

Lisa Ellmaier

**Design und Optimierung eines Klarlacks für  
Anwendungen in der Halbleitertechnologie**

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Diplom-Ingenieurin

der Studienrichtung Allgemeine Technische Chemie  
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Dipl.-Chem. Univ. Ass. Dr. rer.nat. Frank Wiesbrock  
Institut für Chemische Technologie von Materialien  
Technische Universität Graz

2011

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....  
.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)

## Danksagung

Diese Diplomarbeit ist Bestandteil der Zusammenarbeit zwischen dem Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL), der Technischen Universität Graz (TU Graz) und der Austria Technologie und Systemtechnik AG (AT&S). Daher möchte ich mich bei allen Verantwortlichen, insbesondere bei Herrn Univ.-Prof. Franz Stelzer (TU Graz) und Mag. Martin Payer (PCCL) bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Univ.-Ass. Frank Wiesbrock für die Unterstützung zur zielorientierten Weiterentwicklung der Arbeit.

Außerdem möchte ich Dr. Gerald Weidinger, Dr. Günther Weichslberger und Dr. Alexander Kasper von der AT&S für die gute und produktive Zusammenarbeit im Projekt danken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen ArbeitskollegInnen Verena, Thommy, Clemens, Lisi, Andrew, Bianca, aber auch Angie, Verena, Christina, Steffi, Andi und Sebastian für das gute Arbeitsklima bedanken. Sie sind mir während der ganzen Arbeit hilfreich zur Seite gestanden und waren immer bereit, mir bei der Lösung von größeren und kleineren Problemen zu helfen. Es war eine schöne Zeit mit Euch!

Weiters möchte ich mich bei allen Mitarbeitern am Institut für Chemische Technologie von Materialien, allen voran Dr. Petra Kaschnitz für die Unterstützung und Betreuung bei den NMR-Messungen, bedanken.

Schließlich gilt mein besonderer Dank auch meinen Eltern, Karin und Wolfgang, und meinen Geschwistern, Jakob und Katrin, die Zeit meines Lebens immer an meiner Seite gestanden sind und mir geholfen haben, mein Studium erfolgreich zu beenden.



# Inhaltsverzeichnis

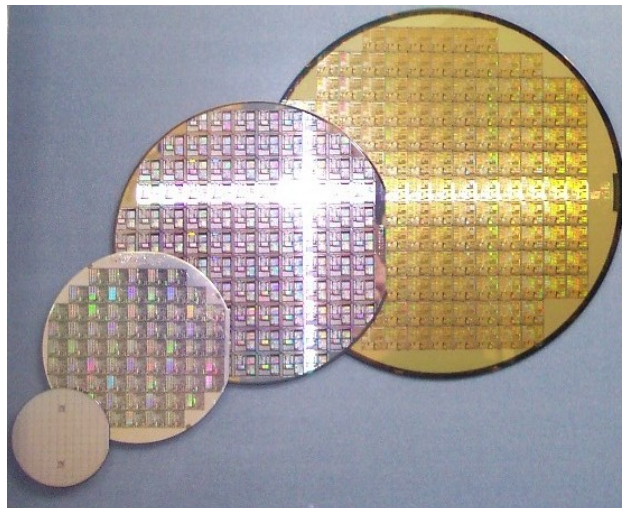
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
3.1. Photolithographie .....	5
3.1.1. Substratvorbehandlung .....	6
3.1.2. Beschichtung.....	7
3.1.3. Pre bake .....	8
3.1.4. Belichtung.....	9
3.1.5. Postexposure bake.....	9
3.1.6. Entwicklung .....	9
3.1.7. Post bake.....	9
3.1.8. Ätzen .....	10
3.1.9. Lackentfernung.....	10
3.2. Photolacke .....	10
3.2.1. DNQ/Novolak.....	12
3.2.2. Chemical amplification resist – photochemical acid generator (PAG)..	13
3.2.2.1. Entschützung (deprotection).....	14
3.2.2.2. Depolymerisation.....	15
3.2.2.3. Polymerisation und Vernetzung.....	15
3.3. 2-Substituierte 2-Oxazoline und deren Polymerisation in einem Mikrowellenreaktor .....	16
3.3.1. Anwendung von Mikrowellenreaktoren in der Polymerchemie.....	18
3.3.2. Ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolin.....	21
3.3.2.1. Reaktionskinetik der Polymerisation von 2-Oxazolin.....	22
3.3.2.2. Vergleich der Oberflächenspannung und der Strukturen unterschiedlicher 2-substituierter 2-Oxazolin Oberflächen.....	23
3.3.3. Darstellung von 2-substituierten 2-Oxazolin mit verschiedenen Seitenketten.....	24
3.3.3.1. Henkel-Patent zur Synthese von 2-Alkyl- und 2-Alkenyl-2-oxazolin .....	24
3.3.3.2. Synthese von 2-substituierten 2-Oxazolin aus Nitrilen nach Witte und Seeliger .....	25
3.4. Poly(norbornen)e .....	25

3.5. Thiol-En Reaktion.....	27
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>29</b>
4.1. Materialauswahl .....	29
4.2. Monomersynthese.....	29
4.2.1. Längerkettige 2-substituierte 2-Oxazoline .....	29
4.2.2. Kurzkettige 2-substituierte 2-Oxazoline.....	34
4.3. Polymersynthese.....	36
4.3.1. Poly(2-substituierte-2-oxazolin)e.....	36
4.3.2. Poly(5-norbornen)e.....	42
4.4. Photolackherstellung, Beschichtung und Prozessierung .....	43
4.4.1. Probenserie 1 .....	43
4.4.1.1. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung .....	44
4.4.1.2. Gitterschnitttest.....	45
4.4.2. Probenserie 2 .....	47
4.4.2.1. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung .....	48
4.4.2.2. Gitterschnitttest.....	49
4.4.3. Probenserie 3 .....	49
4.4.3.1. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung .....	49
4.4.3.2. Gitterschnitttest.....	50
4.5. Analysen und Eigenschaften der Beschichtung.....	51
4.5.1. Oberflächenspannung .....	51
4.5.2. IR-Spektroskopie.....	52
4.5.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	52
4.5.4. Säuren- und Basenbeständigkeit .....	55
<b>5. Zusammenfassung .....</b>	<b>56</b>
<b>6. Abstract .....</b>	<b>57</b>
<b>7. Experimentalteil .....</b>	<b>58</b>
7.1. Materialien und Analysemethoden.....	58
7.1.1. NMR-Spektroskopie .....	58
7.1.2. IR-Spektroskopie.....	58
7.1.3. Mikrowellenpolymerisation .....	58
7.1.4. Substratbeschichtung .....	58

