen. Es spricht nichts dagegen, die Degradation von Epoxidharzen durch Bestrahlung zu erreichen, wie es schon bei anderen Polymeren durchgeführt wird. [4, 5]

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche photoreaktive Epoxidsysteme untersucht, welche sich zur Herstellung von Resists und zur Degradation mittels UV Licht eignen. Das verwendete Monomer in beiden Systemen war ein ortho-Nitrobenzylesterderivat mit zwei Epoxidendgruppen. Die Härtung der Epoxide erfolgte in einem der Systeme kationisch in Anwesenheit eines aktiven Photosäuregenerators, und im anderen System thermisch unter Verwendung von Anhydriden und Aminen. Beide Systeme wurden UV Licht ausgesetzt. Infolgedessen konnten mit dem ersten System durch Photospaltung der photolabilen Estergruppe des ortho-Nitrobenzylesterderivats positive Resistmaterialien hergestellt werden. Die Möglichkeit der orts aufgelösten Degradation des Epoxidharzes durch Bestrahlung mit UV konnte in diesem Fall nachgewiesen werden. Beim zweiten System erfolgte die Spaltung der Estergruppe des ortho-Nitrobenzylesterderivats in Anwesenheit eines Photobasengenerators. Photoreaktive Polymere wurden erhalten, die durch UV Belichtung vernetzen und die Herstellung eines Negativresists ermöglichen.

In der vorliegenden Arbeit werden das vielfältige Design und die Anwendbarkeit von photo-schaltbaren Epoxidharzen aufgezeigt.

2 THEORIE

2.1 Ringöffnung von Epoxiden

Epoxidharze repräsentieren einen wichtigen Bereich der Kunstharze. Sie werden unter anderem in Beschichtungen, Laminaten und Adhäsiven eingesetzt. Sie zeichnen sich durch ihre chemische Beständigkeit, ihr elektrisches Isolationsverhalten, ihre guten Haftungs- und mechanischen Eigenschaften, und die Möglichkeit auf unterschiedlichste Arten vernetzt zu werden, aus. Epoxide können entweder homopolymerisiert werden oder mit Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen reagieren wie beispielsweise Aminen, Säuren oder Phenolen. Durch die daraus resultierenden Vernetzungsstellen erhalten sie ihre charakteristische Stabilität und chemische Beständigkeit. [6, 7]

In Abbildung 1 ist die Reaktion von Epoxiden mit Carbonsäuren ohne die Anwesenheit eines Katalysator dargestellt. Bei dieser Reaktion werden zwei verschiedene Ester gebildet (1): Einer der primären und einer der sekundären Hydroxylgruppe. Diese Ester können wie in (2) gezeigt mit anderen Epoxiden zu Ethern weiterreagieren, solange noch Epoxide für diese Reaktion zur Verfügung stehen. Ester können ebenfalls gebildet werden, wenn die in (1) entstandenen Ester mit Carboxylgruppen reagieren (3). Das dabei abgespaltete Wasser kann an Epoxidgruppen addieren (4). Die Bildung von Etherverbindungen wird durch saure Katalyse gefördert. [6]

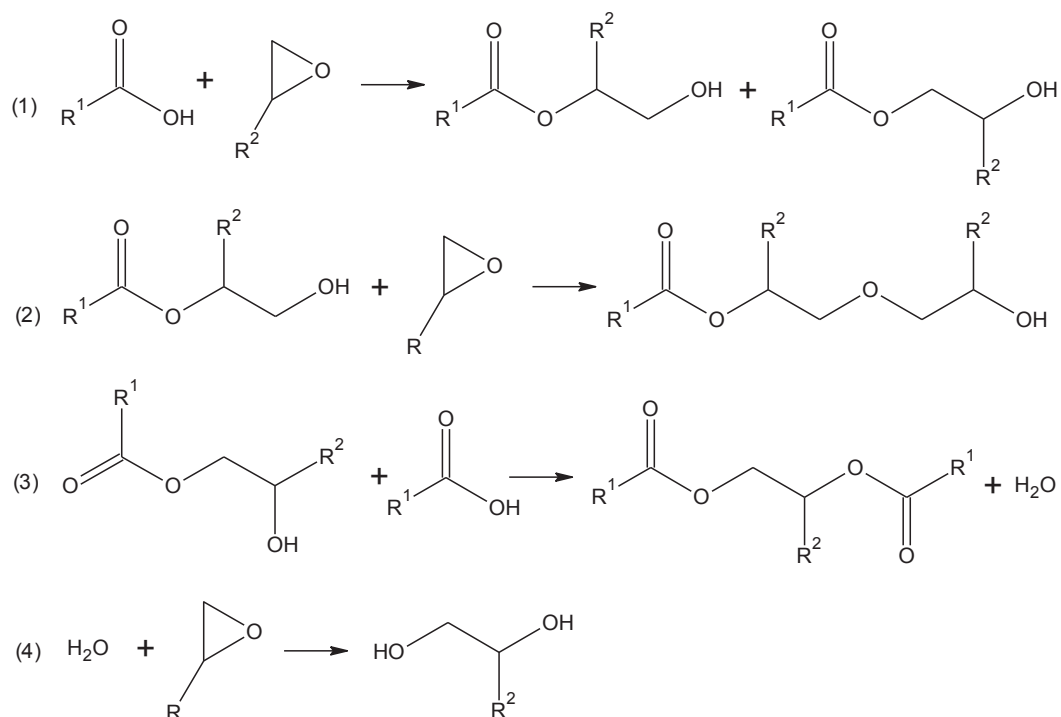


Abbildung 1: Reaktion eines Epoxids mit einer Carbonsäure. [6]

Es gibt viele Möglichkeiten, die Ringöffnung von Epoxiden, oder Oxiranen - wie sie auch genannt werden - zu unterstützen. Dies kann durch Katalyse mit Säuren oder Basen geschehen, oder auch durch den Einsatz von Aminen oder Metallkomplexen. [6]

Die verschiedenen Mechanismen, die bei der sauren und basischen Katalyse der Ringöffnung von Oxiranen ablaufen, sind in Abbildung 2 dargestellt. Der pH-Wert des Katalysators hat dabei Auswirkung auf das Produkt: im sauren Milieu wird das höher substituierte Kohlenstoffatom angegriffen, unter basischen Bedingungen das niedrig substituierte. [8]

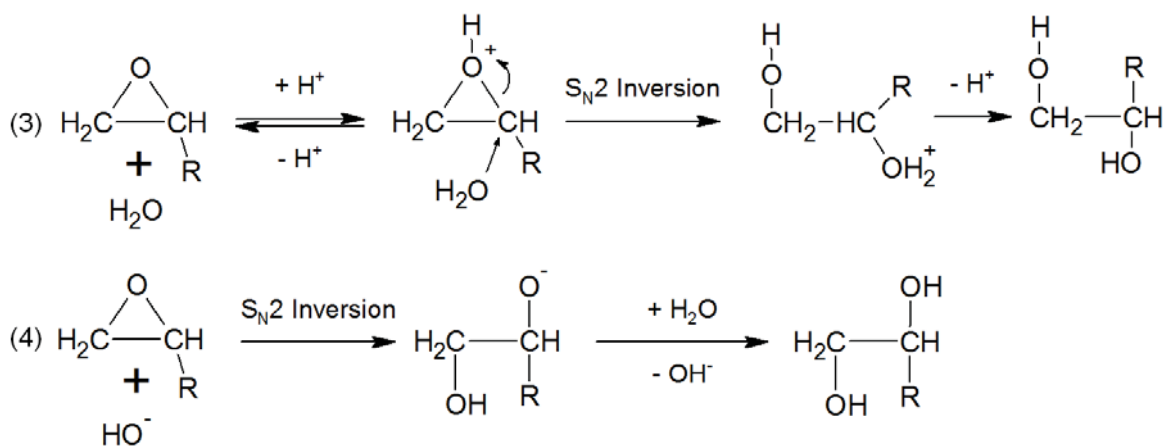


Abbildung 2: Saure (3) und basische (4) Katalyse der Epoxidringöffnung. [8]

Auf die Katalyse der Ringöffnung des Epoxids mit einem Amin wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

2.1.1 Thermische Ringöffnung von Epoxiden mit Aminen oder Anhydriden

Einer der Härtingsmechanismen der Epoxidharzformulierungen in dieser Arbeit beruht auf der Amin-katalysierten Reaktion eines Epoxids mit einem Anhydrid. Die meisten dieser Formulierungen benötigten für die Härtung erhöhte Temperaturen. [9]

Die Reaktion eines Epoxids mit einem Anhydrid ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. [10] Dabei kommt es gleichermaßen zu einer Öffnung des Anhydrids wie des Epoxids.

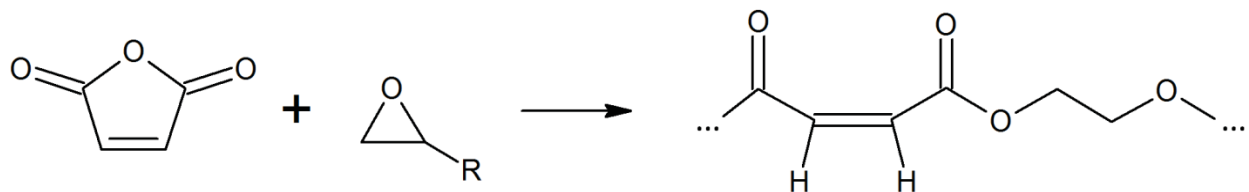


Abbildung 3: Reaktion eines Epoxids mit einem Anhydrid. [10]

Diese Reaktion kann auf die unterschiedlichsten Arten begünstigt werden. Eine Möglichkeit bietet die Katalyse durch Säuren oder Basen. [6, 11] Eine andere Option ist die Verwendung von Beschleunigern wie tertiären Aminen, Lewis Säuren, organischen Metallverbindungen, organischen Metallsalzen, Imidazolen oder Borsäureestern. [7, 9] Auch die Anwesenheit von Wasser, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen hat einen beschleunigenden Effekt auf die Reaktion (Abbildung 4). Vorhandene Hydroxylgruppen bilden mit dem Anhydrid Ester (5), während deren Carboxylgruppen wiederum die Ringöffnung von Epoxiden vorantreiben (6). [6]

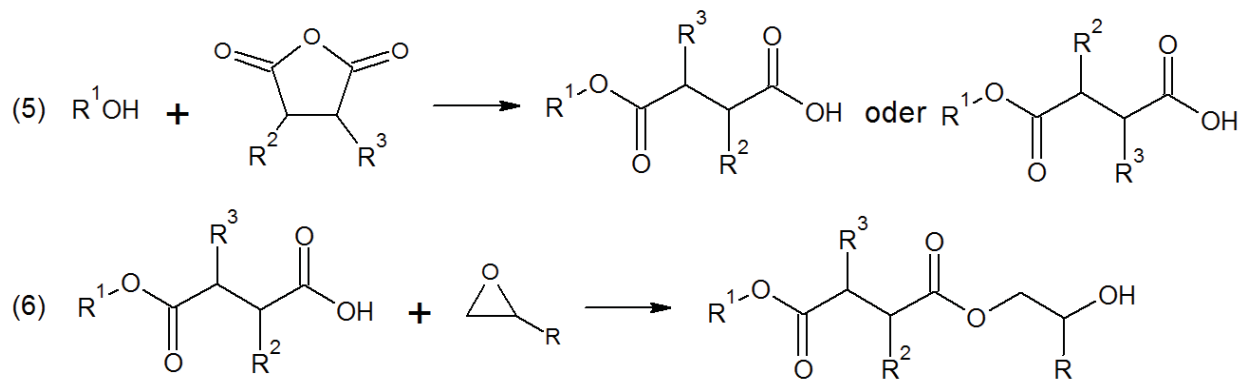


Abbildung 4: Nicht katalysierte Reaktion eines Anhydrids mit einem Epoxid. [6]

Die Ringöffnung von Epoxiden unter dem Einfluss von Aminen wird Aminolyse genannt. In der Regel setzt sie eine strikte Einhaltung der Stöchiometrie und hohe Reaktionstemperaturen voraus, wobei auch erfolgreich durchgeführte Experimente bei Raumtemperatur bekannt sind. Bei der Aminolyse kommt es über einen SN_2 -Mechanismus zur Bildung eines β -Aminoalkohols (Abbildung 5). [12–15]

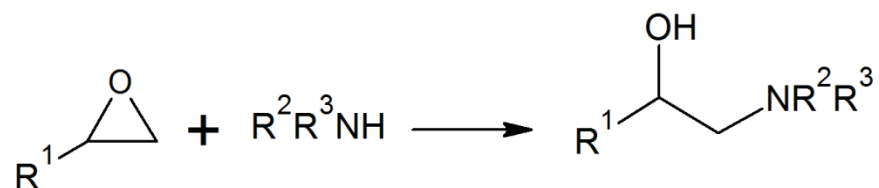


Abbildung 5: Reaktion eines Epoxids mit einem Amin. [12]

Andere Quellen beschreiben bei tertiären Aminen die Bildung von quartären Ammoniumgruppen und eine Bildung eines Salzes mit Carboxylgruppen (Abbildung 6). Der Einsatz von tertiären Aminen führt zu langsamen Polymerisationsraten in Kombination mit einer langen Inhibitionszeit. [16] Aus diesem Grund werden tertiäre Amine bei der Härtung von Epoxiden als Beschleuniger von Anhydriden oder Polyamin- und Polyamid-Härtern eingesetzt, wie es auch in dieser Arbeit der Fall war. [7]

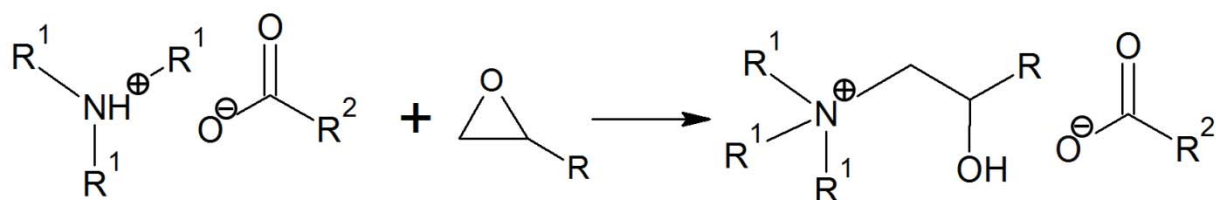


Abbildung 6: Reaktion eines Epoxids mit einem tertiären Amin. [6]

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Art des Epoxids und dem nukleophilen Charakter des Amins. [12] Reaktionen von Epoxiden mit aliphatischen Aminen führen normalerweise zu einer hohen Ausbeute und Regioselektivität und können bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Allerdings wird bei der Reaktion eine große Reaktionsenthalpie generiert. Die resultierenden Netzwerke zeichnen sich aber durch chemische Beständigkeit gegen Laugen und Wasser aus. [7, 12]

Die Reaktionen von aromatischen Aminen mit Alkylepoxiden läuft (mit Ausnahmen) träge ab und führt zu geringen Ausbeuten. Durch die sterische Hinderung des aromatischen Ringes laufen diese Reaktionen bei Raumtemperatur äußerst langsam bis überhaupt nicht ab. Auch diese Harze zeichnen sich durch ihre chemische Beständigkeit aus, können aber zusätzlich gute elektrische und mechanische Eigenschaften aufweisen. [7, 12]

Die Reaktion von Aminen und Epoxiden kann durch erhöhte Temperaturen und zusätzliche Katalysatoren beschleunigt werden. [12, 14, 17]

2.1.2 Photochemische Ringöffnung von Epoxiden

Es besteht die Möglichkeit, die Ringöffnung von Epoxiden photochemisch zu induzieren. Dazu kommen sogenannte Photosäuregeneratoren oder Photobasengeneratoren zum Einsatz.

2.1.2.1 Photochemische kationische Ringöffnung von Epoxiden mittels Photosäuregeneratoren

Bei der photochemisch induzierten, kationischen Ringöffnung von Oxiranen werden Photosäuregeneratoren verwendet. Diese Substanzen bilden bei Bestrahlung Säuren, welche kationische Reaktionen initiieren können. [18, 19] In der Regel wird zwischen zwei Arten von Photosäuregeneratoren unterschieden, den ionischen und den nicht-ionischen. In diesem Kapitel soll vor allem auf die ionischen eingegangen werden, da diese aus einigen Studien für die Epoxidringöffnung bekannt sind. [3, 20, 21] Die Substanzklasse der Photosäuregeneratoren im allgemeinen und deren nicht-ionische Vertreter werden in Kapitel 2.3.1 näher diskutiert.

Als ionische Photoinitiatoren werden vor allem photoempfindliche Onium-Salze wie beispielsweise Diaryliodonium-Salze eingesetzt. Diese Substanzen sind stabil, werden aber durch Absorption von UV Licht oder bei Einsatz von Photosensitizeren oder Farbstoffen auch durch Aufnahme von sichtbarem Licht zur irreversiblen Spaltung angeregt. [20, 22-24] Diaryliodonium-Salze werden aufgrund ihrer einfachen Synthese und ihrer

Stabilität oft in industriellen Anwendungen eingesetzt. [22] Des weiteren zeichnen sie sich durch eine hohe Spaltungseffizienz aus, die von der niedrigen Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Ion-Bindung und der hohen Reaktivität ihrer Spaltprodukte stammt. [24] Im Folgenden wird der Mechanismus ionischer Photosäuregeneratoren speziell am Beispiel dieser Gruppe näher erläutert.

Bei der Belichtung von Diaryliodonium-Salzen kommt zu einem frei-radikalischen Zerfall (Abbildung 7). Durch die Absorption von Photonen wird das Salz in einen angeregten Singlet-Zustand angeregt (7). Diese reaktive Substanz bildet dann durch die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Iod-Bindung ein Radikal und ein Radikalkation (8). Dieses Radikalkation abstrahiert in weiterer Folge beispielsweise durch das Lösungsmittel ein Proton und bildet die dazu gehörige Brønsted Säure und ein Aryliodid (9). Die gebildete Brønsted Säure protoniert in weiterer Folge den Sauerstoff des Oxiran. Durch das somit gebildete Kation kann die Reaktion (bspw. ringöffnende Polymerisation von Epoxiden) weiterlaufen bis keine Monomere mehr zur Verfügung stehen. (10+11) [22–25]

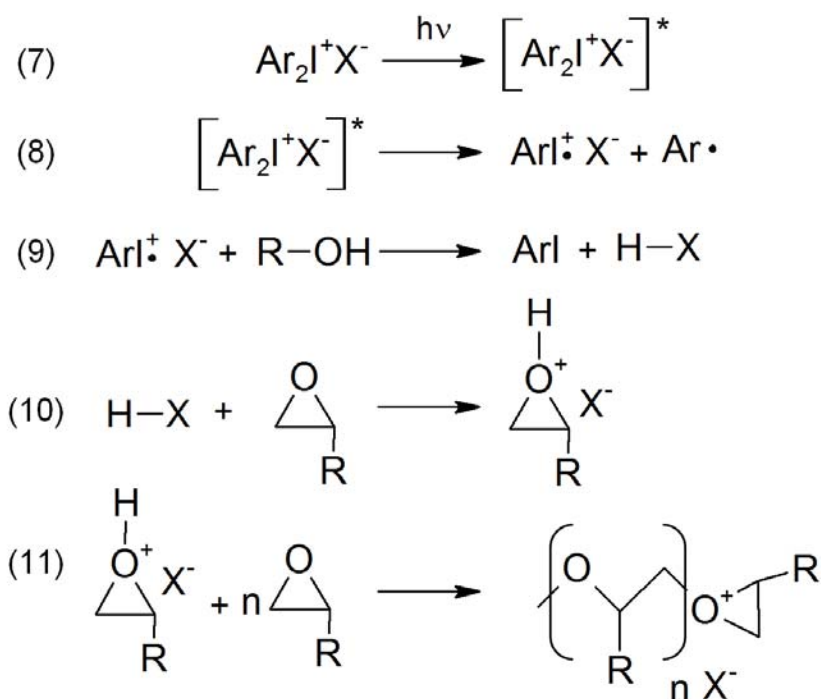


Abbildung 7: Photolyse von Diaryliodonium-Salzen und anschließende Ringöffnung von Epoxiden. [3, 22, 23, 25]

Die Reaktionsrate kann durch eine Erhöhung der Temperatur und der Belichtungsintensität beschleunigt werden. Aufgrund des kationischen Charakters kann diese Reaktion unter Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt werden. Nachteilig jedoch ist die geringe Löslichkeit der Diaryliodonium Salze in unpolaren Substanzen aufgrund ihres

ionischen Charakters. Deswegen müssen polare Lösemittel verwendet werden, um eine homogene Polymerisation zu gewährleisten. Des Weiteren beeinflusst die Wahl des Lösungsmittels auch die Ausbeute der Reaktion. Ein weiterer Nachteil von Diaryliodonium-Salzen ist ihre Toxizität, wodurch die Anwendung der von ihnen gebildeten Epoxidharze als Beschichtungsmaterial beschränkt wird. [3, 20, 23–25] Zuletzt sei angemerkt, dass die gebildeten Radikale und Kation-Radikale unerwünschte Nebenreaktionen auslösen können. [18]

2.1.2.2 Photochemische thermische Ringöffnung von Epoxiden mittels Photobasengeneratoren

Bei der Belichtung von Photobasengeneratoren wie zum Beispiel Oxim-Estern kommt es zur Bildung von basischen Verbindungen wie Aminen. Diese Amine können, wie bereits in 2.1.1 erläutert, Epoxide thermisch zur Ringöffnung anregen. Der große Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass das Amin erst gebildet wird, wenn der Photobasengenerator durch Absorption von Licht aktiviert wird. Dadurch kann der Beginn der Härtingsreaktion kontrolliert werden. [15, 20, 26]

Es sei jedoch erwähnt, dass in der vorliegenden Arbeit die Auslösung des Photobasengenerators nicht die Polymerisation der Epoxide zum Hintergrund hat. Die hier verwendeten Photobasengeneratoren werden erst nach einer thermischen Härtung der Epoxidsysteme aktiviert.