7.1.5.	Weitere Geräte .....	59
7.1.6.	Chemikalien.....	59
7.2.	Monomersynthese.....	59
7.2.1.	2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin .....	59
7.2.2.	2-Nonyl-2-oxazolin.....	60
7.2.3.	2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin .....	60
7.3.	Polymersynthese.....	61
7.3.1.	Stat. Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80:20.....	61
7.3.2.	Stat. Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80:20.....	61
7.3.3.	Stat. Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80:20.....	61
7.3.4.	Stat. Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-isopropenyl-2-oxazolin) 90:10 .....	62
7.3.5.	Poly(5-norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester) .....	62
7.4.	Photolackherstellung, Beschichtung und Prozessierung .....	62
7.4.1.	Probenserie 1 .....	63
7.4.2.	Probenserie 2 .....	65
7.4.3.	Probenserie 3 .....	65
7.5.	Analysen und Eigenschaften der Beschichtung.....	66
7.5.1.	Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung .....	66
7.5.2.	Gitterschnitttest.....	66
7.5.3.	Oberflächenspannung .....	66
7.5.4.	Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	67
7.5.5.	Säuren- und Basenbeständigkeit .....	67
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>68</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>70</b>
9.1.	Abkürzungsverzeichnis .....	70
9.2.	NMR-Spektren kommerziell erhaltener 2-Oxazoline .....	70

## 1. Einleitung

Die Halbleitertechnologie entwickelte sich historisch gesehen aus der Elektrotechnik. Sie spielt eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Herstellung moderner, miniaturisierter elektronischer Schaltungen (integrierte Schaltkreise oder Mikrochips). Für ihre Entwicklung entscheidend waren daher kompakte und widerstandsfähige elektronische Schaltelemente. Hier standen zunächst relativ große und kurzlebige Bauteile wie etwa Elektronenröhren zur Verfügung. Die Erfindung des Transistors war hier von großer Bedeutung. Bereits im Jahre 1934 wurde der erste Feldeffekttransistor durch den deutschen Physiker Oskar Heil gebaut und patentiert.<sup>1</sup> Der Begriff „Transistor“ wurde allerdings erst später, im Jahre 1948, durch John R. Pierce in diesem Zusammenhang eingeführt.<sup>2</sup> Der Schritt zum Mikrochip bestand nun in der Aufbringung verschiedener Schaltelemente auf einem einzigen Substrat, was Ende der 1950er Jahre erstmals gelang. Die Transistoren wurden dabei auf einen Germaniumträger aufgebracht und mit Golddrähten verbunden.<sup>3</sup> Dies war ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur digitalen Datenverarbeitung. Die ersten Mikroprozessoren wurden 1970/71 von mehreren Firmen gleichzeitig hergestellt.<sup>4,5</sup> Seitdem haben eine Fülle an Meilensteinen und kleineren Erfindungen der Halbleitertechnik zu einem herausragenden Stellenwert verholfen, mit einer einzigartigen Entstehungsgeschichte und dem daraus resultierenden Fortschritt, der bis zum heutigen Tag andauert und weit darüber hinaus andauern wird.



**Abbildung 1:** Wafer mit mikroelektronischen Bauelementen.<sup>6</sup>

Die Herstellung eines mikroelektronischen Bauelements (Abbildung 1) ist ein hochkomplexer Vorgang. Meist wird als Trägermaterial ein Silizium-Einkristall Wafer verwendet. Ein sehr hoher Reinheitsgrad des Siliziums (99,9999 %) ist erforderlich. Dieser wird im Czochralski- oder im Zonenschmelzverfahren erreicht, welche direkt

den benötigten Einkristall liefern. Die Wafer werden dann in millimeterdünne Scheiben geschnitten und poliert.<sup>7</sup>

Als elektronische Bauelemente werden unter anderem Transistoren, Kondensatoren und Widerstände aufgebracht. An das Substrat und an die Schaltungen werden immer höhere und spezifischere Ansprüche gestellt. Die Miniaturisierung bei gleichzeitiger Verbesserung der Leistung ist die treibende Kraft für die Weiterentwicklung.

Der Herstellungsprozess muss daher effektiv, möglichst fehlerfrei und hochpräzise sein. Weitgehende Staubfreiheit, die für fehlerstellenfreie Beschichtungen nötig ist, wird in Reinräumen sichergestellt. In diesen ist die Belastung durch Mikropartikel in der Luft auf das benötigte Minimum reduziert. Weiters wird, wenn nötig, unter sogenanntem „Gelblicht“ gearbeitet. Dieses weist ein Minimum an hochenergetischem blauem Licht auf und ist deshalb für den Belichtungsbereich der eingesetzten Photolacke unwirksam. Störende photoinduzierte Nebenreaktionen werden dadurch minimiert. Gleichzeitig kann das menschliche Auge noch ausreichend sehen. So werden inerte Arbeitsbedingungen geschaffen, damit ein möglichst hoher Produktionsdurchsatz erreicht werden kann.<sup>8</sup>

Photolithographie wird angewandt, um strukturierte, elektronische Bauteile und Schaltungen zu realisieren. Dabei handelt es sich um einen Schlüsselschritt, aber auch um einen der teuersten und aufwendigsten Prozessschritte in der gesamten Halbleitertechnologie. Große Herausforderungen an die Technologie auf diesem Gebiet bringt auch der ständig weitergehende Verkleinerungsanspruch. In Zukunft sollen unter anderem Bauteile, die dreidimensional aufgebaut sind, höhere Packungsdichten realisierbar machen.<sup>9</sup>



## 2. Aufgabenstellung

Diese Diplomarbeit ist Bestandteil der Zusammenarbeit zwischen dem Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL), der Technischen Universität Graz (TU Graz) und der Austria Technologie und Systemtechnik AG (AT&S). Konkretes Projektziel ist die Entwicklung eines Photolacks, der spezielle Anforderungen erfüllt.

Dieser soll nach *dip coating* oder Rakeln (Abschnitt 3.1.2.) eine homogene, transparente und photostrukturierbare Beschichtung ergeben. FR4-Platten werden neben Kupfer-, Gold- und Polyimidplatten als bevorzugte Substrate vorgegeben. Erstere weisen eine Rauigkeit von etwa  $1\ \mu\text{m}$  auf. Wichtig ist unter anderem, diese Unebenheit mit Hilfe der Beschichtung auszugleichen. Die Oberflächenspannung sollte leicht mit Hilfe von einfachen Strukturveränderungen im Bereich von 20 bis  $40\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  anpassbar sein. Darüber hinaus muss die Beschichtung eine trockene Oberfläche und hinreichend geringe Klebrigkeit vor dem Belichtungsschritt aufweisen, um die Haftung der Maske am Material so gering wie möglich zu halten. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist eine erzielbare Schichtdicke von 3 bis  $10\ \mu\text{m}$ , um Substratunebenheiten auszugleichen und eine geringe Endrauigkeit ( $<1\ \mu\text{m}$ ) zu erreichen. Weiters muss der Lack eine gute Haftung auf den oben genannten Substraten FR4, Kupfer, Gold und Polyimid aufweisen und temperaturstabil bis ca.  $250\ ^\circ\text{C}$  sein.

In Abbildung 2 ist zur Veranschaulichung eine beschichtete und strukturierte FR4-Platte dargestellt.



**Abbildung 2:** Beschichtetes und strukturiertes FR4 Substrat.

Die Zielsetzung dieser Diplomarbeit ist es, ein geeignetes Polymer zu designen. Als Hauptkomponente ist das Polymer für die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Photolacks überwiegend verantwortlich. Es ist daher unerlässlich, ein Material zu wählen, das es erlaubt, möglichst viele der im vorigen Absatz genannten Kriterien zu erfüllen.

Entsprechende Monomere sollen einfach synthetisierbar oder relativ günstig kommerziell erhältlich sein. Vorschriften aus der Literatur sollen hierfür herangezogen und für die Umsetzung zu den gewünschten Monomeren adaptiert werden. Die Polymerisation läuft idealerweise quantitativ und reproduzierbar ab. Insbesondere im Hinblick auf die erwähnte Einstellbarkeit der Oberflächenspannung soll die Polymerisation vielseitig sein, das heißt durch Variation der verwendeten Monomere oder Reaktionsbedingungen sollen möglichst einfach Polymere mit gezielt veränderten Eigenschaften erhältlich sein.

In dieser Arbeit werden als Polymerklassen Poly(2-oxazolin)e, Poly(5-norbornen)e und Urethanacrylate untersucht. Die Photolacke enthalten neben dem Polymer noch Lösemittel, Photoinitiator und Quervernetzer. Die Lacke werden auf ihre lithographischen Eigenschaften untersucht und deren Oberflächenbeschaffenheiten untereinander und mit kommerziellen Lacken verglichen. Vielversprechende Kandidaten werden ausgewählt und für das weitere Vorgehen im Projekt verwendet.

### 3. Theoretische Grundlagen

#### 3.1. Photolithographie

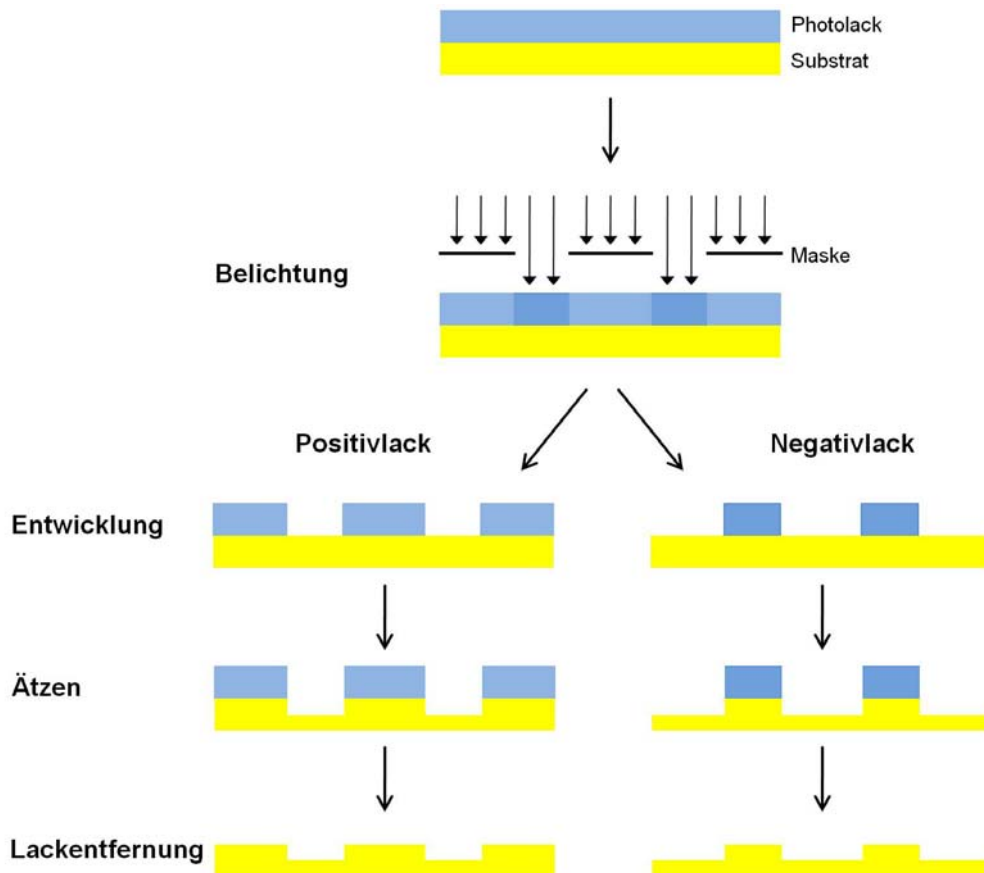
Photolithographie ist eine grundlegende Technik in der Halbleiterindustrie und bei der Herstellung von Computer-„Chips“ (integrierter Schaltkreis). Ziel ist die dreidimensionale Strukturierung einer Oberfläche (sogenanntes Substrat). Die Photolithographie entwickelte sich aus zwei Teilgebieten, der Fotografie und dem Druck. Die Fotografie lieferte die Idee, lichtensitive Materialien zu verwenden, für den Druck war es notwendig, dreidimensionale Strukturen herzustellen. Der Ausdruck Mikrolithographie steht für die miniaturisierte Form der Photolithographie.