Photobasengeneratoren werden in Kapitel 2.3.2 näher beschrieben.

2.2 Photochemie von ortho-Nitrobenzylestern

Voraussetzung für photochemische Reaktionen ist, dass ein Molekül photoreaktive Gruppen, auch Chromophore genannt, aufweist, die in einem Wellenlängenbereich Licht absorbieren, in dem das Restmolekül photostabil ist. Durch den Einsatz von Licht können empfindliche Moleküle bei Raumtemperatur gespalten werden, ohne dass die Anwendung von starken Basen oder Säuren nötig ist. [27–31]

Die photoempfindlichen Gruppen selbst sind oftmals stabil gegenüber einer Vielfalt von Chemikalien und sauren sowie basischen Milieus. Ein Beispiel solcher Verbindungen sind *o*-Nitrobenzylalkoholderivate. Sie sind einfach herstellbar, löslich in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln, nichtionisch und beinhalten keine toxischen Elemente wie Antimon oder Arsen. Ihr Absorptionsbereich bis ungefähr 310 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 250 nm macht sie ideal für Anwendungen im unteren

UV-Bereich. [29, 30, 32, 33] Um eine gute Spalteffizienz der Esterbindung zu erreichen, werden vor allem Verbindungen verwendet, bei denen die Nitrobenzylgruppe α -substituiert ist. [29, 30, 34]

Die Anwendungsgebiete von ortho-Nitrobenzylestern sind zahlreich: Von der Synthese von Nukleotiden, Peptiden und Kohlenhydraten, über optische Kommunikations- und Datenspeicheranwendungen bis hin zur Photoresistsherstellung für die Elektronikindustrie, um nur einige zu nennen. [3, 29–33, 35–37] Ihr Einsatz in biologischen Anwendungen kann sich jedoch als problematisch erweisen, da die durch UV-Einstrahlung gebildeten Nitrosobenzaldehyde zu unerwünschten und gesundheitsschädlichen Folgereaktionen führen können. [36] Weiter sind sie thermisch nicht unbegrenzt beständig, was ihre Einsatzfähigkeit im Bereich der Lithographie beschränkt. [33]

In Abbildung 8 ist der Mechanismus der Photoisomerisierung von *o*-Nitrobenzylalkoholderivaten gezeigt. Es handelt sich dabei um radikalische Zwischenstufen, welche zur Spaltung des Moleküls führen. Durch UV Belichtung kommt es zu einem $n-\pi$ Übergang. Es folgt der Übergang vom angeregten Singlet Zustand zum Triplet Zustand. Dadurch erfolgt eine Umlagerung gemäß der Norrish Typ II Reaktion: das Wasserstoffatom in γ -Position wird durch ein Sauerstoffatom der Nitro-Gruppe abstrahiert und bildet ein biradikalisches Aci-Nitro Tautomer. Daraus bildet sich ein resonanzstabilisierter Fünfring, welcher sich rasch weiter umwandelt und zur Bildung einer Carbonsäure und eines Nitrosobenzaldehyds führt. [28–33, 35–40]

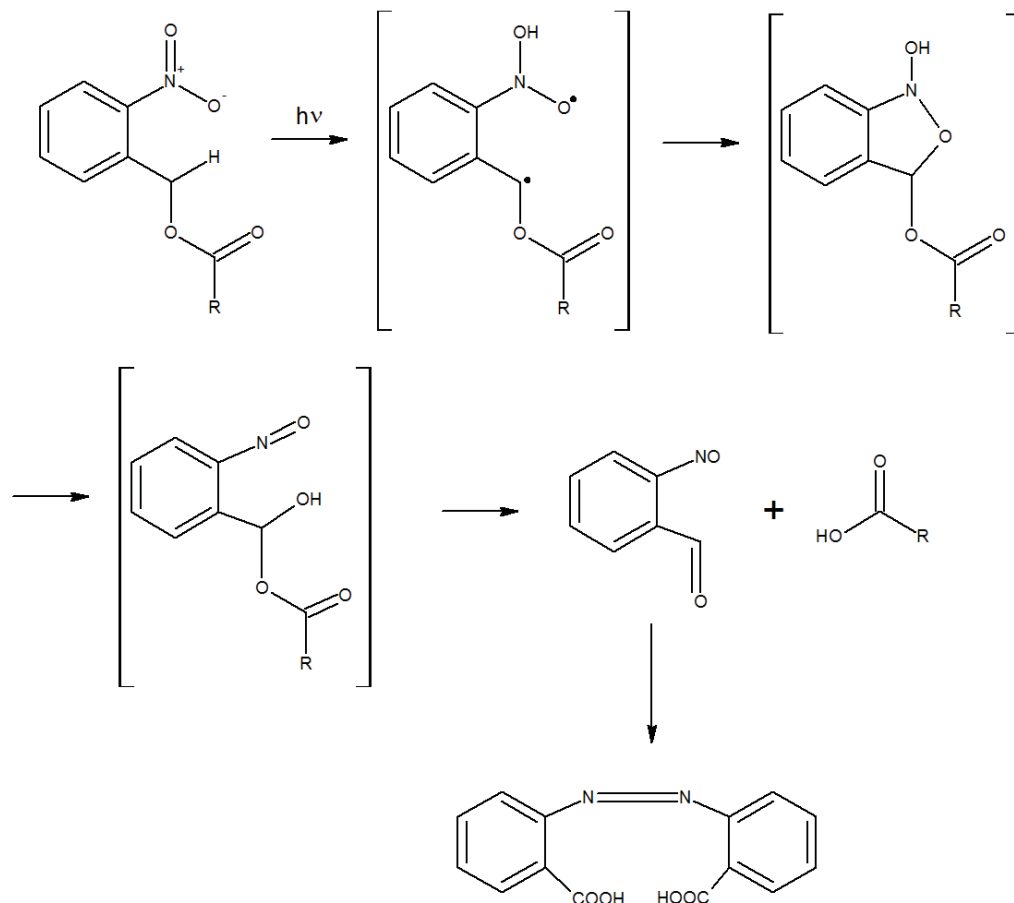


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Photoreaktion von Nitrobenzylestern. [29]

Durch die Bildung dieses Nitrosobenzaldehydes kommt es zu einer starken Absorptionzunahme bei 234 nm und im Bereich von 280-350 nm. [36, 41] Nitrosobenzaldehyde sind instabile Verbindungen. Dementsprechend durchlaufen sie bei höheren UV Belichtungs Dosen eine Nebenreaktion, welche durch saure Bedingungen katalysiert werden kann. Es kommt zu einer Reaktion von zwei Nitrosobenzaldehyden unter Bildung von Azobenzol-Derivaten. Diese Nebenprodukte führen zu einer gelblich-bräunlichen Verfärbung und wirken wie ein interer Filter. Sie absorbieren Licht und hemmen damit den Ablauf weiterer Photoreaktionen wie UV induzierte Spaltungen oder Vernetzungen. [27–31, 35, 36]

2.3 Photochemische Reaktionen in der Photoresisttechnologie

Photochemischen Reaktionen gelang der Durchbruch vor allem in der Mikroelektronik. [18] Dort finden sie in Photoresists Anwendung, die für die Herstellung von Chips von entscheidender Bedeutung sind. [42] Bei den integrierten Schaltkreisen der Chips handelt es sich um komplexe, dreidimensionale Strukturen, welche aus unterschiedlichen

Schichten (leitfähige Stoffe, Dielektrika und Halbleiter) auf hochreinen Substraten aus Halbleitern (wie z.B. Silizium) aufgebaut sind. [3]

Diese Strukturen können mittels verschiedenster Lithographie-Techniken hergestellt werden. In den letzten 30 Jahren hat sich besonders die Photolithographie bewährt und weiterentwickelt. [3, 42, 43] Dabei werden die Strukturen durch die Bestrahlung eines photosensitiven Polymerfilmes mit UV Licht und Verwendung einer Quarz-Chrom Maske erzeugt. Infolge der Belichtung kommt es durch die Aktivierung von Photoinitiatoren in der Polymerformulierung oder durch den photoreaktiven Charakter des Polymers selbst zu chemischen Reaktionen, welche die Eigenschaften des Polymers grundlegend verändern. Anschließend wird der Film entwickelt, das heißt, er wird einem lösenden Medium ausgesetzt. Werden die exponierten Bereiche des Films durch die Bestrahlung unlöslich, so bleiben sie nach der Entwicklung erhalten und man spricht von einem Negativresist. Werden die belichteten Bereiche des Films jedoch löslich, so werden sie bei der Entwicklung entfernt und man erhält einen Positivresist (Abbildung 9). [3, 18, 20, 40, 42, 43]

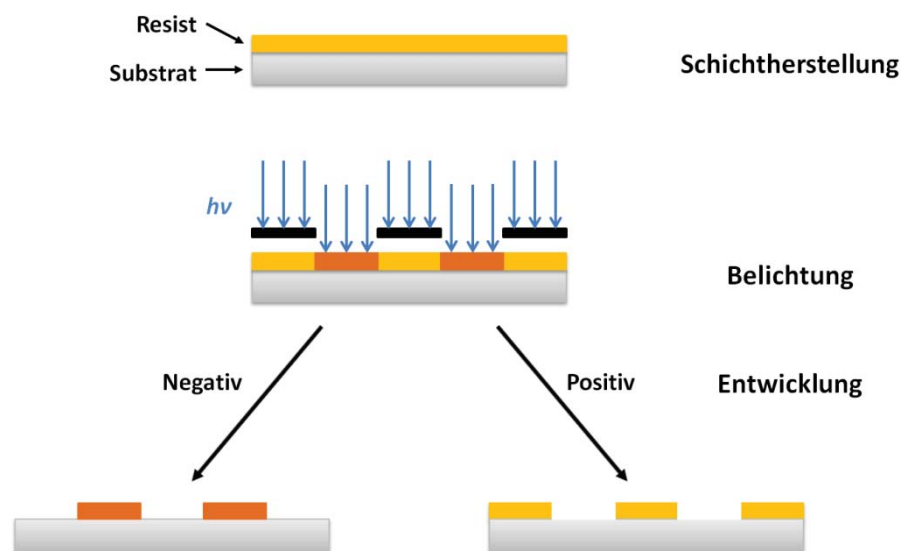


Abbildung 9: Herstellung von Negativ- und Positivresists. [3, 40]

Die Chips und ihre Schaltkreiselemente werden immer kleiner, und die an sie gestellten Ansprüche immer komplexer. [42] Dementsprechend ist eine klare Ausarbeitung der Strukturen mit Strukturgrößen unter einem Mikrometer essentiell. [3] Im Fall der Photolithographie kann dies unter anderem durch die Reduktion der Wellenlänge erreicht werden. Nach Abbe (Gleichung 1) führt eine Verringerung der verwendeten Wellenlänge zu einer besseren Auflösung. [43]

$$R = k_1 * \frac{\lambda}{NA}$$

Gleichung 1: Auflösungslimit nach Abbe; Konstante k_1 , Wellenlänge λ , Numerische Apertur NA [43]

Daraus entwickelte sich eine Tendenz Richtung Deep-UV-Photolithographie, welche Polymerformulierungen in Kombination mit Photosäure-/Photobasengeneratoren oder chemisch verstärkte Photolacke erfordert, die Licht niedrigerer Wellenlängen absorbieren. [3, 42, 43]

2.3.1 Photosäuregenerator

Photosäuregeneratoren sind Substanzen, die sich bei Belichtung in Radikale aufspalten, welche durch darauffolgende Reaktionen miteinander oder mit anderen vorhanden Molekülen wie Verunreinigungen oder einem Lösungsmittel starke Säuren bilden. Diese Säuren wiederum können kationisch ablaufende Reaktionen starten. Somit können durch die Bestrahlung von Photosäuregeneratoren kationische Polymerisationen von Epoxiden oder Monomeren wie Vinylethern, Vernetzungs- und Abbaureaktionen von Polymeren oder Modifikationen von Polymeroberflächen ausgelöst werden. Diese Mechanismen macht man sich vor allem bei der Herstellung von Photoresists und der UV Härtung von Beschichtungen zu Nutze. [3, 15, 19, 20]

Photosäuregeneratoren kann man in zwei Gruppen einteilen: ionische und nicht-ionische. Die prominentesten Beispiele dieser zwei Arten, ihre Eigenschaften und Anwendungsgebiete sind in Tabelle 1 angeführt. [18–20, 22, 23, 25]

Tabelle 1: Übersicht Photosäuregeneratoren [20]

Typ	Generierte Säure	Löslichkeit in organischen LM	Thermische Stabilität	Anwendung
<i>Ionisch</i>				
Diaryldiazonium Salz	Lewis	Gut	Schlecht	Photoinitiator (latenter UV Härter)
Diaryliodonium Salz	Brønsted	Schlecht	Gut	Katalysator für Polymerreaktionen
Triarylsulfonium Salz	Brønsted	Schlecht	Gut	(Photoresist)
<i>Nicht-ionisch</i>				
2-Nitrobenzylester der Sulfonsäure	Sulfonsäure	Gut	Abhängig von der Struktur	Katalysator für Polymerreaktionen (Photoresist)
Iminosulfonat				
N-Sulfoxyimide				
Aromatische Sulfone				

2.3.2 Photobasengenerator

Als Photobasengeneratoren werden Substanzen bezeichnet, die durch Photolyse basische Verbindungen wie zum Beispiel Amine generieren. Das Gebiet der Photobasengeneratoren ist noch nicht so gut erforscht wie das der Photosäuregeneratoren, aber sie gewinnen zunehmend an Bedeutung. Gleich wie Photosäuregeneratoren können sie durch ihre Photoaktivierung thermische Vernetzungs- und Härtingsreaktionen von beispielsweise Epoxiden oder die Degradation von Polymeren hervorrufen. Anders als Photosäuregeneratoren tun sie das jedoch nicht über eine Initiierung von anionischen Polymerisationsreaktionen, sondern es kommt zu einer basischen Katalyse. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass Verbindungen wie beispielsweise Ester, deren Spaltung durch Basen katalysiert werden kann, durch die Anwesenheit eines aktivierten Photobasengenerators zur Spaltung angeregt werden. [44] Allerdings liegen noch keine Studien vor, bei denen Photobasengeneratoren zur Degradation von Esterbindung eingesetzt werden.

Gleich wie Photosäuregeneratoren werden auch Photobasengeneratoren zur UV Härtung von Beschichtungen und zur Herstellung von Photoresists verwendet. [15, 20, 21, 26] Auch sie werden in ionische und nicht-ionische Verbindungen unterteilt; ihre häufigsten Vertreter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Übersicht Photobasengeneratoren [15]

Typ	Generierte Base	Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	Thermische Stabilität	Anwendung
<i>Ionisch</i>				
Cobaltamin-Komplexe	Ammonium-Alkylamin	Schlecht	Gut	Katalysator für Polymerreaktionen und Härtung (Photoresist und latenter UV Härter)
<i>Nicht-ionisch</i>				
Carbamate	Alkylamin	Gut	Abhängig von der Struktur	(Photoresist und latenter UV Härter)
O-Acyloxim	Aralkylamin			
Formanilid	Aromatisches Amin			

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Materialien

Die Materialien und Chemikalien, die in den Versuchen innerhalb dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Verwendete Materialien und Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit, Spezifikation
(2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen)bis(2-(oxiran-2-yl)acetat	Dr. Spreitz, AGLYCON	
Glycidyl-2- methylphenylether	Sigma Aldrich	Technical Grade, 90%
N-Hydroxynaphthalimid-triflat	Sigma Aldrich	Electronic Grade, $\geq 99\%$
Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid (<i>trans und cis</i>)	Sigma Aldrich	96%
N,N-Dimethylbenzylamin	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$
CGI1193	BASF	nicht kommerziell erhältlicher Photobasengenerator
Dichlormethan	VWR Chemicals	Stabilisiert mit 0,2% Ethanol
Tetrahydrofuran	Carl Roth GmbH	$\geq 99,5\%$
Acetonitril	Sigma Aldrich	HPLC Grade
Acetonitril	Sigma Aldrich	wasserfrei

3.2 Geräte

Die Geräte, die bei der Durchführung der Versuche verwendet wurden, sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4: Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller	Modell
Dynamisches Differenz-Kalorimeter	Mettler Toledo	DSC 1
Software		STARe Version 13.00
FT-IR Spektrometer	Bruker Optics	Vertex 70
Software		OPUS Version 7.0
Gelpermeationschromatographie-System	Polymer Laboratories, Varion Inc.	PL-GPC 50 Plus
Autosampler		PL-AS RT
Säule		SDV linear M
Vorsäule		PSS SDV
Software		Cirrus Multi Offline GPC/SEC Software, Version 3.2
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie Anlage	Thermo Scientific	DIONEX Ultimate 3000
Autosampler		WPS-3000
Pumpe		LPG-3400SD
Säulenofen		TCC-3000
UV-Vis Detektor		DAD-3000
Lichtintensitätsmessgerät	EIT	UV Power Puck II
Mikroskop	Olympus	BX51
Kamera		Color View IIIu
Software		Analysis work

UV Bandbelichtungsanlage	Fusion UV Systems	Light Hammer 6
Quecksilbermitteldruckdampfampe	Lumen Dynamics	Omnicure Series 1000, $\lambda = 250 - 450 \text{ nm}$
Quecksilberniederdruckdampfampe	Heraeus Noblelight	GPH212T5L, $\lambda = 254 \text{ nm}$
UV-Vis Spektrometer	Agilent Technologies	Cary 60

3.3 Untersuchung der photochemischen Eigenschaften des Epoxidmonomers

In allen Systemen dieser Arbeit kam dasselbe Monomer zur Anwendung: (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat). Dabei handelt es sich um das di-funktionelle Epoxid eines *o*-Nitrobenzylesterderivats, das in der vorliegenden Arbeit als EpoxyNBE abgekürzt wird.

Das Monomer wurde von der Firma AGLYCON im Rahmen einer Auftragssynthese hergestellt. Die Synthesereaktion ist in Abbildung 10 dargestellt. Dabei kam es zur Veresterung von (2-Nitro-1,4-phenylen)dimethanol mit 3-Butensäure und darauffolgend zur Epoxidierung der Doppelbindungen über die Prilezhaev Reaktion.

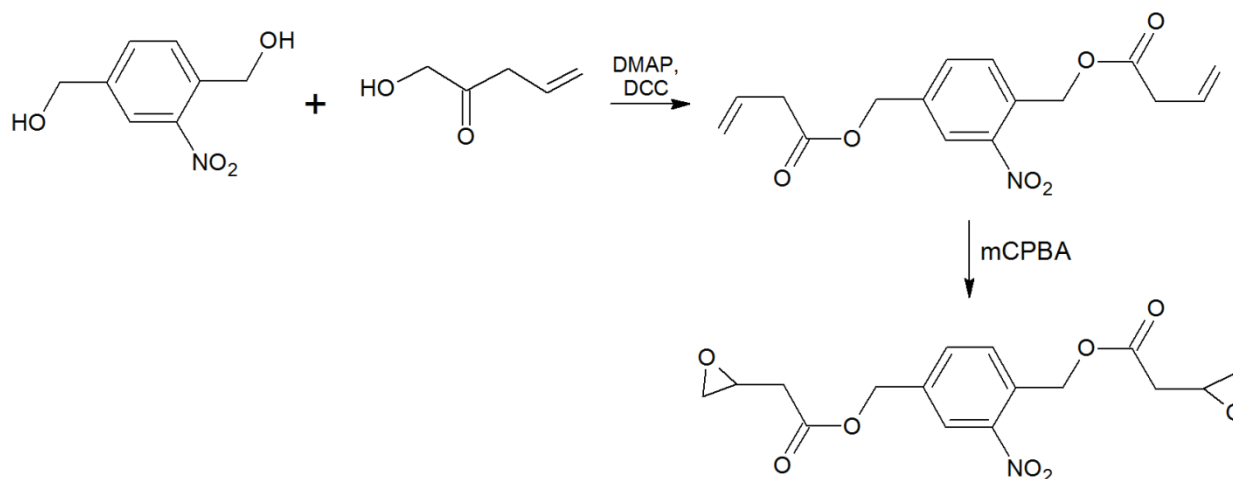


Abbildung 10: Synthese von (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) (EpoxyNBE). [45]

Die Spaltung des Monomers unter Belichtung im UV Bereich folgt nach der im Kapitel 2.2 beschriebenen Photoisomerisierungsreaktion. Wie in Abbildung 11 dargestellt kommt es

folglich zur Bildung eines Nitrosobenzaldehyds und der dazugehörigen Carbonsäure. [28-33, 35–38]

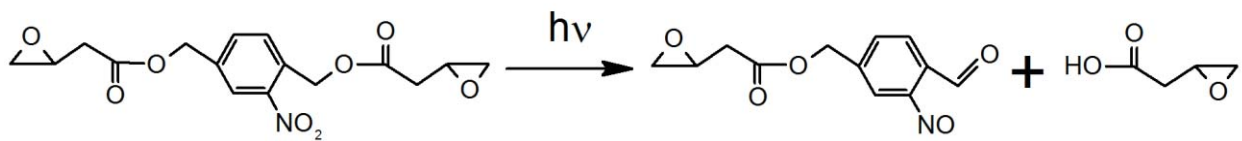


Abbildung 11: Aufspaltung des Monomers EpoxyNBE.

Werden diese Spaltprodukte einer höheren Belichtungs-dosis an UV-Licht ausgesetzt, kann eine Reaktion zwischen zwei Nitrosobenzaldehyden ablaufen (Abbildung 12). Dabei kommt es unter anderem zur Bildung von Azo-Verbindungen. [28–31, 35, 36]

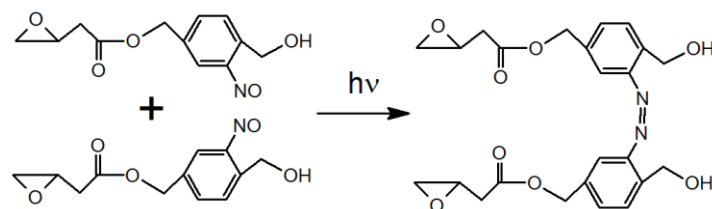


Abbildung 12: Reaktion zweier Nitrosobenzaldehyde und Bildung einer Azo-Verbindung.

Zur Untersuchung der Spaltungsreaktion und ihrer Spaltungseffizienz wurden UV-Vis Messungen und HPLC Messungen am Monomer durchgeführt.

3.3.1 UV-Vis Messung zur Untersuchung der Spaltungsreaktion

Es wurde eine Lösung von 5 mmol/L EpoxyNBE in wasserfreiem Acetonitril hergestellt. 3 mL der Lösung wurden in eine Quarzküvette überführt und schrittweise mit der Quecksilbermitteldruckdampf-lampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$; 226 mW/cm^2) belichtet. Nach jedem Belichtungsschritt wurde eine UV-Vis Messung im Bereich von 200 nm bis 800 nm vorgenommen.

3.3.2 HPLC Messung zur Untersuchung der Spaltungseffizienz

Für die Messungen wurde eine Lösung von 1 mg/mL EpoxyNBE in Acetonitril (HPLC Grade) hergestellt. 2,5 mL der Lösung wurden in eine Quarzküvette überführt und mit einer Quecksilbermitteldruckdampf-lampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$; 180 mW/cm^2) belichtet.

Die Säulenofentemperatur während der Messung wurde auf 50°C eingestellt und die Methode wurde mit einem Fluss von 0,5 mL/min und einem Einspitzvolumen von 1 µL durchgeführt. Die UV-Vis Detektoren waren bei den Wellenlängen 220 nm, 240 nm, 260 nm und 275 nm mit einer Bandweite von 4 nm positioniert, wobei das Signal des Detektors bei 260 nm zur Auswertung herangezogen wurde.

Das Flussprogramm während der Messung war wie folgt (Abbildung 13):

- 100% Wasser für 3 min
- 50% Acetonitril / 50% Wasser
- schrittweise zu 100% Wasser für 5 min
- 100% Acetonitril für 4 min (zur Entfernung löslicher organischer Nebenprodukte)
- 100% Wasser für 1 min

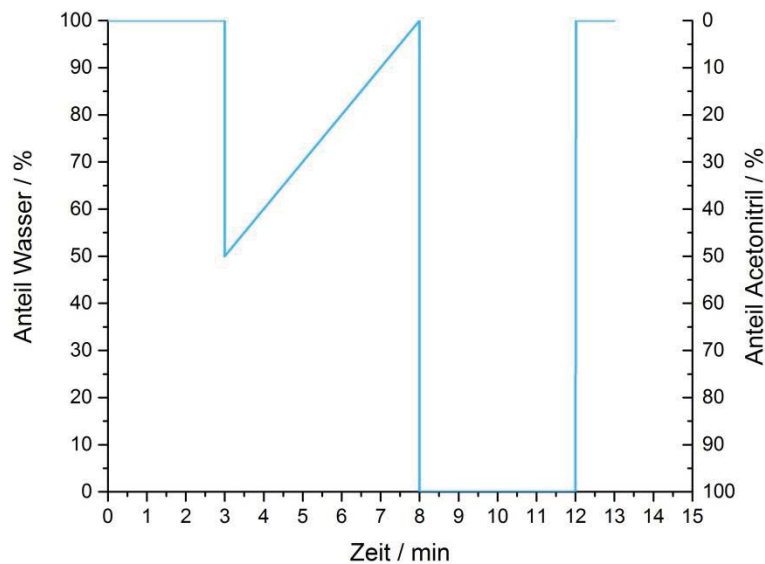


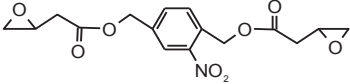
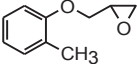
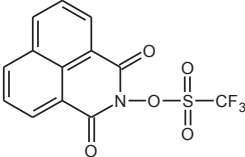
Abbildung 13: Flussprogramm der HPLC Messung.

3.4 UV induzierte kationische Härtung von Epoxiden und Spaltung des Monomers

3.4.1 Komponenten und Zusammensetzungen der Formulierungen

Tabelle 5 zeigt die Komponenten des kationisch UV-gehärteten Epoxidharzes.

Tabelle 5: Komponenten des UV induzierten kationisch gehärteten Epoxidharzes

Komponente	Strukturformel	Molmasse
		g mol ⁻¹
(2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen)bis(2-(oxiran-2-yl)acetat)	Monomer 1 Difunktionelles Epoxid 	351,3
EpoxyNBE		
Glycidyl-2-methylphenylether	Monomer 2 Monofunktionelles Epoxid GME 	164,2
NHNT		
<i>N</i> -Hydroxynaphthalimid triflat	Photosäuregenerator 	345,2

Es wurden vier verschiedene Formulierungen hergestellt, deren Zusammensetzungen Tabelle 6 zu entnehmen sind.

Tabelle 6: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharzformulierungen

Komponente	Epoxymonomere^a	PAG^a
	100	
Polyether-NBE_50-PAG_4	(50 mol%EpoxyNBE 50 mol%GME)	4
	100	
Polyether-NBE_50-PAG_6	(50 mol%EpoxyNBE 50 mol%GME)	6
	100	
Polyether-NBE_25-PAG_4	(25 mol%EpoxyNBE 75 mol%GME)	4
	100	
Polyether-NBE_25-PAG_6	(25 mol%EpoxyNBE 75 mol%GME)	6

^a in Gewichtsteilen bezogen auf die Gesamtmischung

Die Härtingsreaktion des Systems ist in Abbildung 14 dargestellt. Der Photosäuregenerator wurde mittels monochromatischem UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm angeregt um ausschließlich eine Bildung der Photoprodukte des Photosäuregenerators hervorzurufen. Die Ringöffnung der Epoxidgruppen der Monomere erfolgte kationisch über die gebildeten Sulfonsäuren. Die Härtung wurde anschließend im Dunkeln bei erhöhten Temperaturen bis zum vollständigen Umsatz der Monomere durchgeführt. Dadurch kam es zur Bildung eines Ethernetzwerkes.

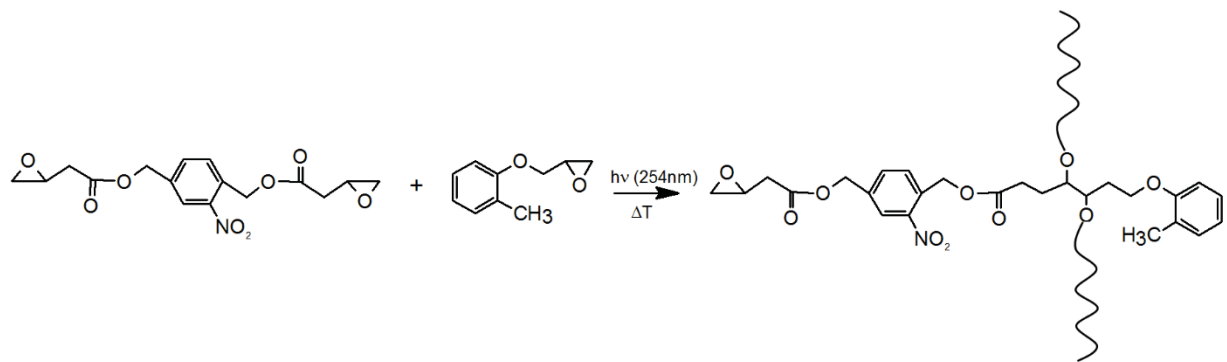


Abbildung 14: Photochemische Härtingsreaktion von EpoxyNBE.

Anschließend wurde das gehärtete System UV-Licht im Bereich von 250 nm - 470 nm ausgesetzt, um die Spaltung der labilen Estergruppe des EpoxyNBE hervorzurufen, mit der die Bildung der zugehörigen Spaltprodukte (Nitrosobenzaldehyd und Carbonsäure) einhergeht. Dadurch kam es zu einer Degradation des Netzwerkes, welche sich unter anderem in einer erhöhten Löslichkeit in organischen Lösemitteln äußert (Abbildung 15).

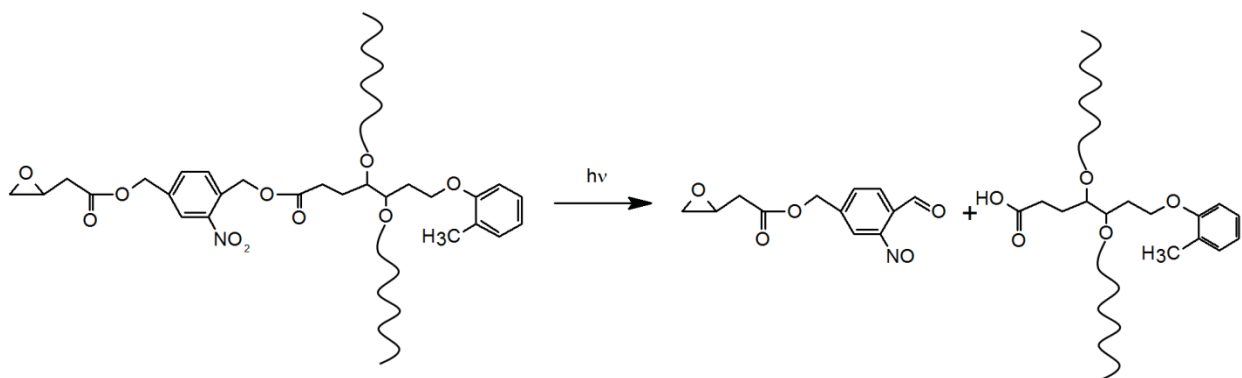


Abbildung 15: Photochemische Spaltung der photolabilen o-NBE Bindung im Epoxidnetzwerk.

Die UV induzierte, thermisch unterstützte Härtung und die photochemische Degradation des Systems wurden mittels FT-IR Kinetik charakterisiert. Des Weiteren wurden Sol-Gel Messungen zur Bestimmung der UV abhängigen Löslichkeitseigenschaften durchgeführt, sowie ein Positivresist hergestellt. Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurden die belichteten sowie unbelichteten Proben DSC Messungen unterzogen.

3.4.2 Herstellung der Proben durch UV induzierte kationische Härtung der Epoxide

Die Komponenten des Systems (Tabelle 5) wurden wie in Tabelle 6 vermerkt eingewogen und unter Rühren mit THF homogenisiert. Das Lösungsmittel wurde bei 50°C vollständig entfernt. 3 μ L der Mischung wurden auf das Substrat, einem Siliziumwafer, aufgebracht

und mit einem UV-durchlässigem CaF_2 Fenster abgedeckt. Anschließend wurde die Probe mit der Quecksilberniederdruckdampflampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$; 140 mJ/cm^2) belichtet, um die Aktivierung des Photosäuregenerators zu erreichen. Die Bildung des Ethernetzwerks wurde durch eine bis zu 22 h dauernde Auslagerung bei 100°C unterstützt.

Der Verlauf der Härtingsreaktion wurde mittels FT-IR Spektroskopie charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden FT-IR Messungen vor der Belichtung, nach der Belichtung und während der thermischen Nachhärtung vorgenommen. Es wurde darauf geachtet, dass die Proben bei der Messung Raumtemperatur aufweisen.

3.4.3 Photochemisch induzierte Degradation des Ethernetzwerkes

Der Verlauf der photochemisch induzierten Degradation des Epoxidnetzwerkes wurde ebenfalls mittels FT-IR Spektroskopie charakterisiert. Die Untersuchungen zur Degradation des Netzwerks wurden mit den in Kapitel 3.4.2 beschriebenen gehärteten Proben sowie dem Quecksilbermitteldruckdampflampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$; Intensität $38\text{-}205 \text{ mW/cm}^2$) durchgeführt.

3.4.4 Sol-Gel Messungen zur Ermittlung der Löslichkeitseigenschaften des Ethernetzwerkes

Für die Sol-Gel Messungen wurde Polyether-NBE_25-PAG_4 (Tabelle 6) verwendet. Die Komponenten wurden eingewogen, mit Dichlormethan unter Rühren homogenisiert und das Lösungsmittel anschließend bei 50°C vollständig entfernt. $2 \mu\text{L}$ der Mischung wurden auf kommerziell erhältliche Folie aus Polypropylen aufgetropft und einem CaF_2 Fenster abgedeckt. Anschließend wurde der Photosäuregenerator durch Belichtung mit der Quecksilberniederdruckdampflampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$; 195 mJ/cm^2) ausgelöst. Die Probe wurde beschwert und bei 120°C bis zu 22 h thermisch nachgehärtet. Nach Entfernung der Polypropylen-Folie erfolgte die Belichtung der Schicht unter Stickstoffatmosphäre mit einer Quecksilbermitteldruckdampflampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$; 67 mW/cm^2). Die Entwicklung erfolgte 5 min lang in THF. Zur Bestimmung des Gel-Anteils wurde die Höhe des Carbonylpeaks bei $1800\text{-}1840 \text{ cm}^{-1}$ vor und nach der Entwicklung mittels FT-IR Spektroskopie ermittelt. Die Auswertung erfolgte nach Gleichung 2.

$$\text{Gel - Anteil} = \frac{\text{Höhe des Peaks nach Entwicklung}}{\text{Höhe des Peaks vor Entwicklung}} * 100\%$$

Gleichung 2: Auswertung der Sol-Gel Messungen des Epoxidharzes.

3.4.5 Herstellung des Positivresists

Zum weiteren Nachweis der photochemischen Degradation wurde ein Positivresist hergestellt (Abbildung 16). Die Herstellung der Schicht für den Resist erfolgte analog zur Schichtherstellung für die Sol-Gel Messungen (siehe Kapitel 3.4.4). Die Belichtung fand ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre mit der Quecksilbermitteldruckdampflampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$) statt. Zur Herstellung der Strukturen wurde während der Belichtung eine Maske verwendet. Dabei wurde eine Belichtungs-dosis von $6,7 \text{ J/cm}^2$ erreicht. Als Lösungsmittel zur Entwicklung diente THF. Die Abbildung der unlöslichen Bereiche erfolgte mit dem Lichtmikroskop.

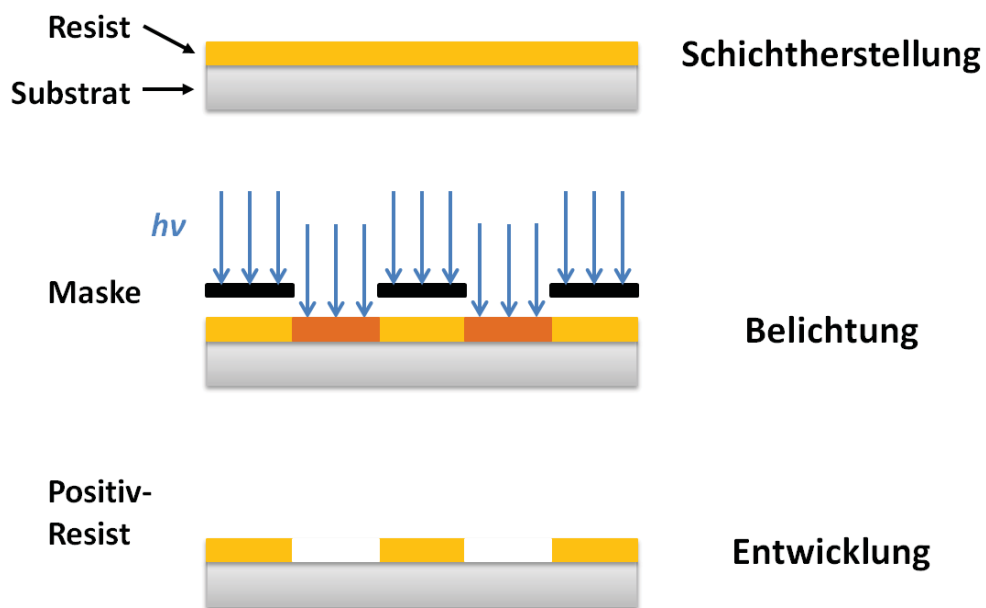


Abbildung 16: Schematische Herstellung eines Positivresists.

3.4.6 DSC Messungen zur Analyse der thermischen Eigenschaften

Für die DSC Messungen wurden Polyether-NBE_25-PAG_4 und Polyether-NBE_50-PAG-4 (Tabelle 6) verwendet. Nach Einwaage der Komponenten und Homogenisierung mittels Dichlormethan unter Rühren wurde das Lösungsmittel bei 50°C entfernt. Um zu gewährleisten, dass keine Entmischung der Komponenten stattfindet, wurden ein Glasobjektträger sowie eine Rakel auf 50°C vortemperiert bevor die Probe mit einer Schichtdicke von 60 µm auf das Substrat aufgerakelt wurde. Während der Belichtung des Films mit der monochromatischen Quecksilberniederdruckdampfampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) befand sich der Objektträger mit der Probe auf einer Heizplatte der Temperatur 50°C um die Homogenität der Mischung weiterhin sicherzustellen. Nach Entfernung der Probe vom Substrat und Einwaage in den DSC Tiegel erfolgt eine bis zu 12 h dauernde thermische Nachhärtung bei 100°C. Es wurden sowohl belichtete als auch unbelichtete Proben vermessen um etwaige Unterschiede in den thermischen Eigenschaften feststellen zu können. Die belichteten Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre mit der Quecksilbermitteldruckdampfampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$) mit einer Belichtungs-dosis von 6,7 J/cm² belichtet. Die Einwaagen betragen zwischen 6-13 mg. Das Messprogramm lautete wie folgt:

Tabelle 7: DSC Messprogramm

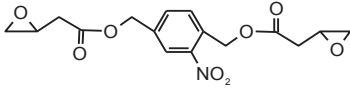
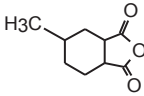
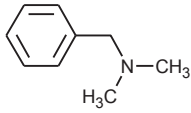
Schritt	Temperatur	Haltezeit	Temperaturänderung
1	25°C	5 Minuten	
2	-20°C		20 K/min
3	-20°C	5 Minuten	
4	130°C		20 K/min
5	130°C	5 Minuten	
6	-20°C		20 K/min
7	-20°C	5 Minuten	
8	170°C		20 K/min
9	170°C	5 Minuten	
10	25°C		20 K/min

3.5 Thermisch induzierte Härtung des Epoxid-Anhydrid basierten Systems

3.5.1 Komponenten und Zusammensetzungen der Formulierungen

Die Komponenten des Systems sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8: Komponenten des thermisch gehärteten Epoxid-Anhydrid basierten Systems

Komponente	Strukturformel	Molmasse
		g mol ⁻¹
(2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen)bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) EpoxyNBE	Monomer Difunktionelles Epoxid 	351,3
CGI 1193 PBG	Photobasengenerator -	113
Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid HHMPA	Härter 	168,2
N,N-Dimethylbenzylamin DMBA	Beschleuniger 	15,2

Um etwaige Einflüsse der Konzentration an Photobasengenerator auf die Reaktionseigenschaften des Systems feststellen zu können wurden zwei verschiedene Konzentrationen untersucht (Tabelle 9).

Tabelle 9: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharzformulierungen

Komponente	Epoxymonomere ^a	PBG ^a
Polyester-NBE_50-PBG_6	100 (50 mol%EpoxyNBE 50 mol%HHMPA)	6
Polyester-NBE_50-PBG_8	100 (50 mol%EpoxyNBE 50 mol%HHMPA)	8

^a in Gewichtsteilen bezogen auf die Gesamtmischung

In der Regel bilden Diepoxide mit Anhydriden unlösliche Netzwerke. [9] Durch die Anwesenheit des Photobasengenerators kam es allerdings zu einer frühzeitigen Spaltung der Esterbindung im EpoxyNBE (Abbildung 17). Dadurch wurden unter anderem monofunktionellen Epoxide als Spaltprodukte gebildet, die im Zuge der thermischen Ringöffnung durch den Anhydridhärter polymere und oligomere Substanzen anstelle von Netzwerken bildeten. Die thermische Härtung wurde mittels FT-IR Spektroskopie charakterisiert.

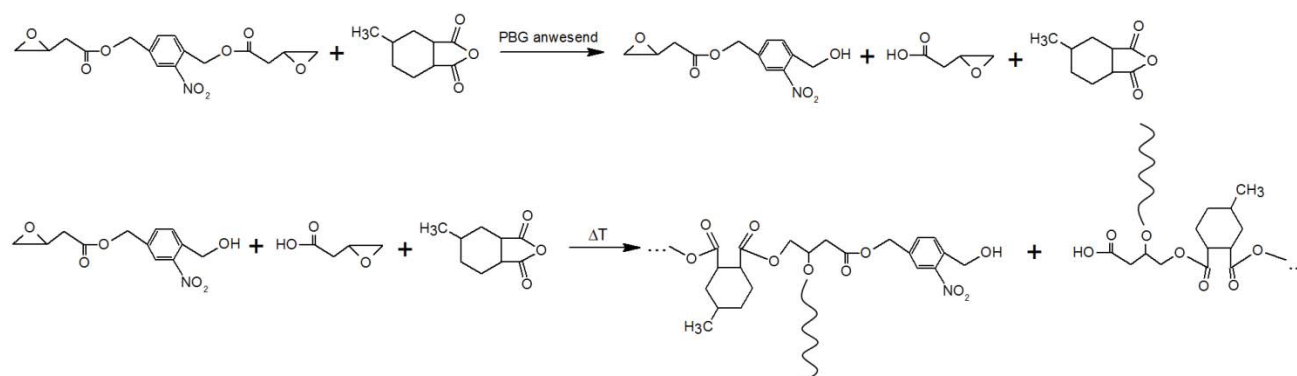


Abbildung 17: Spaltung des EpoxyNBEs durch Anwesenheit des Photobasengenerators und anschließende Bildung eines Polymers durch die Reaktion der Spaltprodukte mit dem Phthalanhydrid.