Auf das Substrat wird eine photoreaktive Schicht (ein aus mehreren Komponenten bestehender sogenannter Photolack, engl. *resist*) dünn aufgebracht, durch eine Maske belichtet und entwickelt. Dabei entsteht ein Relief, eine exakte Abbildung der Maske mit idealerweise senkrechten Wänden, am Träger. Es folgt eine Übertragung der Struktur auf das Substrat, wobei der Photolack eine Schutzschicht im Ätzprozess bildet.<sup>10</sup> Abschließend wird das strukturierte Substrat durch Entfernen des Photolackes freigelegt. Alle möglichen Schritte eines mikrolithographischen Prozesses sind in Tabelle 1 angeführt und werden in weiterer Folge noch detailliert beschrieben.

**Tabelle 1:** Der photolithographische Prozess.<sup>10</sup>

Prozessschritte in der Photolithographie		
Deutsch	Kapitel	Englisch
Substratvorbehandlung	3.1.1.	<i>substrate pretreatment</i>
Beschichtung	3.1.2.	<i>coating</i>
Pre bake	3.1.3.	<i>pre bake</i>
Belichtung	3.1.4.	<i>exposure</i>
Postexposure bake	3.1.5.	<i>postexposure bake (PEB)</i>
Entwicklung	3.1.6.	<i>development</i>
Post bake	3.1.7.	<i>post bake</i>
Ätzen	3.1.8.	<i>etch or implant</i>
Lackentfernung	3.1.9.	<i>strip</i>

Man unterscheidet zwei verschiedene Lacktypen. Bei einem Positivlack werden die belichteten Bereiche löslich und die unbelichteten bleiben während des Entwicklungsschrittes am Substrat haften. Demgegenüber ist bei einem Negativlack genau das Gegenteil der Fall. Die Beschichtung ist zunächst löslich und wird erst durch den Kontakt mit Licht unlöslich (Abbildung 3).<sup>10</sup> Um dasselbe Bild am Substrat mit beiden Lacktypen zu erhalten, muss man also inverse Masken verwenden.



**Abbildung 3:** Photolithographischer Prozess von Positiv- und Negativlack.<sup>10</sup>

Nachfolgend sind die einzelnen Prozessschritte aus Tabelle 1 und Abbildung 3 näher beschrieben.

### 3.1.1. Substratvorbehandlung

Eine ausreichende Lackhaftung auf dem Substrat ist während des gesamten Prozesses essentiell. Wenn dies nicht gewährleistet ist, kann es in allen Schritten zu Fehlern kommen.

Im Allgemeinen weniger fehleranfällig sind Negativlacke, da während des Belichtungs Vorgangs eine Vernetzung des Polymers stattfindet und eine stärkere Bindung an die Substratoberfläche resultiert. Positivlacke dagegen bestehen häufig aus unvernetzten Polymerketten und sind daher auf schwächere chemische und physikalische Wechselwirkungen angewiesen.<sup>11</sup>

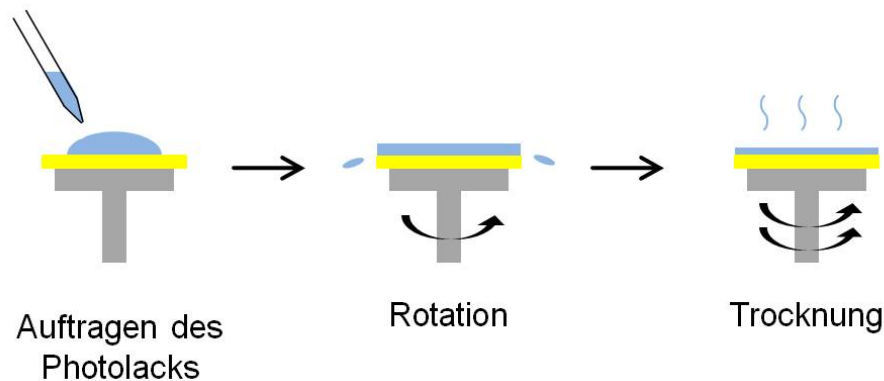
Entnetzung (engl. *dewetting*) ist eine häufige Ursache für Fehlstellenbildung. Es handelt sich um Inhomogenitäten („Löcher“) der Beschichtung, die vermutlich mit punktuellen Änderungen der Oberflächenspannung am Substrat zusammenhängen.