Die anschließende Belichtung führte zur Photoisomerisierung, die eine Umwandlung der Nitrogruppen in Nitrosgruppen bewirkt. Auch diese UV induzierte Umlagerungsreaktion der *o*-NB Alkoholderivate wurde mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt.

Durch höhere UV Belichtungs Dosen kommt es des Weiteren zu einer Nebenreaktion zwischen den gebildeten Spaltprodukten, welche eine Bildung kovalenter Bindungen

(u.a. Azo-Verbindungen) zwischen den Polymerketten zur Folge hat. Diese kovalenten Bindungen werden in weiterer Folge zur Herstellung eines Negativresists genutzt. Der Verlauf und die Ausbeute dieser UV induzierten Vernetzungsreaktion werden mittels Sol-Gel Messungen näher untersucht. Um die Auswirkungen der Reaktion auf die thermischen Eigenschaften des Harzsystems zu ermitteln, werden DSC Messungen an einer belichteten sowie an einer unbelichteten Probe vorgenommen.

3.5.2 Probenherstellung durch thermische Härtung des Epoxid-Anhydrid basierten Systems

Epoxid, Härter und Photobasengenerator wurden wie in Tabelle 9 beschrieben eingewogen, mit THF unter Rühren homogenisiert und das Lösungsmittel unter einem Stickstoffstrom entfernt. Danach wurden 2,34 Gew% DMBA (bezogen auf das Harzhärtegemisch) zugegeben und unter Rühren eingemischt. 3 μ L der Mischung wurden auf das Substrat, einen Siliziumwafer, aufgebracht und mit einem UV-durchlässigen CaF_2 Fenster abgedeckt. Die Härtung erfolgte durch thermische Auslagerung bei 100°C bis zu 24 h.

Um die Härtungsreaktion charakterisieren zu können, wurden vor und während der thermischen Auslagerung FT-IR Messungen durchgeführt. Um die Ergebnisse nicht zu verfälschen, wurde darauf geachtet, dass die Proben vor den Messungen auf Raumtemperatur sind.

3.5.3 UV induzierte Spaltung der o-NBE Bindung

Die UV induzierte Spaltung des labilen Esters des Nitrobenzylesters wurde mittels FT-IR Kinetik charakterisiert. Dafür wurden die Proben herangezogen, die zuvor der Charakterisierung der Härtungskinetik dienten (aus Kapitel 3.5.2). Zur Aktivierung des Photobasengenerators wurden die Proben mit einer Quecksilberniederdruckdampflampe ($\lambda = 254\text{nm}$; $0,47\text{ mW/cm}^2$) belichtet, um ein basisches Milieu zu generieren. Bei der anschließenden Belichtung mit der Quecksilbermitteldruckdampflampe Omnicure ($\lambda = 250\text{ nm} - 450\text{ nm}$; 397 mW/cm^2) wurde Glas als Filter eingesetzt um Wellenlängen unter 300 nm auszuschließen.

3.5.4 Sol-Gel Messungen zur Ermittlung des Netzwerkaufbaus über Photodimerisierungsreaktionen

Die durch höhere UV Belichtungs Dosen ausgelöste Vernetzung der Polymerketten wurde mittels Sol-Gel Messungen anhand der Mischung Polyester-NBE_50-PBG_6 (Tabelle 9) näher untersucht. Dazu wurden Epoxid, Härter und Photobasengenerator eingewogen, mit Dichlormethan unter Rühren homogenisiert und das Lösungsmittel unter einem Stickstoffstrom vollständig entfernt. Nach der Zugabe von 1 Gew% DMBA (bezogen auf das Harz-Härter-Gemisch), wurden 1,7 μL der Probe auf das Substrat, einen Siliziumwafer, aufgebracht und mit einer Folie aus Polypropylen abgedeckt. Die Schicht wurde mit einem Metallblock beschwert und bei 100°C bis zu 17 h lang ausgehärtet. Nach Entfernung der Folie wurde die Schicht unter Stickstoffatmosphäre mit der Quecksilbermitteldruckdampfampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$; 164 mW/cm^2) belichtet und 5 min lang in THF entwickelt. Die Auswertung erfolgte nach Gleichung 2 (aus Kapitel 3.4.4).

3.5.5 Herstellung eines Negativresists

Die photoinduzierte Vernetzung der Polymerketten über die Nebenreaktion der *o*-NB Alkoholgruppen der Spaltprodukte, welche bei einer UV-Belichtung mit höheren Belichtungs Dosen initiiert wird, wurde in weiterer Folge ausgenutzt um einen Negativresist herzustellen (Abbildung 18). Dazu wird eine Schicht wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben hergestellt und unter Verwendung einer Maske mit der Quecksilbermitteldruckdampfampe Omnicure ($\lambda = 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$) strukturiert belichtet. Die Bestrahlungsdosis betrug 591 J/cm^2 und der Film wurde in THF entwickelt. Die unlöslichen Bereiche wurden mit dem Lichtmikroskop abgebildet.

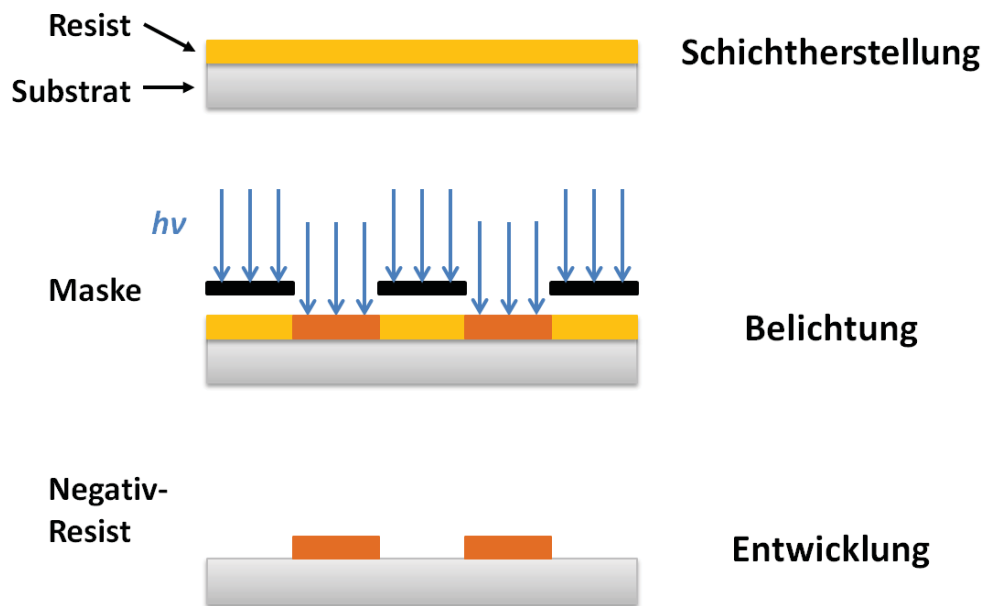


Abbildung 18: Schematische Herstellung eines Negativresists.

3.5.6 Gelpermeationsmessung zur Ermittlung der Molmasse des gebildeten Polymers

Für die GPC Messungen wurden Schichten wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben hergestellt. Nach der Härtung wurden die Filme mit THF heruntergelöst. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter einem Stickstoffstrom entfernt. Die als Feststoff zurückgebliebene Probe wurde im Elutionsmittel, mit 250 ppm BHT stabilisiertem THF, gelöst und eine Konzentration von 3 mg/mL wurde eingestellt. Die konventionelle Kalibrierung des Gerätes wurde mit PS Standards der Firma PSS vorgenommen. Die Messung wurde bei einer Ofentemperatur von 30°C durchgeführt. Für das Einspritzvolumen des Autosamplers wurde 100 μ L und für die Flussrate 0,5 mL/min gewählt. Die Messung wurde von zwei verschiedenen Detektoren aufgezeichnet: einem Brechungsindexdetektor und einem 4-Kapillar Viskositätsdetektor. Zur Auftrennung des polymeren Gemisches wurde ein Säulensatz von PSS verwendet: eine Vorsäule PSS SDV mit den Maßen 50 x 8 mm und zwei Säulen PSS SDV linear M mit einem Trennbereich von 100-100000 Da und den Maßen 300 x 8 mm. Die Säulen waren mit einem Styrol-Divinylbenzol Copolymernetzwerk mit einer Partikelgröße von 5 μ m gefüllt.

3.5.7 DSC Messungen zur Analyse der thermischen Eigenschaften

Die thermische Analyse wurde anhand der Mischung Polyester-NBE_50-PBG_6 (Tabelle 9) durchgeführt. Nach Einwaage von Epoxid, Härter und Photobasengenerator, Homogenisierung der Komponenten mittels Dichlormethan unter Rühren und Abdampfen des Lösungsmittels unter einem Stickstoffstrom wurde 1 Gew% DMBA (bezogen auf das Harz-Härter-Gemisch) zugegeben. Die Mischung wurde auf ein Band aus Polytetrafluorethylen aufgetropft und mit einer Folie aus Polypropylen abgedeckt. Die Aushärtung erfolgte bei 100°C und dauerte bis zu 3 h. Nach Entfernung der Folie wurde die Hälfte der Probe unter Stickstoffatmosphäre mit einer Dosis von 245 J/cm² mittels einer UV Bandbelichtungsanlage belichtet. Sowohl die belichtete als auch die unbelichtete Probe wurden mit einem Spatel von dem PTFE-Band entfernt und je 11-14 mg in einen DSC Aluminiumtiegel eingewogen. Die Messungen erfolgten nach demselben Programm wie es bei den DSC Messungen des vorhergehenden Harzsystems zum Einsatz kam (aus Kapitel 3.4.6).

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Untersuchung der photochemischen Eigenschaften des Monomers

Im Rahmen einer UV-Vis Analyse wurden die Spektren einer belichteten und einer unbelichteten Monomerlösung (EpoxyNBE) verglichen (Abbildung 19). Es wurde festgestellt, dass es durch die Belichtung zu einer Zunahme der Absorption im Bereich von 240 nm und 280 nm - 380nm kommt. Dies sprach für die Bildung eines Nitrosobenzaldehyds. [36, 41] Durch diese indirekte Identifizierung des Spaltproduktes wurde der Reaktionshergang wie in Abbildung 15 beschrieben als bestätigt angesehen.

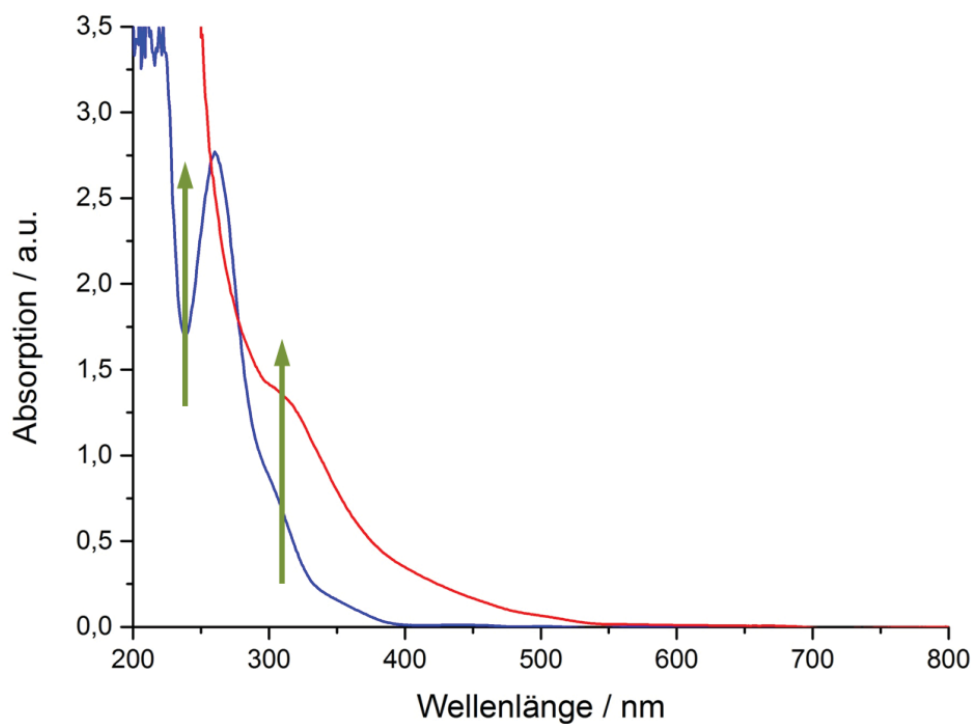


Abbildung 19: UV-Vis Spektren des unbelichteten (blaue Linie) und des belichteten EpoxyNBE (rote Linie).

Die Reaktionskinetik der Spaltungsreaktion von EpoxyNBE wurde in weiter Folge mittels HPLC Messungen ermittelt. Wie sich zeigte, kommt es zu einer 100 %-igen Spaltung des Monomers in Lösung bei Einwirkung von UV-Licht mit einer Dosis von 180 mW/cm² (siehe Abbildung 20). Somit wurde die Effizienz der UV induzierten Spaltungsreaktion sichergestellt und das Monomer wurde dementsprechend in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen als photoreaktive Komponente verwendet.

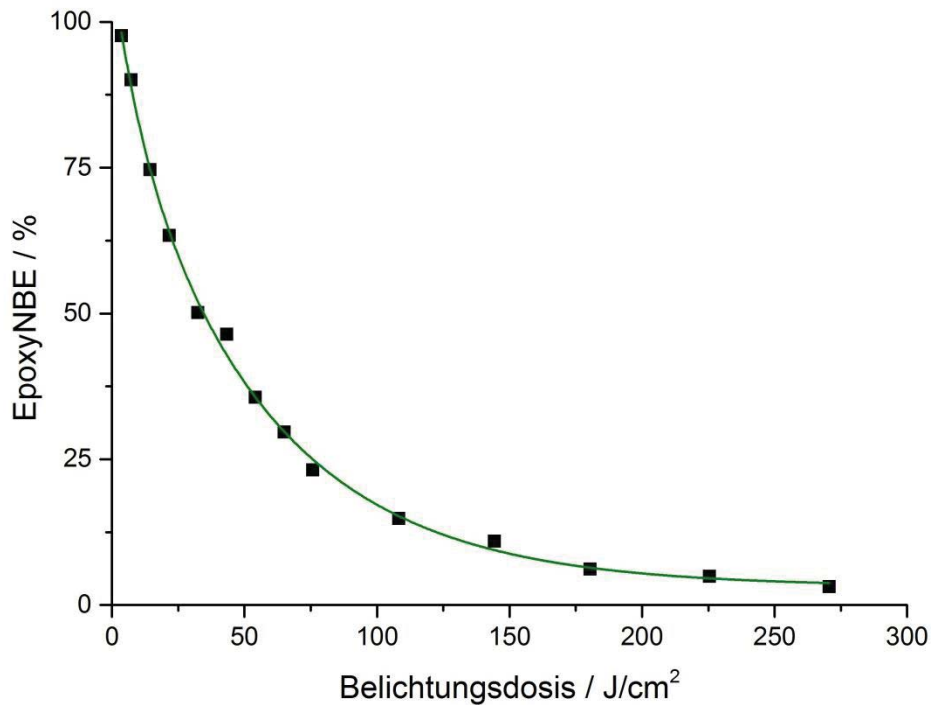


Abbildung 20: Spaltung des di-funktionellen Monomers EpoxyNBE als Funktion der Belichtungsdosis.

4.2 Kationisch UV-gehärtetes Epoxidharz

4.2.1 Konzeption

Abbildung 21 zeigt schematisch die kationische Härtingsreaktion der Monomere zu einem Ethernetzwerk und die anschließende UV induzierte Degradation der Netzwerkstellen.

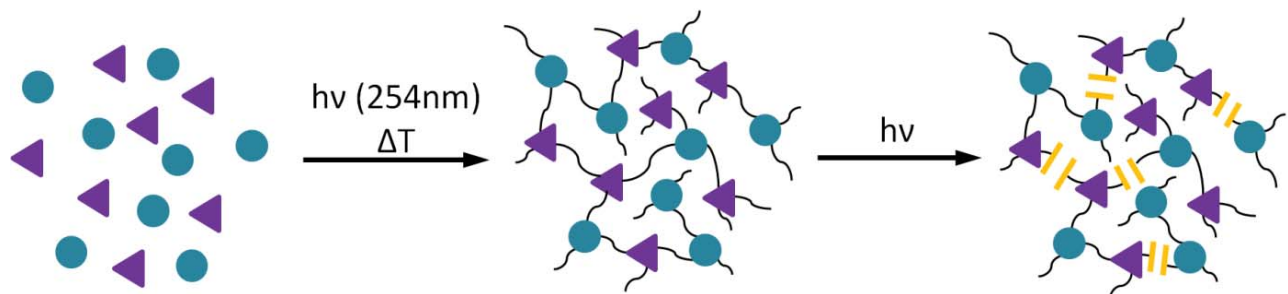


Abbildung 21: Schema der photochemisch induzierten, kationischen Härtingung der Epoxidmonomere und UV induzierte Degradation des Ethernetzwerkes; EpoxyNBE (●), GME (▲), UV Spaltung der *o*-Nitrobenzylester (=).

Im ersten Schritt wurde mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm die Spaltung des Photosäuregenerators induziert. Die gebildeten Sulfonsäuregruppen katalysierten die kationische Ringöffnung der Epoxidgruppen der Monomere. Das Resultat dieser thermisch unterstützten und als Dunkelreaktion ablaufenden Härtingsreaktion war ein Ethernetzwerk.

Im zweiten Schritt wurde das Ethernetzwerk UV belichtet, um die Spaltung der *o*-Nitrobenzylestergruppen zu initiieren. Durch diese Spaltungsreaktion wurden die zugehörigen Photoprodukte (Nitrosobenzaldehyde und Carbonsäuren) gebildet und eine orts aufgelöste Degradation des Netzwerkes erzielt.

Bei höheren Belichtungs Dosen wurde ferner eine Folgereaktion der labilen Nitrosoverbindungen beobachtet, welche in Abbildung 21 jedoch nicht gezeigt ist. Dabei werden unterschiedliche Photoprodukte (u.a. Azo-Verbindungen) generiert, welche – sofern sie sich zwischen verschiedenen Polymerketten befinden – als Netzwerkpunkte wirken können.

4.2.2 Kationische Härtung des Epoxidharzes und daraus resultierende Bildung eines Ethernetzwerkes

Die Aktivierung des Photosäuregenerators mit UV Licht einer Wellenlänge von 254 nm und die darauf folgende Härtungsreaktion wurden mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt. Abbildung 22 zeigt charakteristische Spektren der Probe vor und nach der Aktivierung des Photosäuregenerators und nach der thermischen Härtung des Systems. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Epoxid-Peak gelegt, der sich bei 916 cm^{-1} befindet. Der Peak wies keine signifikante Änderung durch die Aktivierung des Photosäuregenerators und der damit einhergehenden Ausbildung eines sauren Milieus auf. Durch eine thermische Reaktion bei 100°C jedoch nahm er signifikant ab. Diese starke Abnahme ist der Öffnung der Epoxidgruppen zuzuschreiben und deutete damit auf die Härtung des Systems hin.

Da es zu keiner Änderung des Nitropeaks bei 1535 cm^{-1} kommt, kann davon ausgegangen werden, dass die Nitrogruppe nicht umgesetzt wird.

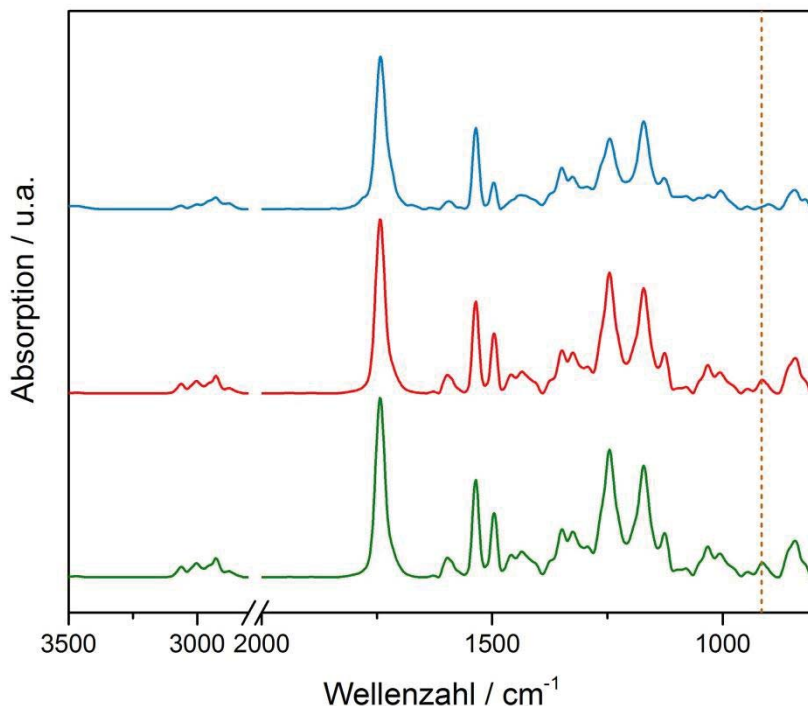


Abbildung 22: FT-IR Spektren von Polyether-NBE_25-PAG_6 vor (grün) und nach (rot) der Aktivierung des Photosäuregenerators und nach einer Härtung bei 100°C für 22h (blau); Epoxid-Peak bei 916 cm^{-1} (strichliert).

Bei der kationischen Härtung von EpoxyNBE wurde ein thermischer Nachvernetzungsschritt durchgeführt, um sicherzustellen, dass es zur vollständigen Umsetzung der Epoxidgruppen kam. Die Anwesenheit der nukleophilen Estergruppen reduzierte die Reaktivität der kationischen Ringöffnung der Epoxyomomere. [46] Diese Minderung der Reaktivität beruht auf intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Epoxidgruppen und den Estercarbonylgruppen, welche zur Bildung eines weniger reaktiven zyklischen Dialkoxy-carbenium Ions führten. Durch höhere Aktivierungstemperaturen konnte die Reaktion allerdings beschleunigt werden, was in einer effizienten Härtung des EpoxyNBEs resultierte.

Die vollständige FT-IR Kinetik der Härtungsreaktion ist aus Abbildung 23 ersichtlich. Untersucht wurden alle vier Formulierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Photosäuregenerator und verschiedenen relativen Anteilen an monofunktionellem und di-funktionellem Epoxid.

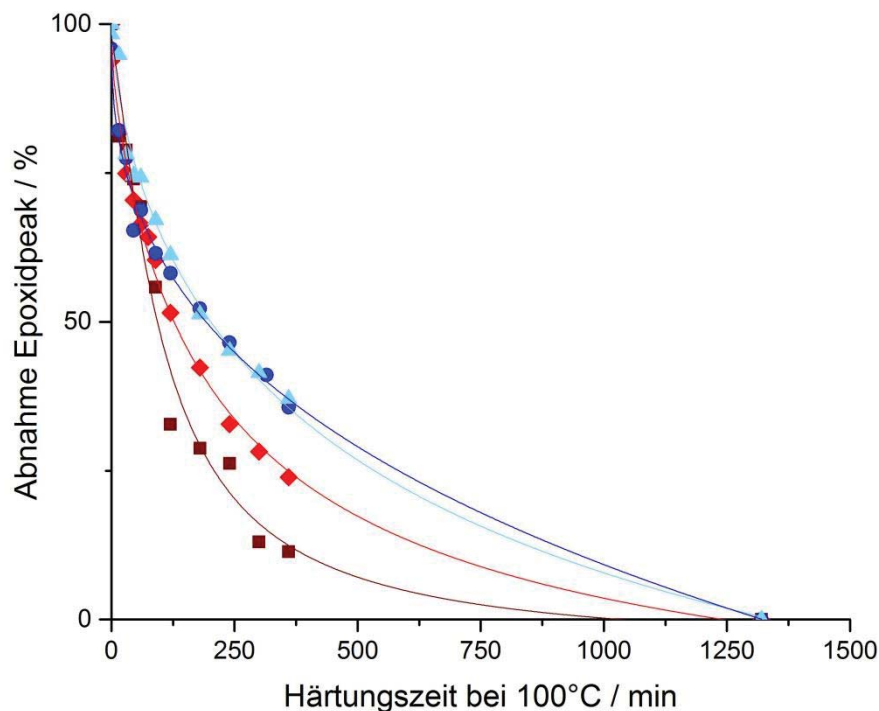


Abbildung 23: FT-IR Kinetik der Härtung durch Messung des Epoxidsignals bei 916 cm^{-1} ; Polyether-NBE_50-PAG_4 (◆), Polyether-NBE_25-PAG_4 (■), Polyether-NBE_50-PAG_6 (●), Polyether-NBE_25-PAG_6 (▲).

Es konnte festgestellt werden, dass eine höhere Konzentration an Photosäuregenerator in der Formulierung zu einer niedrigeren Härtungsgeschwindigkeit führt. Dieses Phänomen

kann einem internen Filtereffekt zugeschrieben werden (siehe schematische Darstellung in Abbildung 24).

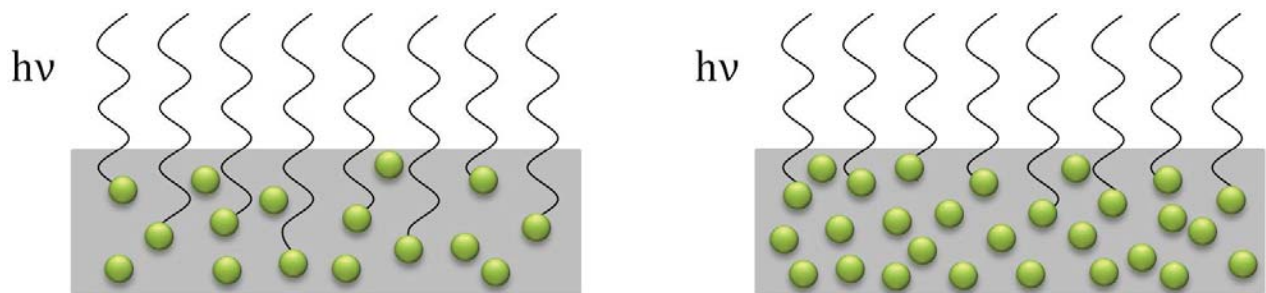


Abbildung 24: Schema des internen Filtereffekts bei Aktivierung des Photosäuregenerators; geringe Konzentration (links), hohe Konzentration (rechts).

Ist eine hohe Konzentration an Photosäuregenerator in der Formulierung vorhanden, so befinden sich bei homogener Verteilung nicht nur sehr viele von diesen Molekülen in der Probe, sondern auch auf dessen Oberfläche. Diese erste Schicht an Photosäuregenerator absorbiert das monochromatische UV Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm, das zu seiner Aktivierung dienen soll, beinahe zur Gänze. Dadurch werden die unteren Schichten an Photosäuregenerator von den UV Strahlen abgeschirmt und werden nicht angeregt. [47] Infolgedessen generiert nur der an der Oberfläche befindliche Photosäuregenerator ein saures Milieu und katalysiert lediglich die Ringöffnung von Epoxiden in seiner Umgebung. Zur Katalyse der Ringöffnungsreaktion in der restlichen Probe ist es nun notwendig, dass die Kationen, die an der Oberfläche vorhanden sind, diffundieren. [3] Dieser Vorgang dauert länger, als wenn die überall in der Probe verteilten Photosäuregenerator-Moleküle aktiviert geworden wären und die Epoxidöffnung lokal bewirkt hätten. Dadurch ist die Härtungsrate der beiden Mischungen mit der höheren Konzentration an Photosäuregenerator niedriger.

Bei den Mischungen mit einer geringeren Konzentration an Photosäuregenerator fiel jedoch auf, dass jene Probe mit einem größeren relativen Anteil an monofunktionellem Monomer schneller durchgehärtet wurde als jene mit einem geringeren relativen Anteil an monofunktionellem Monomer (Abbildung 23). Die Erklärung dafür ist eine Einschränkung der Beweglichkeit der Moleküle, die im Laufe der Härtung zunimmt. Durch die Bildung des Netzwerkes wird die Beweglichkeit der Monomere, welche noch nicht an der Reaktion teilgenommen haben, eingeschränkt.

Da die monofunktionellen Monomere sehr viel kleiner sind als die di-funktionellen, werden sie von dem sich stetig weiterentwickelnden Netzwerk weniger sterisch behindert.

Infolgedessen können sie sich in der Mischung immer noch weiter bewegen und haben die Möglichkeit, auf Epoxidgruppen anderer Monomere zu treffen und zur Netzwerkbildung beizutragen. Das di-funktionelle Monomer wird aber durch das wachsende Netzwerk immer mehr in seiner molekularen Bewegung behindert, und bleibt dadurch länger als Monomer erhalten.

Weiter bilden Formulierungen, die einen größeren Anteil an monofunktionellen Monomeren enthalten, ein weniger dichtes Netzwerk als Formulierungen mit einem geringeren Anteil. Das liegt daran, dass di-funktionelle Monomere zwei Epoxidgruppen besitzen, mit denen sie sich in ein Netzwerk einbauen können, monofunktionelle jedoch können nur linear polymerisieren. Damit erzeugen Formulierungen mit einem größeren Anteil an monofunktionellem Monomer ein weniger dichtes Netzwerk mit weniger Vernetzungspunkten, und sind infolgedessen weniger starre Polymersysteme.

Zusammengefasst ist eine Formulierung, die mehr monofunktionelles Monomer enthält aus zwei Gründen beweglicher als eine, die weniger monofunktionelles Monomer enthält: Zum einen wird das kleinere monofunktionelle Monomer bei der Diffusion zu anderen Epoxiden, mit denen es reagieren kann, weniger sterisch gehindert. Zum anderen wird bei einem größeren Anteil an monofunktionellem Monomer ein weniger dichtes Netzwerk gebildet, wodurch die Diffusion von beiden Monomertypen zu anderen reaktionsbereiten Epoxidgruppen begünstigt wird. Das Aufeinandertreffen von Epoxidgruppen ist essentiell für die Progression der Ethernetzwerkbildung. Daher ist folgerichtig, dass jene Formulierung, welche eine höhere Mobilität der Komponenten aufweist, der Diffusion der Monomere zuträglicher ist und auch den Fortgang der Härtingsreaktion unterstützt.

Dieser Effekt der höheren Mobilität der Komponenten auf die Härtingsrate wurde bei Mischungen mit höherer Photosäuregenerator-Konzentration und unterschiedlichem relativen Anteil an monofunktionellem und di-funktionellem Monomer nicht gefunden. Das kann dadurch erklärt werden, dass ab einer kritischen Konzentration an Photosäuregenerator der interne Filtereffekt über den Effekt der Diffusion der Monomere dominiert und somit kein signifikanter Unterschied in der Härtingsrate festgestellt werden konnte. Um diese Theorie zu bestätigen müssten jedoch weitere FT-IR Untersuchungen von Harzsystemen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Photosäuregenerator und relativem Anteil an monofunktionellem und di-funktionellem Monomer durchgeführt werden.

4.2.3 Photochemische Degradation des Ethernetzwerkes

Die Änderungen im Netzwerk aufgrund der photochemischen Degradation wurde ebenfalls mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt. Die charakteristischen Spektren des Systems vor und nach der UV Belichtung sind in Abbildung 25 dargestellt. Die durch die Belichtung angeregte Spaltung der *o*-Nitrobenzylestergruppe wurde mittels der Abnahme der Nitrogruppe detektiert, welche dabei eine Umwandlung in eine Nitrosogruppe erfährt (Abbildung 15).

Der Nitropeak befindet sich bei 1535 cm^{-1} und verschwindet nach der Belichtung vollständig. Es kann also davon ausgegangen werden, dass durch die Belichtung sämtliche *o*-NBE Gruppen gespalten wurden.

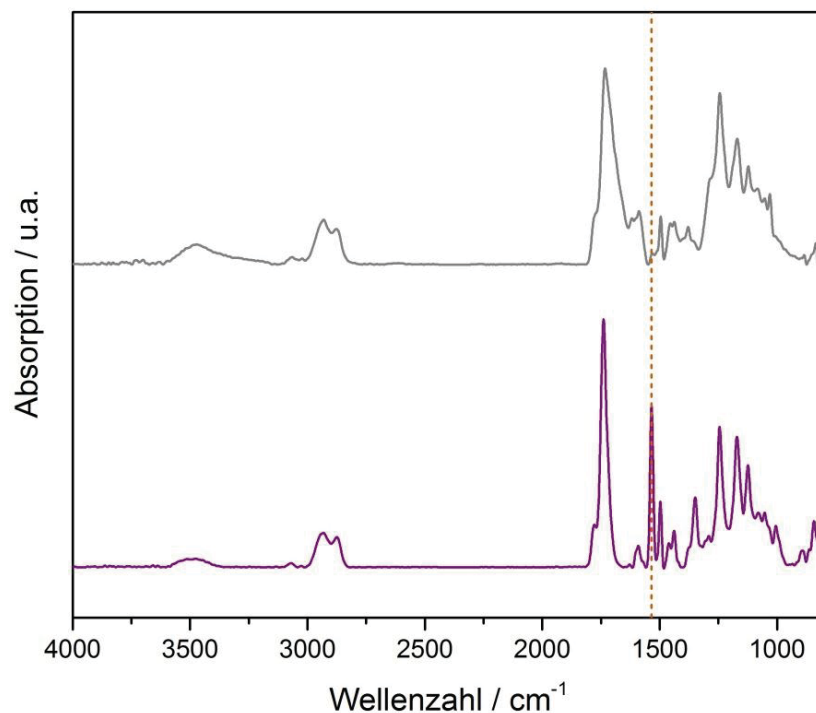


Abbildung 25: FT-IR Spektren von Polyether-NBE_25-PAG_6 vor (violette Linie) und nach (graue Linie) der UV Belichtung, Nitro-Peak bei 1535 cm^{-1} (strichlierte Linie)

Die FT-IR Kinetik der photochemischen Degradation ist in Abbildung 26 dargestellt. Es konnte kein signifikanter Unterschied der Spaltungseffizienz zwischen den verschiedenen Formulierungen festgestellt werden. In der Regel wird der Ablauf von Photomechanismen durch eine höhere Mobilität des Systems begünstigt. [29] Dementsprechend sollten in Formulierungen mit einem höheren Anteil an monofunktionellem Monomer, welche wie bereits in Kapitel 4.2.2 erläutert eine höhere Beweglichkeit aufweisen, photoinduzierte Reaktionen begünstigt sein. Dies konnte im Fall dieser Systeme jedoch nicht festgestellt werden.

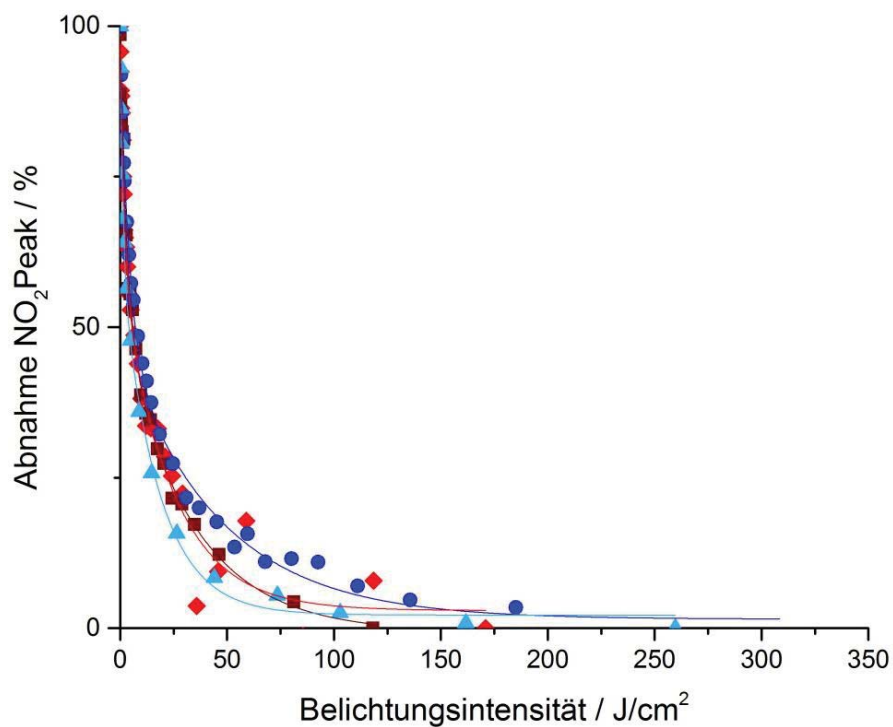


Abbildung 26: FT-IR Kinetik der Belichtung durch Messung der Intensität des Nitro-Peaks bei 1535 cm^{-1} ; Polyether-NBE_50-PAG_4 (♦), Polyether-NBE_25-PAG_4 (■), Polyether-NBE_50-PAG_6 (●), Polyether-NBE_25-PAG_6 (▲).

4.2.4 Nachweis der Photospaltung mittels Sol-Gel Messungen

Um die Löslichkeitseigenschaften und somit die Beschaffenheit des Netzwerkes bei verschiedenen Belichtungs Dosen zu bestimmen wurden Sol-Gel Messungen durchgeführt (Abbildung 27).

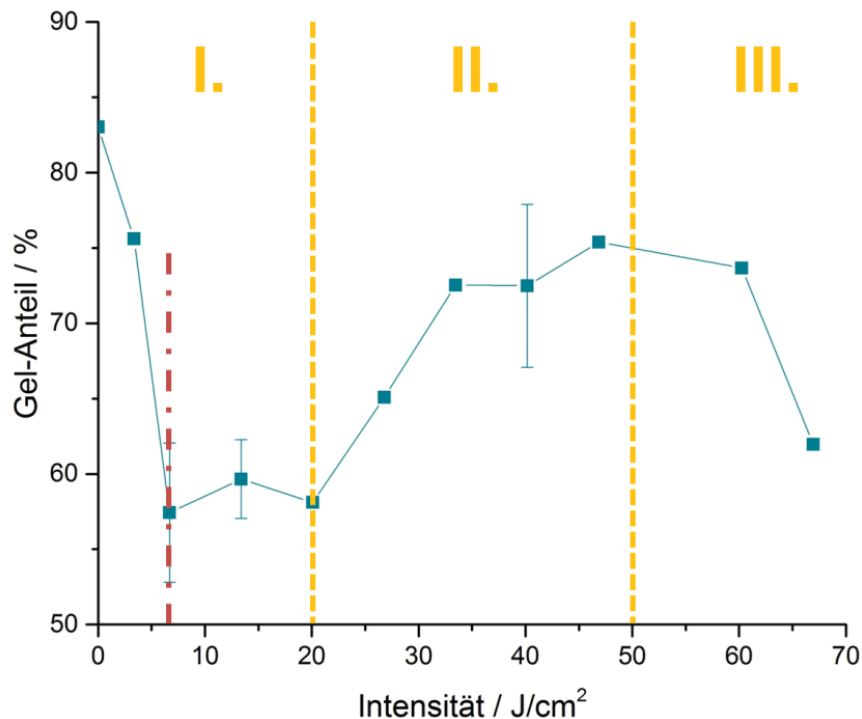


Abbildung 27: Sol-Gel Messungen: I. Photochemische Degradation durch Spaltung der o-NBE Gruppen, II. Bildung von Vernetzungspunkten durch die Bildung von kovalenten Netzwerkstellen (Bildung von Nebenprodukten, u.a. Azo-Verbindungen), III. Photochemische Degradation des gesamten Netzwerks, Belichtungs dosis des Positivresists und der DSC Messungen (rote, strich-punktierte Linie).

Die unbelichtete Probe erreichte nach der Entwicklung einen Gel-Anteil von rund 83 %. Das deutet auf eine nicht vollständige Umsetzung der monomeren Anteile im Harzgemisch hin. Nach Ende der Härtingsreaktion verblieben noch Monomere und andere lösliche Substanzen in der Formulierung, die sich nicht an der Entstehung des Netzwerkes beteiligt haben. Diese Komponenten wurden bei der Entwicklung herausgelöst.

Bereich I in Abbildung 27 zeigt, dass der Gel-Anteil der Probe bei einer Belichtung von bis zu zirka 7 J/cm² ab- und die Löslichkeit infolgedessen zunahm. Das spricht für die durch

UV Belichtung induzierte Spaltung der *o*-NBE Bindung und der damit einhergehenden Bildung von löslichen polymeren Netzwerkfragmenten oder Oligomeren.

Bereich I zeigt weiterhin, dass sich bei einem Gel-Anteil von 58 % bis zu einer Belichtungs-dosis von 20 J/cm² eine Art Gleichgewicht einstellte. Die Stagnation des Gel-Anteils kann durch die beschränkte Mobilität des Systems und eine daraus resultierende Behinderung des Ablaufes weiterer Photomechanismen erklärt werden. [29]

Ein weiterer Grund für die Einstellung eines Gleichgewichtes bei 58 % Gel-Anteil kann die frühzeitige Bildung von Nebenprodukten sein, die zu einer Regeneration von kovalenten Netzwerkstellen führen können. Bei den Nitrosogruppen, die bei der UV induzierten *o*-NBE Spaltung aus den Nitrogruppen gebildet werden, handelt es sich um instabile Substanzen, welche bei höheren Belichtungs-dosen zu Azo-Verbindungen weiterreagieren. Die gebildeten Azobenzol-Verbindungen können jedoch wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt als interne Filter wirken. Das heißt konkret, dass sie UV Licht absorbieren und infolgedessen UV induzierte Reaktionen wie die in diesem Fall stattfindende photochemische Spaltung des *o*-NBE unterbinden. Aus diesem Grund könnte die reduzierte Ausbeute der Spaltungsreaktion und die damit einhergehende vorzeitige Einstellung eines statischen Gleichgewichtes auf eine frühzeitige Bildung von diesen Verbindungen mit Filter-Charakter zurückzuführen sein. [28–30, 35, 36]

Bereich II zeigt einen Anstieg des Gel-Anteils, welcher mit einer Verringerung der Löslichkeit einherging. Der Grund dafür ist die Bildung von zusätzlichen Vernetzungspunkten. Wie bereits erwähnt können zwei Nitrosogruppen miteinander reagieren wobei es zur Bildung von Azo- und anderen Verbindungen kommt. Wenn diese Reaktion zwischen zwei Nitrosogruppen abläuft, welche in das Netzwerk oder in Polymerketten integriert sind, kommt es dadurch zu einer Bildung einer zusätzlichen Vernetzungsstelle. Dementsprechend kommt es zu einer Erhöhung der Netzwerkdichte und einer Kompensation der in Bereich I erwirkten photochemischen Degradation des Netzwerks.