Methoden der Substratvorbehandlung zur verbesserten Haftung sind das Erhitzen im Vakuum oder unter wasserfreier Stickstoffatmosphäre zum Trocknen und die anschließende Behandlung mit einem Haftvermittler.<sup>12</sup>

### 3.1.2. Beschichtung

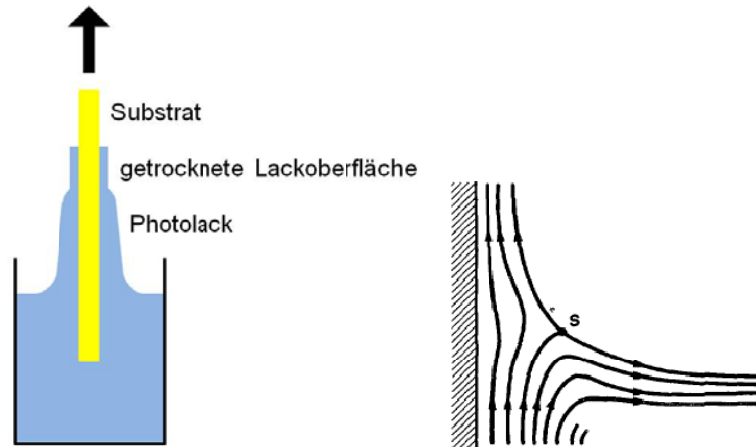
Mehrere Methoden sind zur Aufbringung von Photolacken auf die Substratoberfläche gebräuchlich. Häufig werden Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) und Tauchbeschichtung (engl. *dip coating*), aber auch Sprühbeschichtung (engl. *spray coating*) und Rakeln (engl. *blade coating*) verwendet.<sup>11</sup> Die Ansprüche an die Polymerlösung sind vielfältig. Löslichkeit aller Komponenten, Flüchtigkeit bzw. Verdampfbarkeit des Lösemittels, geeignete Viskosität und, für den großtechnischen Prozess besonders relevant, möglichst geringe Toxizität müssen aufeinander abgestimmt werden.<sup>12</sup>

Beim *spin coating* wird der Lack im Überschuss auf das Substrat aufgegeben und dieses durch Rotation auf die gewünschte Endgeschwindigkeit beschleunigt. In diesem Schritt lässt sich die Schichtdicke variieren. Die Trocknung bzw. Verdampfung des Lösemittels erfolgt innerhalb von einigen Sekunden bei gleichbleibender Rotationsgeschwindigkeit. Diese Methode macht sich die Zentrifugalkraft und die Fließeigenschaften der Polymerlösung zunutze, um die Oberfläche gleichmäßig zu beschichten (Abbildung 4).<sup>11</sup>



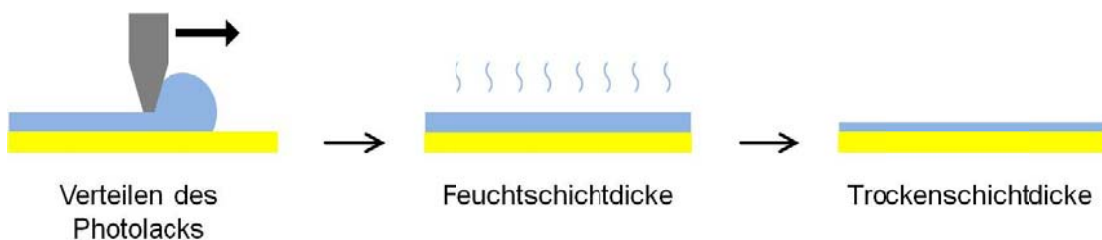
**Abbildung 4:** Schema der Rotationsbeschichtung.<sup>13</sup>

Beim *dip coating* wird das Substrat in einen Photolack getaucht und mit konstanter Geschwindigkeit vertikal aus diesem herausgezogen. An der Lackoberfläche bildet sich eine Grenzschicht, die sich während des Zugvorganges in zwei Teile teilt. Einer verbleibt auf der Oberfläche, der andere gelangt zurück in die Lösung (Abbildung 5, rechts). Die Endschichtdicke entsteht nach teilweisem gravitationsbedingtem Abfluss des Materials und Verdunstung des Lösemittels. Der resultierende Film hat kurz nach dem Entfernen aus der Polymerlösung eine annähernde Keilform und geht anschließend, nach der vollständigen Trocknung, in eine konstante Schichtdicke über. Es entsteht eine homogene Schicht auf Vorder- und Rückseite des Substrats (Abbildung 5, links).<sup>14</sup> Ein Nachteil dieser Methode ist der relativ hohe Materialverbrauch bei diskontinuierlichen Beschichtungsprozessen.



**Abbildung 5:** Links: Schema der Tauchbeschichtung.<sup>14</sup> Rechts: Stationärer Zustand an der Grenzfläche zwischen Tauchlösung und Substratbeschichtung.<sup>14</sup>

Das Rakeln ermöglicht die Bildung von Filmen mit definierter Schichtdicke. Dabei wird ein Rakelmesser mit scharfer, völlig glatter Kante verwendet, das mit definiertem Abstand zur Oberfläche über das Substrat bewegt wird. Die zu beschichtende Lösung wird vor dem Messer aufgetragen und dieses danach mit konstanter Geschwindigkeit linear in Schubrichtung über die Oberfläche bewegt. Die entstehende Feuchtschichtdicke hängt von der Oberflächenenergie des Substrats, der Oberflächenspannung, der Viskosität der Tauchlösung und außerdem von der Scherkraft ab. Die resultierende Trockenschichtdicke wird nach der Verdampfung des Lösemittels erreicht. Im Gegensatz zum *spin coating* ist dies eine materialsparende, aber zeitintensive Technik (Abbildung 6).<sup>15</sup>



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung des Rakelvorgangs.<sup>15</sup>

### 3.1.3. Pre bake

Beim *pre bake* (auch *soft bake*) wird das Lösemittel verdampft und der Film dabei getrocknet. Ziel ist es, eine reproduzierbare Beschichtung durch kontrollierte Bedingungen zu erreichen. Durchgeführt wird der Vorgang in der Regel auf einer Heizplatte oder im Ofen, bei Temperaturen zwischen 80 und 170 °C, für wenige Sekunden bis zu 30 min, abhängig vom Lack und dem verwendeten Lösemittel.<sup>11,12</sup>

### 3.1.4. Belichtung

Die Belichtung eines Photolacks beinhaltet die Absorption von elektromagnetischer Strahlung und daraus resultierende chemische Veränderungen des Materials. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um eine Veränderung der Löslichkeit. Ein „latentes Bild“ der Maske wird erzeugt. Die Maske besteht aus lichtdurchlässigen und komplett lichtundurchlässigen Bereichen und gibt die Struktur vor. Werden die belichteten Bereiche unlöslich im verwendeten Entwicklungsmedium, handelt es sich um einen Negativ-, werden diese löslich, um einen Positivlack (Abbildung 3).