Die hohe Belichtungs-dosis, welche in Bereich III verwendet wurde, führte schließlich zum Abbau des Duromers. Dies resultiert in der Zunahme an löslichen Anteilen in der Probe und demnach in einem geringeren Gel-Anteil. Die Belichtung wurde jedoch nicht bis zur vollständigen Degradation des Netzwerks durchgeführt.

4.2.5 Nachweis der photochemischen Degradation des Epoxidnetzwerkes durch Herstellung eines Positivresists

Zur Herstellung eines Positivresists (Abbildung 28) wurde die Belichtungsdosis von $6,7 \text{ J/cm}^2$ in Bereich I mit maximaler Löslichkeit des Systems gewählt, ohne das Netzwerk in seiner Gesamtheit zu degradieren wie es mit einer Dosis im Bereich III der Fall wäre (Abbildung 27). Der Film wurde strukturiert belichtet und anschließend entwickelt, um die gebildeten löslichen Anteile in den belichteten Bereichen zu entfernen. Die unbelichteten Bereiche erschienen auf der mikroskopischen Aufnahme grau (siehe Abbildung 28).

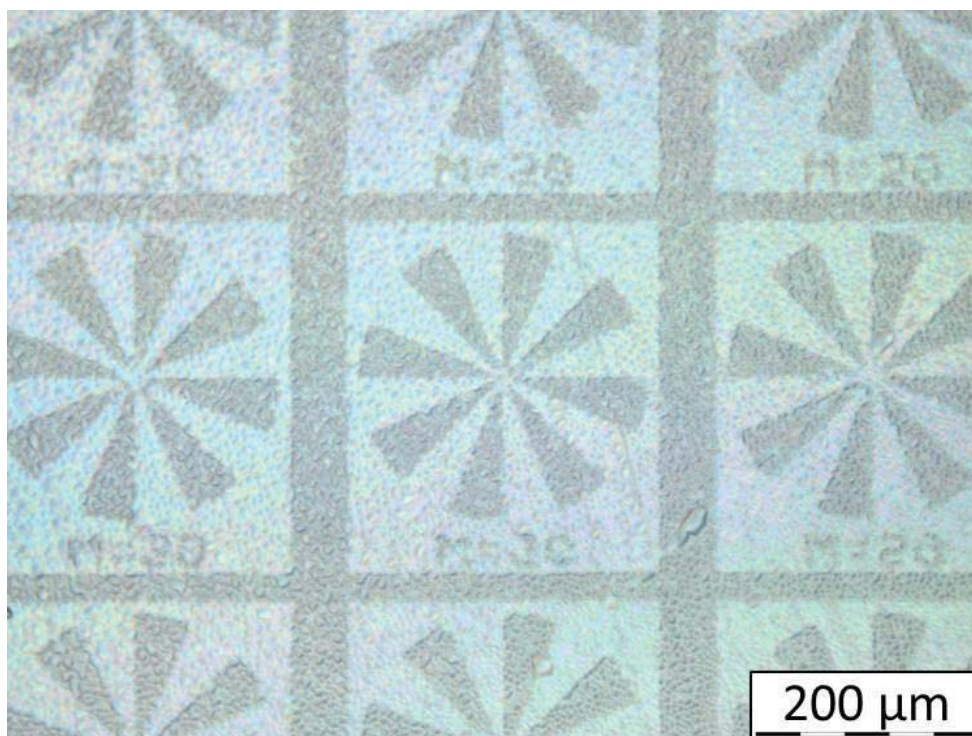


Abbildung 28: Mikroskopische Abbildung eines Positivresists (Polyether-NBE_25-PAG_4; Belichtungsdosis $6,7 \text{ J/cm}^2$)

4.2.6 Untersuchung der Auswirkung der photochemische Degradation des Epoxidnetzwerkes auf die thermischen Eigenschaften

Das Ziel der DSC Messungen war es, die thermischen Eigenschaften des Netzwerkes in Abhängigkeit seiner photochemischen Degradation zu bestimmen. Infolgedessen wurde das System mit einer Belichtungsdosis belichtet, mit der die maximale Löslichkeit des Netzwerkes erreicht werden konnte. (vgl. Kapitel 4.2.5) Gleichmaßen wurden als Referenz Proben im unbelichteten Zustand vermessen. Die anschließend ermittelten Glasübergänge der unbelichteten und belichteten Proben sind in Tabelle 10 angeführt.

Tabelle 10: DSC Ergebnisse aus der ersten Aufheizkurve.

	Glasübergangstemperatur T_g in °C	
	Polyether-NBE_50-PAG_4	Polyether-NBE_25-PAG_4
Unbelichtet	35	35
Belichtet	28	28

Die mit der Belichtung einhergehende Abnahme der Glasübergangstemperatur spricht für eine Reduktion des Vernetzungsgrades, da mit einer geringeren Netzwerkdichte eine höhere Mobilität der Ketten einhergeht, und bestätigte somit die photochemische Degradation des Netzwerkes. [48–51]

Die Formulierung der Mischung hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Dies deckte sich mit den Ergebnissen der Belichtungskinetik, die ebenso keinen Unterschied zwischen den verschiedenen Formulierungen aufwies (Abbildung 26).

4.3 Thermisch gehärtetes Epoxid-Anhydrid System

4.3.1 Konzeption

Abbildung 29 zeigt schematisch die Schritte, die das Epoxid-Anhydrid basierte System bei der thermischen Härtung und der anschließenden Belichtung mit UV Licht durchläuft.

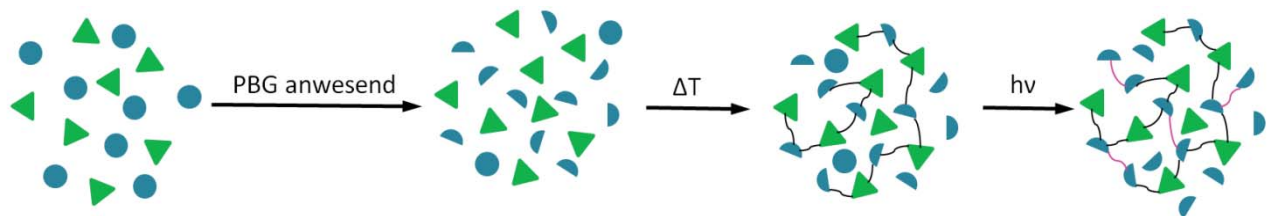


Abbildung 29: Schema der Spaltung des EpoxyNBE durch die Anwesenheit des Photobasengenerators, der thermische Härtung der Spaltprodukte und des Anhydrids, der photochemischen Spaltung der restlichen intakten EpoxyNBE-Monomere und Regeneration von Vernetzungsstellen; EpoxyNBE (●), HHMPA (▲), Spaltung der Esterbindung (-), regenerierte Vernetzungsstellen (-).

Die Epoxid-Anhydrid Mischung wurde in Gegenwart eines Photobasengenerators thermisch gehärtet. Dabei sollte durch die Öffnung des Epoxidsrings des *o*-Nitrobenzylesters (EpoxyNBE) und die Öffnung des Phthalsäureanhydrids ein Esternetzwerk gebildet werden. Zur Bildung dieses Netzwerkes kam es allerdings nicht, sondern lediglich zur Bildung von Polymeren und Oligomeren. Dies konnte mittels GPC Messungen nachgewiesen werden. Da vorangegangenen Arbeiten zeigten, dass eine thermische Härtung von EpoxyNBE mit Anhydriden unter Ausbildung eines unlöslichen Netzwerkes gelingt [9], ist davon auszugehen, dass der Photobasengenerator zu einer vorzeitigen Spaltung der Esterbindung in der *o*-NBE Gruppe führte. In Folge der Spaltung von EpoxyNBE werden mono-funktionelle Epoxide gebildet, die im Zuge der thermischen Härtung mit dem Anhydrid oligomere und polymere Verbindungen bilden.

Nach der thermischen Härtung wurde der Photobasengenerator durch UV Belichtung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) aktiviert, um die restlichen Esterbindungen in den *o*-NBE Gruppen zu spalten.

Bei höheren Belichtungs Dosen mit Licht von Wellenlängen über 300 nm wurde nicht nur eine Spaltung der reaktiven *o*-NB Alkoholgruppen der vorab gebildeten Polymere und Oligomere induziert, sondern auch eine Bildung von kovalenten Netzwerkstellen über Dimerisierungsreaktionen (u.a. Bildung von Azobenzenen durch Dimerisierung von

Nitrosobenzaldehyden). Es kam zur Bildung von unlöslichen Netzwerken, die für die Herstellung von negativen Photoresists eingesetzt werden konnten.

4.3.2 Herstellung von funktionellen Polymeren durch die thermische Härtung eines Epoxid-Anhydrid-basierten Systems

Die thermische Härtungsreaktion der Mischungen mit unterschiedlichen Photobasengenerator-Konzentrationen wurde mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 30 sind anhand der Formulierung Polyester-NBE_50-PBG_8 die Spektren vor und nach einer Härtung bei 100°C von 24 h gezeigt. Die charakteristischen Banden der C=O Vibrationen im Bereich von 1850 bis 1650 cm^{-1} sind der Formulierung zuzuschreiben, da sowohl das Monomer als auch der Härter dementsprechende Verbindungen enthalten waren. [52]

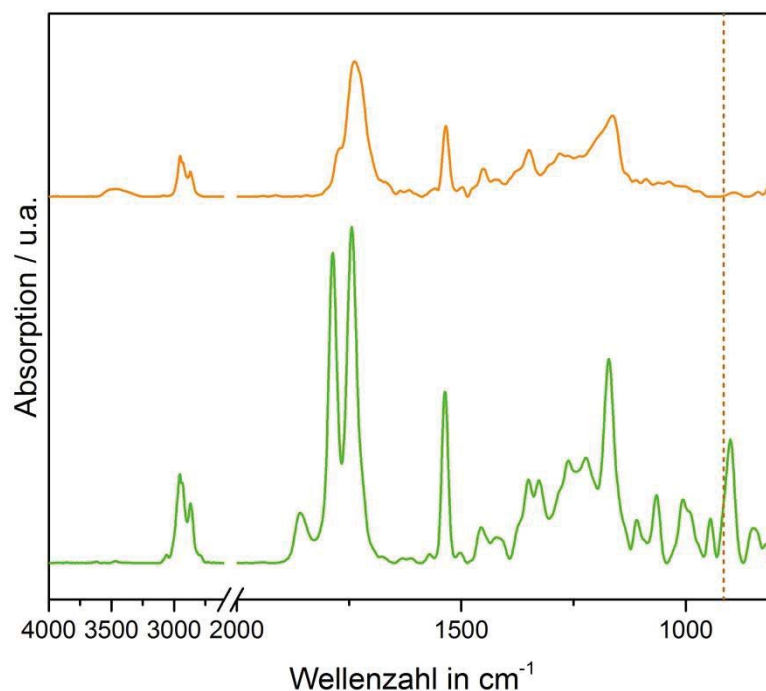


Abbildung 30: FT-IR Spektren von Polyester-NBE_50-PBG_8 vor der thermischen Härtung (grün), Polyester-NBE_50-PBG_8 nach 24 h Härtung bei 100°C (orange); Epoxid-Peak bei 916 cm^{-1} (strichliert), Anhydride im Bereich von 1850 bis 1650 cm^{-1} .

Der Epoxid-Peak bei 916 cm^{-1} nahm während der Härtung vollständig ab. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Ringöffnung der Epoxide zur Gänze stattgefunden hat und kovalente Bindungen mit dem Härter eingegangen wurden. Allerdings wies das

Spektrum nach der Härtung im Wellenzahlbereich der aliphatischen Ester ($1750 - 1725 \text{ cm}^{-1}$) zwei Absorptionspeaks auf. Der neu gebildete zweite Peak befand sich an einer anderen Position als der Peak, der dem Ester aus der Anhydrid-Härtung zugesprochen werden konnte. Dies ist ein Hinweis auf die vorzeitige Spaltung der *o*-NBE Gruppe und die damit zusammenhängende Polymerisation der monofunktionellen Spaltprodukte. [52]

Unterstützt wurde diese Theorie der vorzeitigen Aufspaltung des *o*-NBE und der Polymerisation der Spaltprodukte von der Tatsache, dass die Probe nach der Härtung in organischen Lösungsmitteln wie THF löslich war. Hätte bei der Härtung eine Netzwerkbildung stattgefunden, wie ursprünglich das Ziel war, müsste das System aufgrund seiner Vernetzungsstellen unlöslich sein. Mittels Gelpermeationschromatographie wurde herausgefunden, dass die Harzformulierungen nach der Härtung zum Teil als Polymer, aber auch in Form von Oligomeren und Monomeren vorliegen (Abbildung 31).

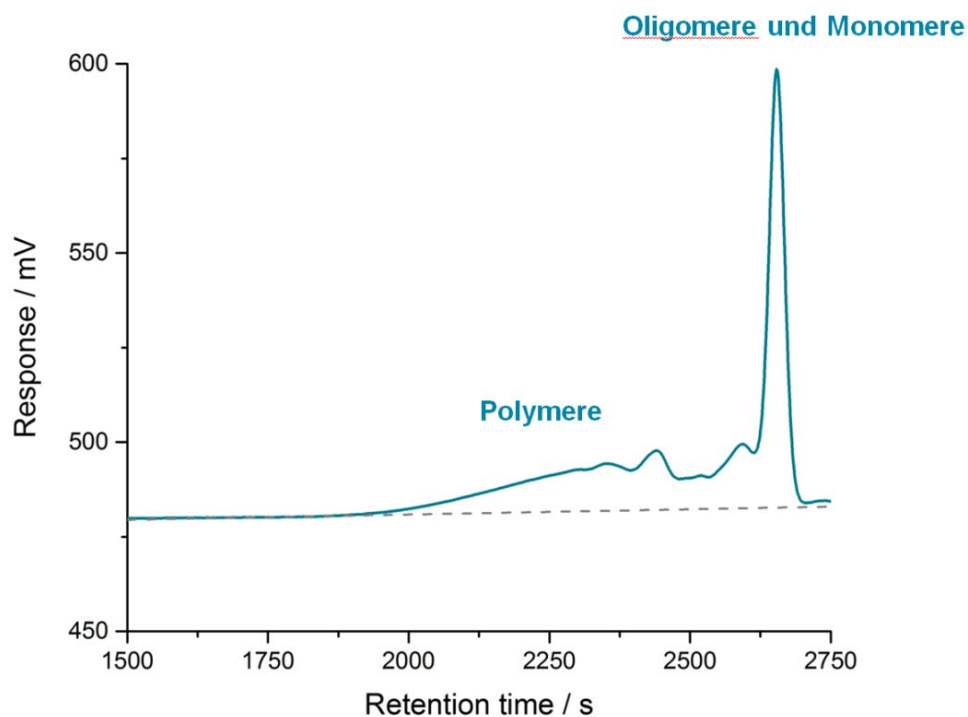


Abbildung 31: Gelpermeations-Chromatogramm von Polyester-NBE_50-PBG_6 nach der Härtung.

Da Diepoxide und Anhydride grundsätzlich unlösliche Netzwerke bilden [9] und das tertiäre Amin in der Formulierung lediglich die Ringöffnung der Epoxidgruppen beschleunigt, ist daraus zu schließen, dass der Photobasengenerator in den Mechanismus der Netzwerkbildung eingreift. Es wird angenommen, dass die Basizität des

Photobasengenerators ausreichend hoch ist, dass es bereits im nicht-aktivierten unbelichteten Zustand zur Spaltung der *o*-NBE Bindungen kam (Abbildung 17). Für eine detaillierte Aufklärung dieser Mechanismen sind weitere Charakterisierungen, wie beispielsweise NMR-Messungen und weitere FT-IR Messungen nötig.

Die FT-IR Kinetik der Ringöffnung des Epoxids ist in Abbildung 32 ersichtlich. Die Geschwindigkeit der Ringöffnung war hoch und offensichtlich unabhängig von der Konzentration an Photobasengenerator in der Formulierung.

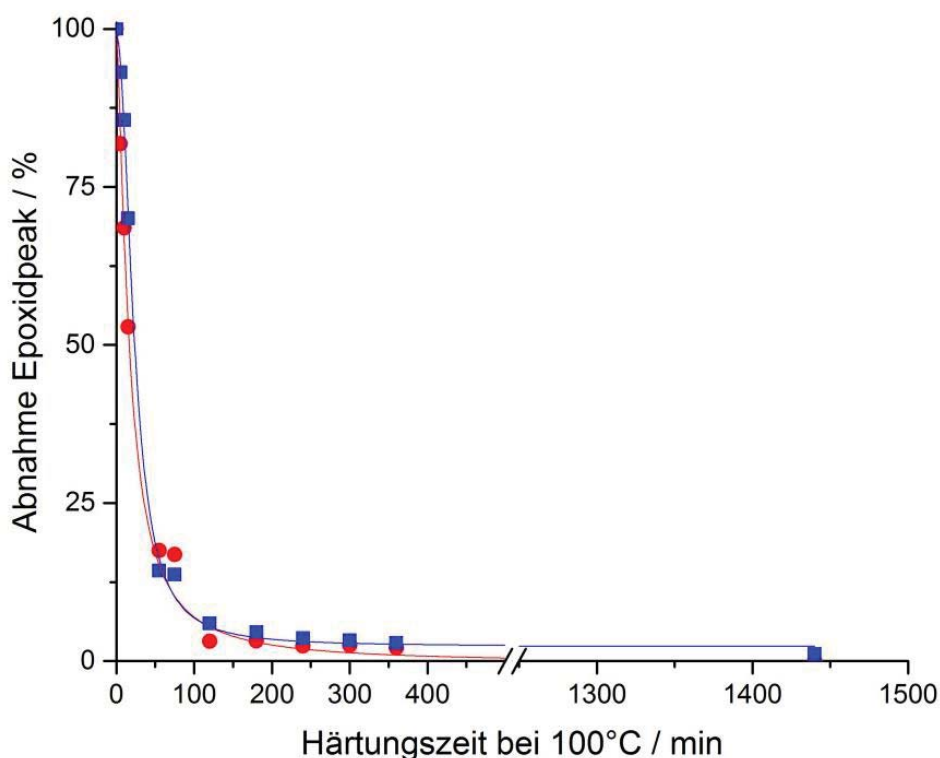


Abbildung 32: FT-IR Kinetik der thermischen Härtung durch Verfolgung des Epoxid-Signals bei 916 cm^{-1} von Polyester-NBE_50-PBG_6 (●) und Polyester-NBE_50-PBG_8 (■).

Wie bereits erwähnt, führte die Stärke des Photobasengenerators bereits im inaktiven Zustand zu einer Spaltung der *o*-NBE Gruppen. Daher konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die bei der Härtungsreaktion stattfindende Epoxidringöffnung ebenso beschleunigt wurde. Wie allgemein bekannt, können diese Ringöffnungsreaktionen auch basisch katalysiert werden (siehe Kapitel 2.1.2.2). Dies wäre auf jeden Fall gegeben, würde der Photobasengenerator bereits bei der thermischen Härtung im ausgelösten Zustand vorliegen. Da er zu diesem Zeitpunkt jedoch noch inaktiv war, ist fraglich ob eine derartige Unterstützung stattfand. Dass beide Formulierungen dieselbe Härtungsrate aufwiesen, ist dabei nicht aussagekräftig, da die Formulierungen beide eine hohe Konzentration an Photobasengenerator beinhalten. Um zu klären ob sich die Anwesenheit des inaktiven

Photobasengenerators positiv auf die Epoxidringöffnung auswirkt, müssten weitere FT-IR Messungen an Formulierungen mit geringeren Konzentrationen an Photobasengenerator durchgeführt werden.

4.3.3 Photoisomerisierung von funktionellen Polymeren mit *o*-Nitrobenzylalkoholgruppen

Wie bereits erwähnt, wurde vor der Belichtung des Systems mit UV Licht über 300 nm die Aktivierung des Photobasengenerators durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm durchgeführt. Dadurch lieferte der aktivierte Photobasengenerator eine basische Umgebung, welche die verbleibenden Estergruppen im Polymer zersetzte. Eine darauffolgende Belichtung mit UV Licht über 300 nm löste separat die Umlagerung der gebildeten *o*-NB Alkohole aus.

Die charakteristischen FT-IR Spektren der Probe Polyester-NBE_50-PBG_6 vor und nach der UV Belichtung ($\lambda > 300$ nm), beide nach Aktivierung des Photobasengenerators, sind in Abbildung 33 dargestellt.

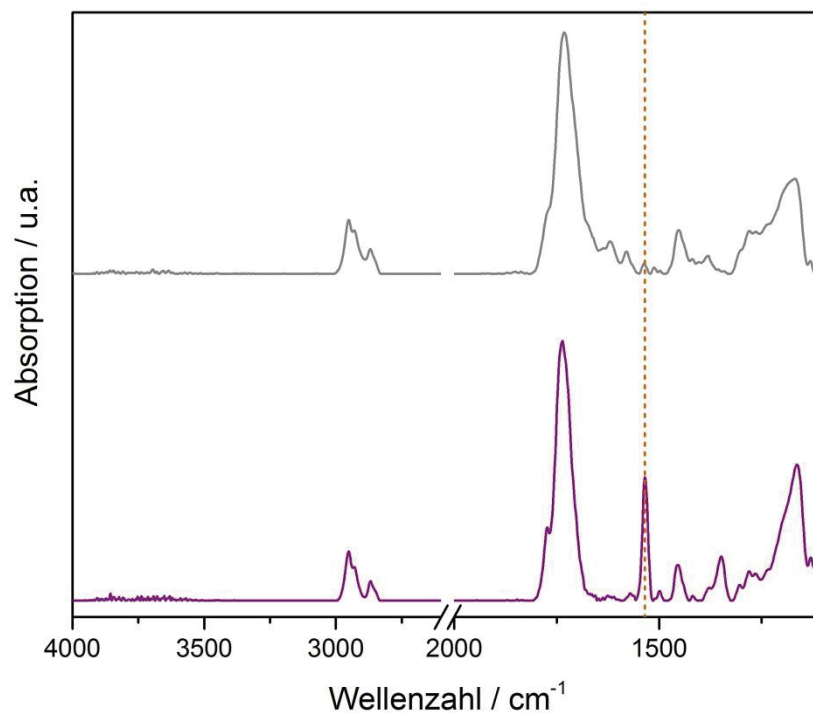


Abbildung 33: FT-IR Spektren von Polyester-NBE_50-PBG_6 nach der Aktivierung des Photobasengenerators und vor der Belichtung mit UV-Licht (>300 nm) (violette Linie), nach der Belichtung mit UV-Licht (>300 nm) (graue Linie); Nitro-Peak bei 1535 cm^{-1} (strichliert).

Bei Spaltung der *o*-NB Alkohole wurden die in ortho-Position befindlichen Nitrogruppen unter Abgabe eines Sauerstoffatoms in Nitrosogruppen umgewandelt. Diese Reaktion kann durch die Abnahme des Nitro-Peaks bei 1535 cm^{-1} beobachtet werden. Die vollständige Abnahme dieses Peaks spricht für einen vollständigen Umsatz.

Abbildung 34 zeigt die dazugehörige FT-IR Kinetik zur Spaltung der *o*-Nitrobenzylalkoholgruppen mit UV Licht ($\lambda > 300\text{ nm}$). Die Kinetik wurde über eine quantitative Auswertung der Abnahme der Nitro-Peaks bei 1535 cm^{-1} bestimmt.

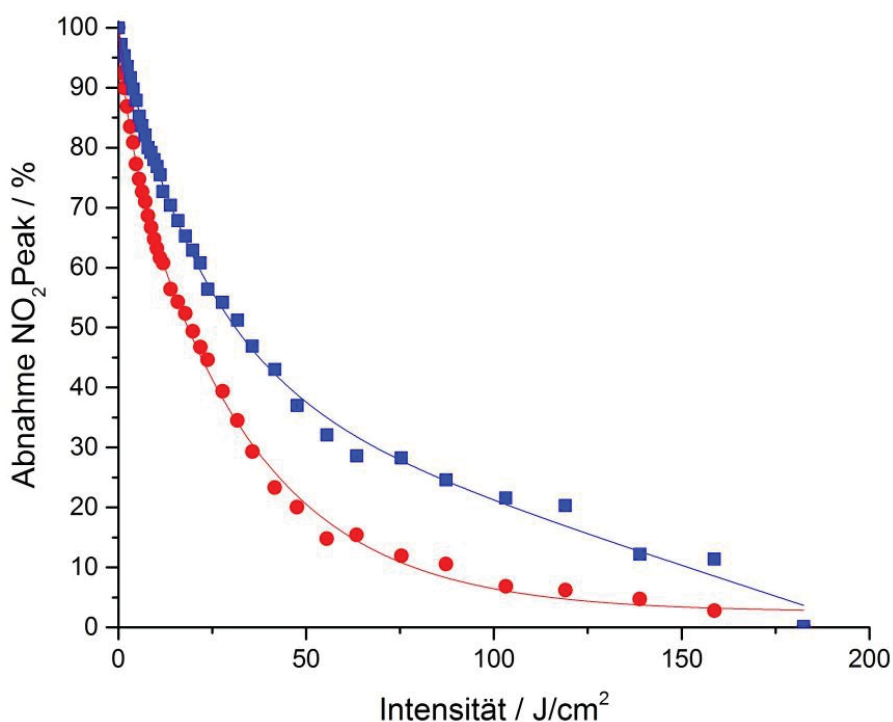


Abbildung 34: FT-IR Belichtungskinetik durch Verfolgung der Abnahme des Nitro-Peaks bei 1535 cm^{-1} von Polyester-NBE_50-PBG_6 (●) und Polyester-NBE_50-PBG_8 (■) mit UV Licht ($\lambda > 300\text{ nm}$) nach der Aktivierung des Photobasengenerators.

Auffällig war, dass die Formulierung mit einer höheren Konzentration an Photobasengenerator eine niedrigere Spaltungseffizienz der *o*-NB Alkoholgruppen aufwies. Dieses Phänomen kann mit internen Filtereffekten erklärt werden (siehe schematische Darstellung in Abbildung 35).

Zum einen kamen diese Filtereffekte bereits bei der Aktivierung des Photobasengenerators durch UV Licht einer Wellenlänge von 254 nm zum Tragen, zum anderen allerdings auch bei der anschließenden Belichtung mit UV Licht über 300 nm , welche zur Isomerisierung der photolabilen Gruppen führen sollte.

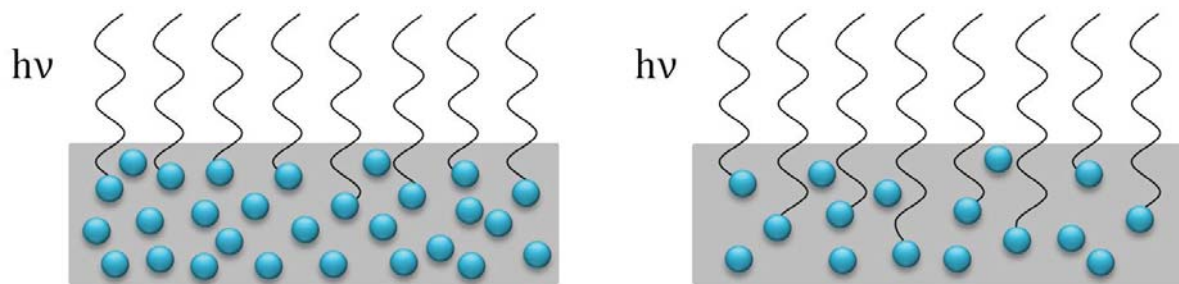


Abbildung 35: Schema des internen Filtereffekts bei Aktivierung des Photobasengenerators und UV induzierter Spaltung des Esters; hohe Konzentration (links), geringe Konzentration (rechts).

Zuerst soll der Filtereffekt bei der Auslösung des Photobasengenerators ($\lambda = 254 \text{ nm}$) erklärt werden: Je höher die Konzentration an Photobasengenerator in der Formulierung ist, desto wahrscheinlicher ist es bei homogener Verteilung, dass dieser sich auch in großer Menge an der Oberfläche der Probe befindet. Diese Photobasengenerator-Moleküle absorbieren sämtliche auf die Probe auftreffenden UV Strahlen ($\lambda = 254 \text{ nm}$), werden aktiviert und bilden dadurch eine basische Umgebung. Dieses basische Milieu soll die Spaltung der verbleibenden *o*-NBE-Bindungen induzieren. Durch die Absorption der UV Strahlen durch Photobasengenerator-Moleküle an der Oberfläche werden allerdings die tiefer gelegenen Moleküle abgeschirmt und können nicht ausgelöst werden. Dementsprechend findet die Bildung der basischen Umgebung nur an der Oberfläche statt. Bei einer geringeren Konzentration an Photobasengenerator in der Formulierung ist es allerdings so, dass der Photobasengenerator nicht in großer Menge auf der Oberfläche vorhanden ist. Dadurch kann ein Teil der UV Strahlen ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ins Innere der Probe gelangen, um dort befindliche Photobasengenerator-Moleküle zu aktivieren. Dementsprechend wird überall in der Probe ein basisches Milieu gebildet, welches die Spaltung der *o*-NBE Gruppen induzieren kann. [47] Die Wirkung des aktiven Photobasengenerators kann also überall in der Probe zum Einsatz kommen.

Wie bereits vorab erwähnt, kommt es durch hohe Konzentrationen an Photobasengenerator auch bei der Belichtung mit einer Wellenlänge über 300 nm zu Filtereffekten:

Das Absorptionsmaximum des verwendeten Photobasengenerators liegt bei 254 nm , jedoch ist nicht bekannt, wo genau sich sein Absorptionsbereich befindet. Sollte dieser bis über 300 nm reichen, würde das bedeuten, dass der Photobasengenerator die Fähigkeit besitzt das UV Licht mit einer Wellenlänge über 300 nm , welches zur Belichtung eingesetzt wurde, zu absorbieren.

Es kann also festgehalten werden, dass aufgrund von internen Filtereffekten eine geringere Konzentration an Photobasengenerator in der Formulierung der Spalteffizienz förderlich ist: Auf der einen Seite führt sie bei der Aktivierung des Photobasengenerators zu einer gleichmäßigen Ausbildung eines basischen Milieus, welches die Spaltung der *o*-NBE bewirken soll. Auf der anderen Seite können die UV Strahlen mit einer Wellenlänge über 300 nm besser zu den Esterbindungen des *o*-NBE vordringen, welche sie zur Spaltung anregen sollen, ohne von Photobasengenerator-Molekülen absorbiert zu werden.

4.3.4 Photochemische Vernetzung des Polymers durch Regeneration von kovalenten Bindungen

Bei der durch die Belichtung induzierte Photoisomerisierung der *o*-NB Alkoholgruppen wurden Nitrosobenzaldehyde gebildet. Bei Nitrosobenzaldehyden handelt es sich um labile Substanzen, welche bei Exposition mit UV Licht weiterreagieren. Durch die Reaktion von zwei Nitrosobenzaldehyden miteinander kommt es zu Bildung von Azobenzol-Gruppen (Abbildung 12). Wenn die reagierenden Nitrosobenzaldehyde zu zwei verschiedenen Polymerketten gehören, so werden diese über die gebildete Azo-Verbindung miteinander verknüpft; eine Vernetzungsstelle wird gebildet. Mit dieser Netzwerkbildung geht eine Reduktion der Löslichkeit einher, welche mittels Sol-Gel Messungen verfolgt werden kann (Abbildung 36).

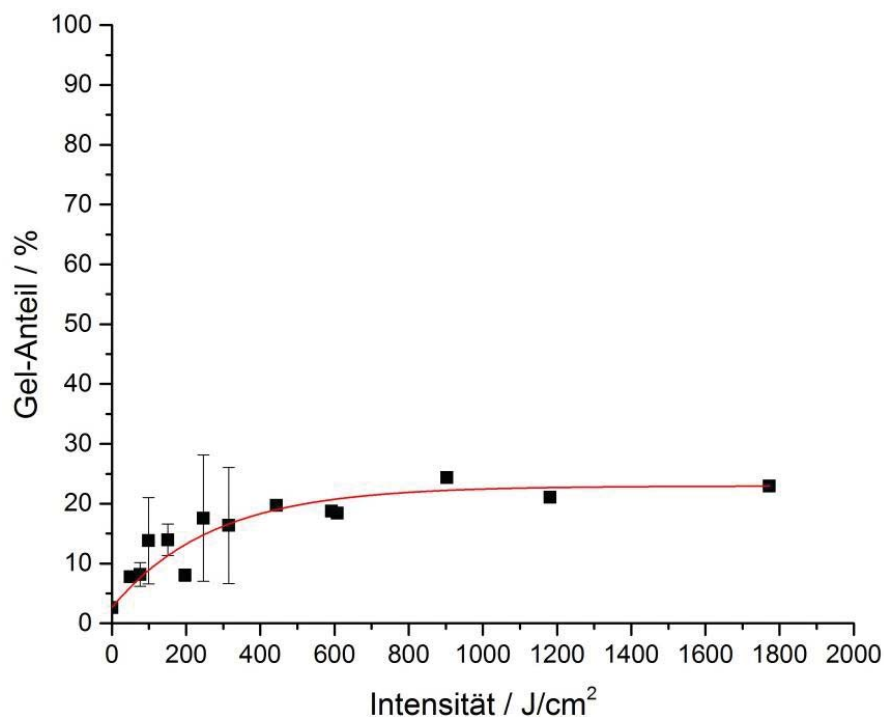


Abbildung 36: Sol-Gel Messungen: Generieren von Vernetzungsstellen in funktionellen Polymeren durch Photoisomerisierung von *o*-NB Alkoholgruppen.

Vor der Belichtung war die Probe noch löslich und bestand, wie bei den GPC-Messungen (Abbildung 31) festgestellt wurde, aus polymeren, oligomeren und monomeren Anteilen.

Durch die Einwirkung von UV Strahlung nahm der Gel-Anteil der Probe nichtlinear zu, bis er bei einer Belichtungsdosis von ungefähr 700 J/cm^2 eine Art Plateau erreichte. Dieser maximal erreichte Gel-Anteil betrug 24 %. Neben den Polymerfraktionen waren in der Probe zu einem großen Anteil (~60 %) Oligomere und Monomere vorhanden (Abbildung 31). Die Bildung von kovalenten Bindungen bewirkte im Fall der Oligo- und Monomeren keine Vernetzung, sondern stellte vielmehr lediglich eine Verlängerung von Ketten dar. Infolgedessen blieben sie als lösliche Anteile erhalten. Der Gel-Anteil nahm nur zu, wenn es zur Bildung mehrerer kovalenter Bindungen zwischen zwei Polymerketten und somit zur Ausbildung eines unlöslichen Netzwerkes kam (siehe schematische Darstellung in Abbildung 37).

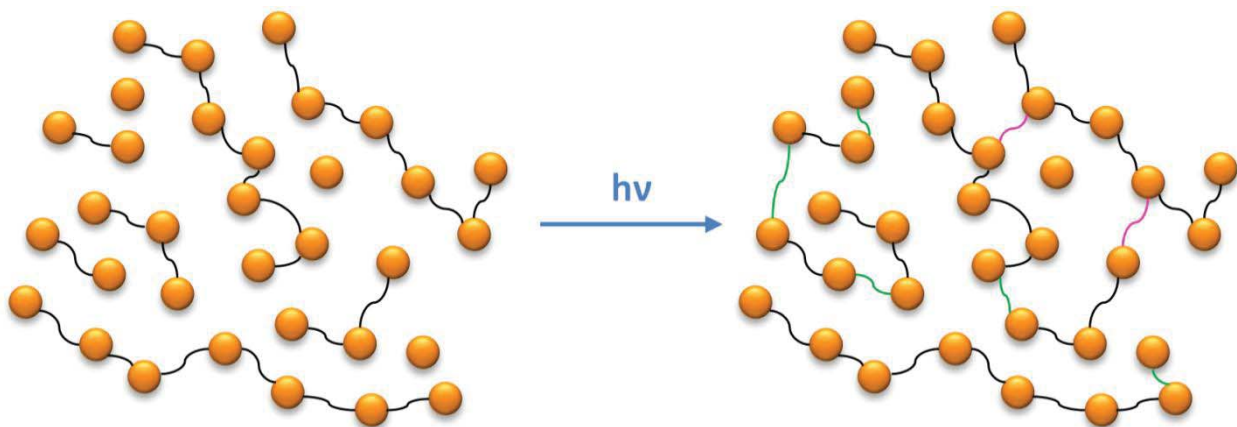


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Bildung von kovalenten Bindungen in Oligomeren als Kettenverlängerung (~) oder Vernetzungsstellen (~).

Ein weiterer Grund für die geringe Vernetzung, welche nur zu einem Gel-Anteil von ungefähr 24 % führte, könnte aber auch in der Natur der Verbindungsstellen selbst gelegen haben. Azo-Verbindungen, wie sie durch eine höhere UV Belichtungsdosis formiert wurden, weisen eine gelblich-bräunliche Verfärbung auf und wirken wie ein innerer Filter. Das heißt, dass sie danach auftreffende UV Strahlen absorbieren und somit den Ablauf von weiteren Photomechanismen hemmen können. Das könnte sich limitierend auf den Vernetzungsgrad auswirken. [28–30, 35]

Es ist anzunehmen, dass eine Belichtung mit sehr hohen Dosen wiederum eine Degradation des gesamten Polymers zur Folge hatte. Die dazu notwendige Belichtungsdosis wurde in diesen Versuchen jedoch nicht ermittelt.

4.3.5 Herstellung eines Negativresists durch die photochemische Vernetzung von funktionellen Polymeren

Durch eine hohe Belichtungsdosis wurden die durch die Isomerisierung der *o*-NB Alkoholgruppen gebildeten Nitrosobenzaldehyde zu einer Folgereaktion angeregt. Die daraus resultierenden Azo-Verbindungen wurden sowohl im Zuge von Kettenverlängerungen als auch von Verknüpfungen zwischen den Polymerketten gebildet. Durch die Azo-Vernetzungsstellen zwischen den Ketten wurde ein partielles Netzwerk aufgebaut und infolgedessen ein Teil der Formulierung unlöslich (laut Kapitel 3.5.4 ~24%). Trotz der geringen Vernetzungsdichte war die Herstellung eines Negativresists möglich. (Abbildung 38). Die Bereiche, die belichtet und dadurch unlöslich wurden, erscheinen durch die Bildung der Azo-Brücken gelblich. [28–31, 35, 36]

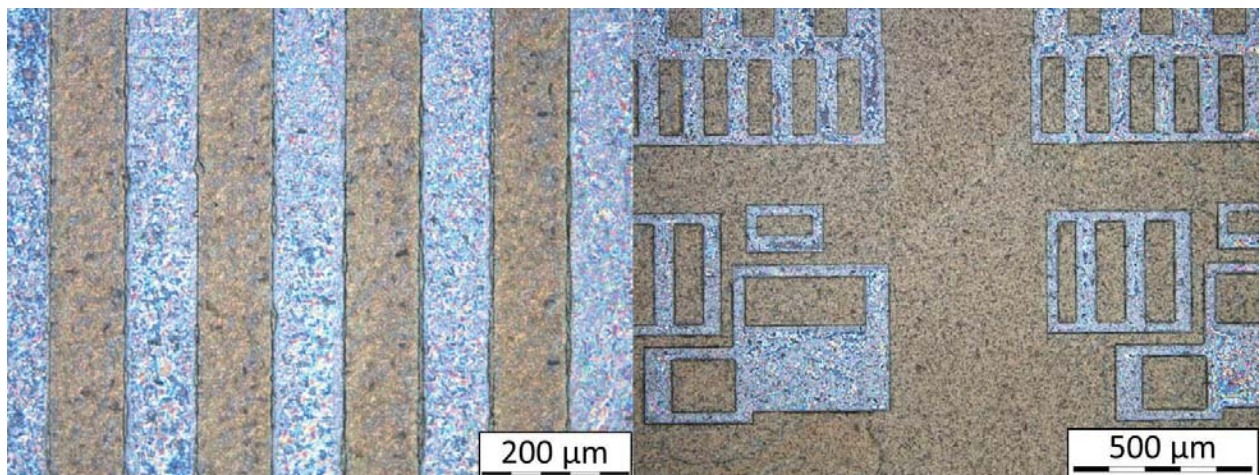


Abbildung 38: Mikroskopaufnahme eines strukturierten Negativresists (Polyester-NBE_50-PBG_6; Belichtungsdosis 591 J/cm^2)

4.3.6 Untersuchung der Auswirkung der photochemischen Vernetzung der funktionellen Polymere

In den vorangehenden Kapiteln wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Einwirkung von UV Strahlung durch die Bildung von Azo-Verbindungen zur Netzwerkbildung führte. Diese Theorie wurde von den Ergebnissen der DSC Messungen im Rahmen der thermischen Analyse weiter gestützt (Tabelle 11). Jene Proben, welche UV Licht ausgesetzt wurden, wiesen eine um 10°C höhere Glasübergangstemperatur auf als die unbelichteten. Dieser Anstieg der Glasübergangstemperatur kann auf eine geringere Mobilität der Ketten zurückgeführt werden. Eine Ursache für eine derartige Einschränkung der

Kettenbeweglichkeit kann eine Erhöhung des Vernetzungsgrades sein, welche durch die Bildung von Azo-Brücken zwischen den Polymerketten zu Stande kam. [48–51]

Tabelle 11: DSC Ergebnisse aus der ersten Aufheizkurve.

	Glasübergangstemperatur T_g in °C
	Polyester-NBE_50-PBG_6
Unbelichtet	40
Belichtet	50

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit zeigt neue Wege zur Herstellung von photoschaltbaren Epoxidharzen auf. Beruhend auf der photoinduzierten Umlagerung von ortho-Nitrobenzylesterbindungen konnte eine gezielte und orts aufgelöste Bildung und Spaltung von polymeren Netzwerken erreicht werden. Im Rahmen der Arbeiten wurde ein photosensitives Monomer, ein ortho-Nitrobenzylesterderivat mit zwei funktionellen Epoxidgruppen, eingesetzt, um polymere Netzwerke mit photoschaltbaren Eigenschaften herzustellen.

Im ersten Ansatz wurde eine photoinduzierte kationische Härtung des photosensitiven Epoxids in Gegenwart eines Photosäuregenerators und eines monofunktionellen Epoxids (Verringerung der Netzwerkstellen im Duomer) durchgeführt. Durch eine Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht konnte die Initiierung der Ringöffnung erzielt werden, ohne die Umlagerungsreaktion der *o*-NBE Gruppen auszulösen. Auf Grund der geringen Reaktivität des photosensitiven Monomers wurde jedoch ein thermischer Nachhärtungsschritt bei 100°C benötigt. Mittels FT-IR Messungen wurde festgestellt, dass zum einen eine geringere Konzentration von Photosäuregenerator und zum anderen ein größerer Anteil an monofunktionellem Monomer für die Reaktionsrate förderlich sind.