Die Auflösung des Photolacks und dessen Leistungsfähigkeit im Prozess hängt stark von dessen Absorptionscharakteristika ab.<sup>11,12</sup>

### 3.1.5. Postexposure bake

Für *chemically amplified resists*, die häufig auf temperaturinduzierten Protonenreaktionen basieren, ist der *postexposure bake* (PEB) die Grundlage, um diese Reaktionen zu starten. Im Falle eines Negativlacks handelt es sich dabei um eine Vernetzungsreaktion. Die dafür nötigen Protonen werden während der Belichtung gebildet und die benötigte Aktivierungsenergie wird im PEB zugeführt.

Die eigentliche säurekatalysierte Vernetzung findet also erst in diesem Schritt statt. Es können deshalb mehr Vernetzungsreaktionen induziert (gestartet) werden als Protonen vorhanden sind (Abschnitt 3.2.2.) Durchgeführt wird der ganze Vorgang auf einer Heizplatte oder im Ofen.<sup>12</sup>

### 3.1.6. Entwicklung

In diesem Prozessschritt wird das latente Bild in eine strukturierte Oberfläche umgewandelt. Dabei kommt die Ausbildung der unterschiedlichen Löslichkeiten des Lacks während der Belichtung zum Tragen. Verwendet werden dafür meist Tauchbäder oder Sprühprozesse aus organischen Lösemitteln oder wässrig-basischen Lösungen, je nach verwendetem Photolack. In manchen Fällen werden auch mehrere unterschiedliche Lösungen hintereinander angewandt, um eine möglichst schonende Entwicklung zu erreichen.<sup>11,12</sup>

### 3.1.7. Post bake

Ein *post bake* wird angewandt, um das verbliebene Material zu härten und die Substrathaftung zu verbessern. Außerdem werden Reste der Entwicklerlösung entfernt. Man verwendet Temperaturen über von 150 °C.<sup>11,12</sup>

### 3.1.8. Ätzen

Ziel des gesamten Photolithographieprozesses ist es, eine Strukturierung des Substrates zu erhalten, was im Schritt des Ätzens abgeschlossen wird. Es handelt sich dabei um eine subtraktive Methode. Für das nasschemische Ätzen ist eine sehr gute Substrathftung des Photolacks von essentieller Wichtigkeit. Heutzutage wird es nur mehr selten verwendet. Häufiger ist das sogenannte Trocken- oder Plasmaätzen. Der aufgebrauchte Photolack wirkt während des Vorgangs als Schutzmaske für die beschichteten Stellen. Da die erwünschte Endstruktur möglichst deckungsgleich mit der erreichten Lackstruktur ist und die Seitenwände annähernd vertikal sein sollen, muss das Ätzen des Substrats, bei gegebenen Bedingungen, wesentlich schneller vonstattengehen als das Ätzen des Photolacks. Hierfür wird häufig ein Niederdruck-Glimmentladungsplasma verwendet. Das verwendete Ätzgas wird im Unterdruck eingesetzt und ionisiert, wodurch in weiterer Folge die gewünschten Teile der Oberfläche abgetragen werden.<sup>16</sup>

Additive Methoden werden in der Siliziumwafer-Industrie selten angewandt. Dabei wird Metall über die Photolackstruktur abgeschieden, wobei Bereiche, die auf dem Photolack zu liegen kommen, später mit diesem entfernt werden.<sup>11</sup>

### 3.1.9. Lackentfernung

Abgeschlossen wird der lithographische Prozess mit der Entfernung des Photolacks. Dazu gibt es nasschemische und trockene (Plasma-) Methoden. Für nicht gehärtete Positivlacke auf Novolak-Basis genügt ein organisches Lösemittel wie zum Beispiel Aceton. Gehärtete bzw. vernetzte Materialien benötigen drastischere Bedingungen. Vollständige und rückstandsfreie Entfernung des Lacks ist aber mit nasschemischen Methoden schwer zu erreichen. Deshalb ist heutzutage die Verwendung eines Sauerstoffplasmas weitverbreitet. Dieses oxidiert organische Materialien und führt zu den ungiftigen Produkten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>12</sup>

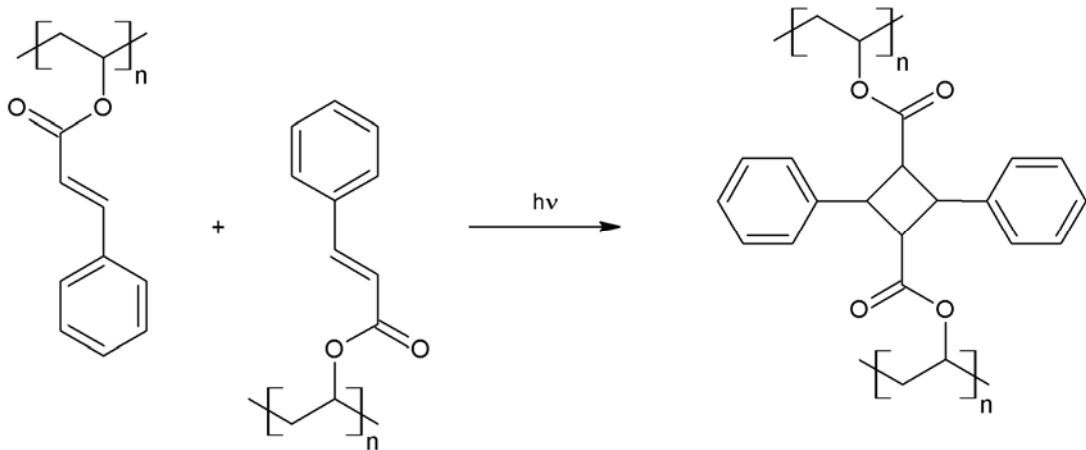
## 3.2. Photolacke

Photolacke bestehen im Allgemeinen aus einer Hauptkomponente, bei der es sich meist um ein Polymer handelt, weiters aus einem Lösemittel und einer photoaktiven Spezies. Letztere kann verschiedenen Mechanismen folgen, welche in diesem Kapitel beschrieben sind.