Die photolabilen *o*-NBE Gruppen des Netzwerkes wurden anschließend durch UV Licht gespalten, wobei weder die Konzentration des Photosäuregenerators noch das Verhältnis von monofunktionellem zu di-funktionellem Epoxid eine Auswirkung auf den Umsatz der Nitrogruppen oder die Geschwindigkeit der Isomerisierungsreaktion hatte. Es konnte festgestellt werden, dass die photoinduzierte Degradation des Netzwerkes eine Erhöhung der Löslichkeit zur Folge hat. Diese Eigenschaftsänderung wurde genutzt, um einen Positivresist herzustellen. Die Degradation des Epoxidharzes durch UV Licht konnte auch in DSC Messungen gezeigt werden; sie führte zu einer Abnahme der Glasübergangstemperatur von 7°C im Vergleich zum unbelichteten Netzwerk. Bei höheren Belichtungs Dosen wurden über Nebenreaktionen (u.a. Bildung von Azo-Verbindungen) kovalente Bindungsstellen zwischen den Polymerketten regeneriert, wodurch es zu einer erneuten Netzwerkverdichtung und einer Reduktion der Löslichkeit kam. Bei sehr hohen Belichtungs Dosen konnte eine Degradation des Netzwerkes festgestellt werden.

Der zweite Ansatz nutzte die Regeneration der Netzwerkstellen bei höheren Belichtungs Dosen aus, um Polymere zu vernetzen. In Gegenwart eines Photobasengenerators, eines Anhydridhärters und eines Aminbeschleunigers wurden die Esterbindungen des photosensitiven Epoxymonomers gespalten. Gleichzeitig kam es

während der thermischen Härtungsreaktion zur Bildung von oligomeren und polymeren Esterverbindungen über die Ringöffnung der Epoxidgruppen durch den Anhydridhärter. Funktionelle Polyester mit photoreaktiven *o*-NB Alkoholseitengruppen wurde erhalten, die mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert wurden.

Ob die Ringöffnungsreaktion der Epoxide durch die Anwesenheit des inaktiven Photobasengenerators katalysiert wurde, konnte nicht verifiziert werden, jedenfalls wurde die Härtungsgeschwindigkeit nicht signifikant von der Konzentration des Photobasengenerators beeinflusst. Um die Mechanismen, die während der thermischen Härtung des Systems abliefen, genau aufzuklären, sind NMR-Messungen und zusätzliche FT-IR Messungen nötig.

Anschließend wurden die gebildeten Polymere mit UV-Licht belichtet und die Umlagerungsreaktion der *o*-NB Alkoholgruppen mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt. Die FT-IR Messungen zeigten, dass eine niedrigere Konzentration an Photobasengenerator zu einer besseren Spalteffizienz führte. Dies ist internen Filtereffekten zuzuschreiben.

Bei höheren UV Belichtungs Dosen traten bei der Photoisomerisierung der *o*-NBE Gruppen Nebenreaktionen auf (u.a. die Bildung von Azo-Verbindungen), die neue Netzwerkstellen zwischen den Polymerketten bildeten und dementsprechend zur Bildung eines Netzwerkes beitrugen. Der Großteil (~75 %) des Systems blieb jedoch löslich, da der große Anteil an Oligo- und Monomeren in der Probe zu Kettenverlängerungen führte anstatt Netzwerkverbindungen zu erzeugen. Die Herstellung eines Negativresists gelang trotz des geringen Gelanteils. Die DSC Ergebnisse zeigten, dass eine Belichtung der Formulierung zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur um 10°C führte. Dies spricht zudem für die Bildung eines Netzwerkes durch den Einfluss von UV Licht.

Die Spaltung von *o*-NBE Bindungen durch von Photobasengeneratoren gebildete Basen ist das Ziel weiterführender Arbeiten. Da es allerdings in den untersuchten System bereits vor der Belichtung des Photobasengenerators zur Zersetzung der Esterbindung kam, sollten weiterführende Versuche mit einem Photobasengenerator geringerer Basizität durchgeführt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im referierten Journal „Polymer“ unter dem Titel „Light triggered formation of photo-responsive epoxy based networks“ publiziert (Ausgabe 109, Seite 349-357, 2017).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Wei M, Gao Y, Li X, Serpe MJ. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* 2017.
- [2] Stuart MAC, Huck WTS, Genzer J, Muller M, Ober C, Stamm M et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature materials* 2010;9:101–13.
- [3] Reichmanis E, Houlihan FM, Nalamasu O, Neenan TX. Chemical amplification mechanisms for microlithography. *Chem. Mater.* 1991;3:394–407.
- [4] Buchwalter SL, Kosbar LL. Cleavable epoxy resins: Design for disassembly of a thermoset. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1996;34:249–60.
- [5] Burillo G, Clough RL, Czvikovszky T, Guven O, Le Moel A, Liu W et al. Polymer recycling: Potential application of radiation technology. *Radiation Physics and Chemistry* 2002;64:41–51.
- [6] Blank WJ, He ZA, Picci M. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction. *J. Coatings Tech.* 2002;74:33–41.
- [7] Osamu Hara. Curing agents epoxy resins. *Three Bond Technical News* 1990.
- [8] Buddrus J SB. *Grundlagen der organischen Chemie.* 4th ed. Berlin, New York: De Gruyter; 2011.
- [9] Smith JDB. Metal acetylacetonates as latent accelerators for anhydridehyphen;cured epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 1981;26:979–86.
- [10] DiCiccio AM, Coates GW. Ring-opening copolymerization of maleic anhydride with epoxides: a chain-growth approach to unsaturated polyesters. *Journal of the American Chemical Society* 2011;133:10724–7.
- [11] Fan R-H, Hou X-L. Tributylphosphine-catalyzed ring-opening reaction of epoxides and aziridines with acetic anhydride. *Tetrahedron Letters* 2003;44:4411–3.
- [12] Azizi N, Saidi MR. Highly chemoselective addition of amines to epoxides in water. *Organic letters* 2005;7:3649–51.
- [13] Azizi N, Saidi MR. Highly efficient ring opening reactions of epoxides with deactivated aromatic amines catalyzed by heteropoly acids in water. *Tetrahedron* 2007;63:888–91.
- [14] Azoulay S, Manabe K, Kobayashi S. Catalytic asymmetric ring opening of meso-epoxides with aromatic amines in water. *Organic letters* 2005;7:4593–5.
- [15] Ito K-i, Shigeru Y, Kawata Y-u, Ito K, Tsunooka M. Photo-initiated and thermal curing of epoxides by the use of photo-base generators bearing acyloxyimino groups. *Can. J. Chem.* 1995;73:1924–32.

- [16] Brocas A-L, Mantzaridis C, Tunc D, Carlotti S. Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization. *Progress in Polymer Science* 2013;38:845–73.
- [17] Li Y, Tan Y, Herdtweck E, Cokoja M, Kühn FE. Synthesis of nitrile coordinated Lewis acids $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{R})_3$ and their application in catalytic epoxide ring-opening reactions. *Applied Catalysis A: General* 2010;384:171–6.
- [18] Houlihan FM, Neenan TX, Reichmanis E, Kometani JM, Chin T. Design, synthesis, characterization, and use of all-organic, nonionic photogenerators of acid. *Chem. Mater.* 1991;3:462–71.
- [19] Steidl L, Jhaveri SJ, Ayothi R, Sha J, McMullen JD, Ng SYC et al. Non-ionic photo-acid generators for applications in two-photon lithography. *J. Mater. Chem.* 2009;19:505–13.
- [20] Shirai M, Tsunooka M. Photoacid and Photobase Generators: Prospects and Their Use in the Development of Polymeric Photosensitive Systems. *BCSJ* 1998;71:2483–507.
- [21] Shirai M, Suyama K, Okamura H, Tsunooka M. Development of Novel Photosensitive Polymer Systems Using Photoacid and Photobase Generators. *J. Photopol. Sci. Technol.* 2002;15:715–30.
- [22] Crivello JV. Photoinitiated Cationic Polymerization. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1983;13:173–90.
- [23] Crivello JV. A new visible light sensitive photoinitiator system for the cationic polymerization of epoxides. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2009;47:866–75.
- [24] Bi Y, Neckers DC. A Visible Light Initiating System for Free Radical Promoted Cationic Polymerization. *Macromolecules* 1994;27:3683–93.
- [25] Crivello JV, Lee JL. Alkoxy-substituted diaryliodonium salt cationic photoinitiators. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1989;27:3951–68.
- [26] Sun X, Gao JP, Wang ZY. Bicyclic guanidinium tetraphenylborate: a photobase generator and a photocatalyst for living anionic ring-opening polymerization and cross-linking of polymeric materials containing ester and hydroxy groups. *Journal of the American Chemical Society* 2008;130:8130–1.
- [27] Holmes CP. Model studies for new o-nitrobenzyl photolabile linkers: Substituent effects on the rates of photochemical cleavage. *The Journal of Organic Chemistry* 1997;62:2370–80.
- [28] Bochet CG. Photolabile protecting groups and linkers. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 2002:125–42.
- [29] Reichmanis E, Smith BC, Gooden R. O-nitrobenzyl photochemistry: Solution vs. solid-state behavior. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1985;23:1–8.
- [30] Guillier F, Orain D, Bradley M. Linkers and cleavage strategies in solid-phase organic synthesis and combinatorial chemistry. *Chemical Reviews* 2000;100:2091–158.

- [31] Edler M, Mayrbrugger S, Fian A, Trimmel G, Radl S, Kern W et al. Wavelength selective refractive index modulation in a ROMP derived polymer bearing phenyl- and ortho-nitrobenzyl ester groups. *J. Mater. Chem. C* 2013;1:3931.
- [32] Schwalm R. Lithographic Evaluation of One-Component Deep-UV Resists Containing o-Nitrobenzyl Ester Moieties. *J. Electrochem. Soc.* 1989;136:3471.
- [33] Houlihan FM, Shugard A, Gooden R, Reichmanis E. Nitrobenzyl ester chemistry for polymer processes involving chemical amplification. *Macromolecules* 1988;21:2001–6.
- [34] Zhu QQ, Schnabel W, Schupp H. Formation and decay of nitronic acid in the photorearrangement of o-nitrobenzyl esters. *Journal of Photochemistry* 1987;39:317–32.
- [35] Barzynski H, Sanger D. Zur Photolyse von makromolekularen o-Nitrobenzylderivaten. *Angew. Makromol. Chemie* 1981;93:131–41.
- [36] Il'ichev YV, Schworer MA, Wirz J. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds: methyl ethers and caged ATP. *Journal of the American Chemical Society* 2004;126:4581–95.
- [37] Solomek T, Mercier S, Bally T, Bochet CG. Photolysis of ortho-nitrobenzylic derivatives: the importance of the leaving group. *Photochemical & photobiological sciences Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* 2012;11:548–55.
- [38] Reichmanis E. A novel approach to o-nitrobenzyl photochemistry for resists. *J. Vac. Sci. Technol.* 1981;19:1338.
- [39] Wang Z. *Comprehensive organic name reactions and reagents*. Chichester [u.a.]: Wiley; 2010.
- [40] Fukukawa K-i, Ueda M. Recent Progress of Photosensitive Polyimides. *Polym J* 2008;40:281–96.
- [41] Gaplovsky M, Il'ichev YV, Kamdzhilov Y, Kombarova SV, Mac M, Schworer MA et al. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds: 2-nitrobenzyl alcohols form 2-nitroso hydrates by dual proton transfer. *Photochemical & photobiological sciences Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* 2005;4:33–42.
- [42] Ito H. Chemical amplification resists: Inception, implementation in device manufacture, and new developments. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2003;41:3863–70.
- [43] Ito T, Okazaki S. Pushing the limits of lithography. *Nature* 2000;406:1027–31.
- [44] Nissen D. *Beitrag zur Analytik von Polyesterfasern*. Opladen: Westdt. Verl; 1975.
- [45] Radl S. *Smart Polymers with switchable Properties: Schaltbare intelligente Polymere fur Selbstheilungs- und Recyclingstrategien*. Dissertation MU Leoben; 2015.
- [46] Crivello JV, Sangermano M. Visible and long-wavelength photoinitiated cationic polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2001;39:343–56.

- [47] Scherzer T. Depth Profiling of the Degree of Cure during the Photopolymerization of Acrylates Studied by Real-Time FT-IR Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 2002;56:1403–12.
- [48] Ehrenstein GW. *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*. München: Hanser; 2004.
- [49] Wisanrakkit G, Gillham JK. The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high-T_g amine/epoxy system: Chemical and diffusion-controlled reaction kinetics. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990;41:2885–929.
- [50] Stutz H, Illers K-H, Mertens J. A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1990;28:1483–98.
- [51] Nielsen LE. Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 1969;3:69–103.
- [52] Socrates G. *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons; 1998.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<i>Abbildung 1: Reaktion eines Epoxids mit einer Carbonsäure. [6]</i>	3
<i>Abbildung 2: Saure (3) und basische (4) Katalyse der Epoxidringöffnung. [8]</i>	3
<i>Abbildung 3: Reaktion eines Epoxids mit einem Anhydrid. [10]</i>	4
<i>Abbildung 4: Nicht katalysierte Reaktion eines Anhydrids mit einem Epoxid. [6]</i>	5
<i>Abbildung 5: Reaktion eines Epoxids mit einem Amin. [12]</i>	5
<i>Abbildung 6: Reaktion eines Epoxids mit einem tertiären Amin. [6]</i>	5
<i>Abbildung 7: Photolyse von Diaryliodonium-Salzen und anschließende Ringöffnung von Epoxiden. [3, 22, 23, 25]</i>	7
<i>Abbildung 8: Schematische Darstellung der Photoreaktion von Nitrobenzylestern. [29]</i>	10
<i>Abbildung 9: Herstellung von Negativ- und Positivresists. [3, 40]</i>	11
<i>Abbildung 10: Synthese von (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) (EpoxyNBE). [45]</i>	17
<i>Abbildung 11: Aufspaltung des Monomers EpoxyNBE</i>	18
<i>Abbildung 12: Reaktion zweier Nitrosobenzaldehyde und Bildung einer Azo-Verbindung.</i>	18
<i>Abbildung 13: Flussprogramm der HPLC Messung.</i>	19
<i>Abbildung 14: Photochemische Härtingsreaktion von EpoxyNBE</i>	22
<i>Abbildung 15: Photochemische Spaltung der photolabilen o-NBE Bindung im Epoxidnetzwerk.</i>	22
<i>Abbildung 16: Schematische Herstellung eines Positivresists.</i>	24
<i>Abbildung 17: Spaltung des EpoxyNBEs durch Anwesenheit des Photobasengenerators und anschließende Bildung eines Polymers durch die Reaktion der Spaltprodukte mit dem Phthalanhydrid.</i>	27
<i>Abbildung 18: Schematische Herstellung eines Negativresists.</i>	30
<i>Abbildung 19: UV-Vis Spektren des unbelichteten (blaue Linie) und des belichteten EpoxyNBE (rote Linie).</i>	32
<i>Abbildung 20: Spaltung des di-funktionellen Monomers EpoxyNBE als Funktion der Belichtungsdosis</i>	33
<i>Abbildung 21: Schema der photochemisch induzierten, kationischen Härtung der Epoxidmonomere und UV induzierte Degradation des Ethernetzwerkes; EpoxyNBE (●), GME (▲), UV Spaltung der o-Nitrobenzylester (⇒).</i>	34

<i>Abbildung 22: FT-IR Spektren von Polyether-NBE_25-PAG_6 vor (grün) und nach (rot) der Aktivierung des Photosäuregenerators und nach einer Härtung bei 100°C für 22h (blau); Epoxid-Peak bei 916 cm⁻¹ (strichliert).</i>	35
<i>Abbildung 23: FT-IR Kinetik der Härtung durch Messung des Epoxidsignals bei 916 cm⁻¹; Polyether-NBE_50-PAG_4 (◆), Polyether-NBE_25-PAG_4 (■), Polyether-NBE_50-PAG_6 (●), Polyether-NBE_25-PAG_6 (▲).</i>	36
<i>Abbildung 24: Schema des inneren Filtereffekts bei Aktivierung des Photosäuregenerators; geringe Konzentration (links), hohe Konzentration (rechts).</i>	37
<i>Abbildung 25: FT-IR Spektren von Polyether-NBE_25-PAG_6 vor (violette Linie) und nach (graue Linie) der UV Belichtung, Nitro-Peak bei 1535 cm⁻¹ (strichlierte Linie)</i>	39
<i>Abbildung 26: FT-IR Kinetik der Belichtung durch Messung der Intensität des Nitro-Peaks bei 1535 cm⁻¹; Polyether-NBE_50-PAG_4 (◆), Polyether-NBE_25-PAG_4 (■), Polyether-NBE_50-PAG_6 (●), Polyether-NBE_25-PAG_6 (▲).</i>	40
<i>Abbildung 27: Sol-Gel Messungen: I. Photochemische Degradation durch Spaltung der o-NBE Gruppen, II. Bildung von Vernetzungspunkten durch die Bildung von kovalenten Netzwerkstellen (Bildung von Nebenprodukten, u.a. Azo-Verbindungen), III. Photochemische Degradation des gesamten Netzwerks, Belichtungsdosis des Positivresists und der DSC Messungen (rote, strich-punktierte Linie).</i>	41
<i>Abbildung 28: Mikroskopische Abbildung eines Positivresists (Polyether-NBE_25-PAG_4; Belichtungsdosis 6,7 J/cm²).</i>	43
<i>Abbildung 29: Schema der Spaltung des EpoxyNBE durch die Anwesenheit des Photobasengenerators, der thermische Härtung der Spaltprodukte und des Anhydrids, der photochemischen Spaltung der restlichen intakten EpoxyNBE-Monomere und Regeneration von Vernetzungsstellen; EpoxyNBE (●), HHMPA (▲), Spaltung der Esterbindung (-), regenerierte Vernetzungsstellen (~).</i>	45
<i>Abbildung 30: FT-IR Spektren von Polyester-NBE_50-PBG_8 vor der thermischen Härtung (grün), Polyester-NBE_50-PBG_8 nach 24 h Härtung bei 100°C (orange); Epoxid-Peak bei 916 cm⁻¹ (strichliert), Anhydride im Bereich von 1850 bis 1650 cm⁻¹.</i>	46
<i>Abbildung 31: Gelpermeations-Chromatogramm von Polyester-NBE_50-PBG_6 nach der Härtung.</i>	47
<i>Abbildung 32: FT-IR Kinetik der thermischen Härtung durch Verfolgung des Epoxid-Signals bei 916 cm⁻¹ von Polyester-NBE_50-PBG_6 (●) und Polyester-NBE_50-PBG_8 (■).</i>	48
<i>Abbildung 33: FT-IR Spektren von Polyester-NBE_50-PBG_6 nach der Aktivierung des Photobasengenerators und vor der Belichtung mit UV-Licht (>300nm) (violette Linie), nach der Belichtung mit UV-Licht (>300nm) (graue Linie); Nitro-Peak bei 1535 cm⁻¹ (strichliert).</i>	49

Abbildung 34: FT-IR Belichtungskinetik durch Verfolgung der Abnahme des Nitro-Peaks bei 1535 cm⁻¹ von Polyester-NBE_50-PBG_6 (●) und Polyester-NBE_50-PBG_8 (■) mit UV Licht ($\lambda > 300$ nm) nach der Aktivierung des Photobasengenerators..... 50

Abbildung 35: Schema des inneren Filtereffekts bei Aktivierung des Photobasengenerators und UV induzierter Spaltung des Esters; hohe Konzentration (links), geringe Konzentration (rechts). 51

Abbildung 36: Sol-Gel Messungen: Generieren von Vernetzungsstellen in funktionellen Polymeren durch Photoisomerisierung von o-NB Alkoholgruppen..... 52

Abbildung 37: Schematische Darstellung der Bildung von kovalenten Bindungen in Oligomeren als Kettenverlängerung (~) oder Vernetzungsstellen (~). 53

Abbildung 38: Mikroskopaufnahme eines strukturierten Negativresists (Polyester-NBE_50-PBG_6; Belichtungs-dosis 591 J/cm²)..... 54

TABELLENVERZEICHNIS

<i>Tabelle 1: Übersicht Photosäuregeneratoren [20]</i>	13
<i>Tabelle 2: Übersicht Photobasengeneratoren [15]</i>	14
<i>Tabelle 3: Verwendete Materialien und Chemikalien</i>	15
<i>Tabelle 4: Verwendete Geräte</i>	16
<i>Tabelle 5: Komponenten des UV induzierten kationisch gehärteten Epoxidharzes</i>	20
<i>Tabelle 6: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharzformulierungen</i>	21
<i>Tabelle 7: DSC Messprogramm</i>	25
<i>Tabelle 8: Komponenten des thermisch gehärteten Epoxid-Anhydrid basierten Systems</i>	26
<i>Tabelle 9: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharzformulierungen</i>	27
<i>Tabelle 10: DSC Ergebnisse aus der ersten Aufheizkurve.</i>	44
<i>Tabelle 11: DSC Ergebnisse aus der ersten Aufheizkurve.</i>	55

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

°C	Grad Celsius
BHT	Butylhydroxytoluol
CaF ₂	Calciumfluorid
cm ⁻¹	Reziproke Zentimeter
Da	Dalton
DCM	Dichlormethan
DMBA	N,N-Dimethylbenzylamin
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ed.	Edition
EpoxyNBE	(2-Nitro-1,4- phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2- yl)acetat
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie
g/mol	Gramm pro Mol
Gew%	Gewichtsprozent
GME	Glycidyl-2- methylphenylether
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunden
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HHMPA	Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid
J/cm ²	Joule pro Quadratcentimeter
LM	Lösungsmittel
mg	Milligramm
mg/mL	Milligramm pro Milliliter
min	Minuten
mL	Milliliter
mL/min	Milliliter pro Minute
mmol/L	Millimol pro Liter
mm	Millimeter
mol%	Molare Prozent
NHNT	N-Hydroxynaphthalimid-triflat
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>o</i> -NBE	ortho-Nitrobenzylester
PAG	Photosäuregenerator
PBG	Photobasengenerator

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolettes Licht
W/cm ²	Watt pro Quadratzentimeter
μl	Mikroliter
μm	Mikrometer