Einer der ersten synthetischen Negativlacke basierte auf der photochemischen Dimerisierung von *trans*-Zimtsäure. Diese Reaktion wurde schon 1895 von Bertram und Kürsten beobachtet und beschrieben.<sup>17</sup> Das Reaktionsschema beinhaltet eine



[2+2] Zykladdition, und in Polymerketten eingebaut führt die Dimerisierung von Zimtsäure zur Vernetzung. Somit liegt ein Negativlack vor. Der Ablauf ist in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7:** Photochemische [2+2] Zykladdition von Zimtsäuregruppen.<sup>18</sup>

Im modernen photolithographischen Prozess werden an den Photolack sehr hohe Anforderungen gestellt. Wie bereits erwähnt, besteht ein Photolack grundsätzlich aus Lösemittel, Polymer, photoaktiver Komponente und eventuell benötigten Zusätzen. Das Lösemittel nimmt den größten Teil des Lackvolumens ein. Heutzutage wird meist 2-Methoxy-1-methylethylacetat (*propylene glycol methyl ether acetate* PGMEA) eingesetzt.

Nach dem Trocknen ist das Polymer die Hauptkomponente des Lacks. Dieses ist daher für die Eigenschaften des Photolacks überwiegend verantwortlich. Daraus ergeben sich die Schlüsselrolle der Polymere im photolithographischen Prozess und ein sehr großes Forschungsgebiet für Polymerchemiker.<sup>10</sup>

Durch die fortschreitende Miniaturisierung in der Halbleitertechnologie ist eine hohe Auflösung des Photolacks eine unverzichtbare Anforderung an die verwendeten Materialien. Darunter versteht man in diesem Zusammenhang die Fähigkeit, sehr feine Strukturen auf ein Substrat zu übertragen. Ein für die industrielle Anwendung geeignetes Produkt muss aber noch viele weitere Kriterien erfüllen. In Tabelle 2 sind wichtige Qualitätskriterien eines Photolacks zusammengefasst.

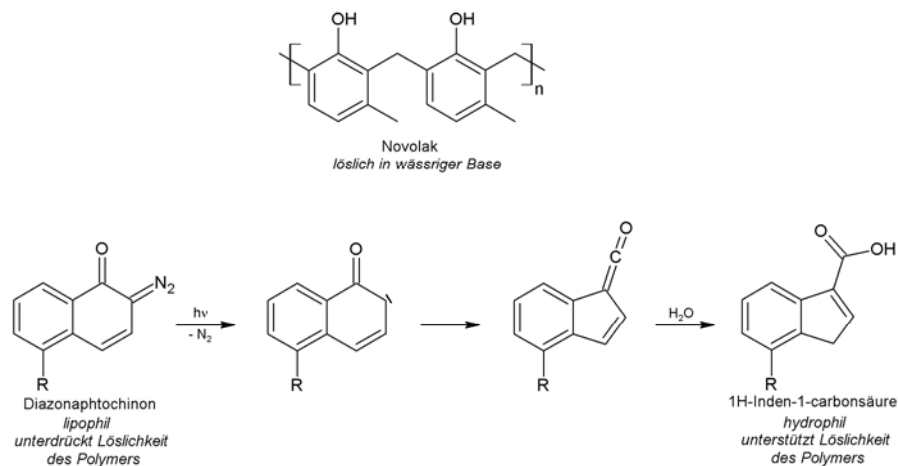
**Tabelle 2:** Eigenschaften, die ein moderner Photolack besitzen sollte.<sup>10</sup>

Anforderungen an einen Photolack
hohe Auflösung
hohe Empfindlichkeit
gute Löslichkeit im Entwickler
gute Haftung auf verschiedenen Substraten
gleichmäßige, defektfreie Filmbildung
hohe Lichtabsorption
leichte synthetische Zugänglichkeit
gute Lagerstabilität
hohe Temperaturstabilität
hohe Ätztstabilität
breite Einsetzbarkeit
geringe Gesundheits- und Umweltschädlichkeit
geringe Kosten

Einige wichtige Photolacksysteme und die zugehörigen Mechanismen sind nachfolgend beschrieben.

### 3.2.1. DNQ/Novolak

Dieses Lackgemisch besteht aus Novolak, einem Phenol-Formaldehyd Harz, und Diazonaphtochinon (DNQ) als photoaktiver Komponente. Das Harz ist durch die phenolischen Hydroxy-Seitengruppen in wässriger Base löslich. Diazonaphtochinon wird dem Gemisch zugesetzt und inhibiert durch seinen lipophilen Charakter die Löslichkeit des Polymers. Durch UV-Belichtung, genauer meist mit Hilfe der i-Linie (365nm) einer Quecksilberdampfampe, bildet sich am DNQ ein Carben, das in weiterer Folge eine Wolff-Umlagerung eingeht (Abbildung 8). Die resultierende 1H-Inden-1-carbonsäure mit hydrophiler Seitengruppe unterstützt nun die Löslichkeit des Novolaks. Die belichteten Bereiche sind besser löslich im wässrig basischen Entwicklungsmedium als die unbelichteten. Es entsteht also ein positives Bild der Maske.<sup>10</sup>

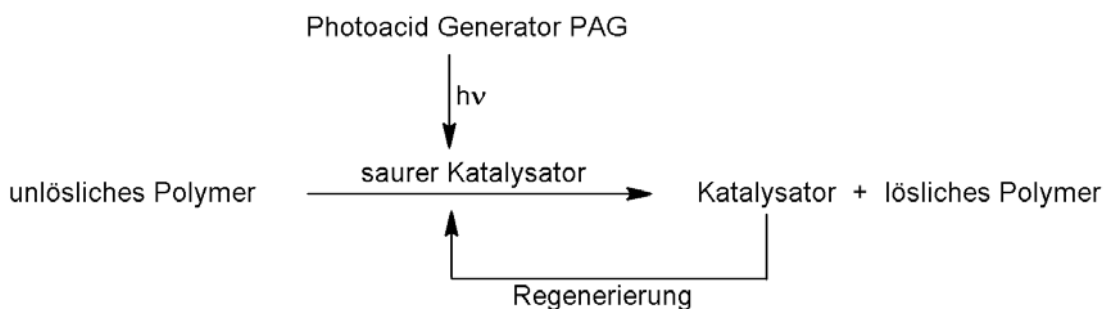
**Abbildung 8:** Das System des DNQ/Novolak-Positivlacks.<sup>10</sup>

### 3.2.2. Chemical amplification resist – photochemical acid generator (PAG)

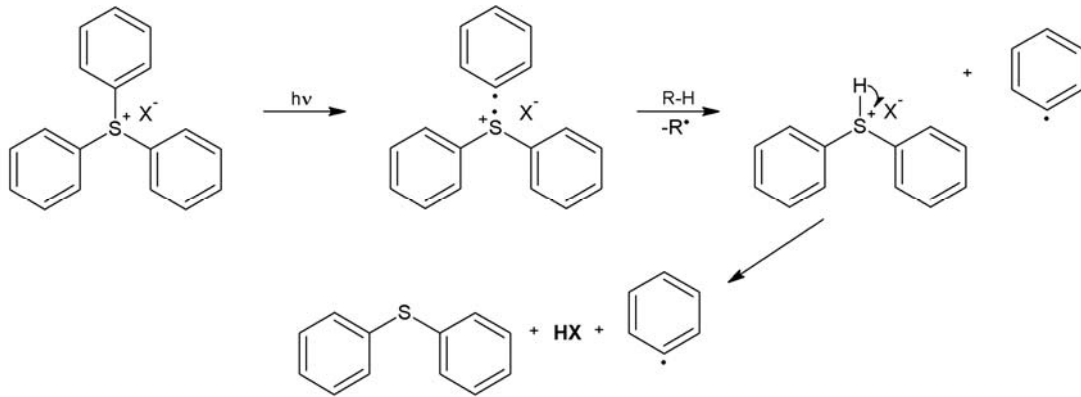
Die Empfindlichkeit des Photolacks steht in direktem Zusammenhang mit der Produktivität des Prozesses und somit mit seinen Kosten. In den 1970er und 1980er Jahren wurde viel an der Steigerung der Empfindlichkeit der Lacke geforscht. Diese war aber weiterhin durch die Quantenausbeute der Photoinitiatoren (für Diazonaphthochinon beispielsweise ca. 0,2-0,3) bestimmt. Somit war sie auch durch deren theoretisches Maximum von 1 limitiert. Die Entwicklung eines neuen Konzepts wurde nötig, um den steigenden technologischen Anforderungen gerechtzuwerden. Das Konzept der chemischen Verstärkung (engl. *chemical amplification*) wurde erstmals von Ito, Willson und Fréchet im Jahre 1982 präsentiert.<sup>19</sup> Dieses bedeutet, dass ein einziges Photon eine ganze Kette von Reaktionen im Photolack auslöst. Es werden bestimmte Spezies photochemisch generiert, die erwünschte Folgereaktionen gezielt katalysieren können. Die Katalysatoren können ionischer oder radikalischer Natur sein. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um eine Säure. Das entsprechende System wird dann *photochemical acid generator* (PAG) genannt. Ein Beispiel ist in Abbildung 10 gezeigt.

Der erste Schritt (Abbildung 9) ist die photochemische Bildung einer Säure aus der photoaktiven Komponente (PAC). Während des *postexposure bake* (PEB) (Abschnitt 3.1.5.) wird die katalytische Reaktion in Gang gesetzt und die chemische Veränderung im Polymer tritt ein. Die belichteten Bereiche werden löslich (Positivlack) bzw. unlöslich (Negativlack).

Heutzutage findet das Konzept der *chemical amplification* mit all seinen unterschiedlichen Möglichkeiten eine sehr breite Anwendung in der Halbleiterindustrie.<sup>10,20</sup>



**Abbildung 9:** Prinzip eines *chemical amplification resists* bei einem Positivlack.<sup>20</sup>



**Abbildung 10:** Photochemische Bildung einer Säure am Beispiel eines Oniums Salzes.<sup>20</sup>

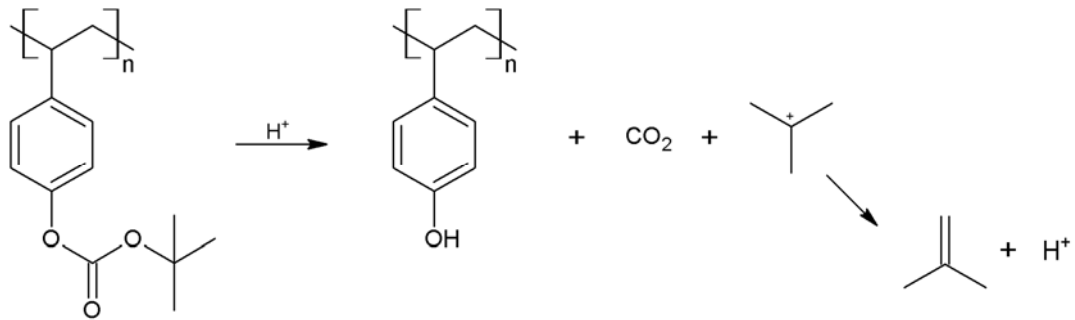
In einem Film müssen die generierten Säuren diffundieren können, um als Katalysator zu wirken. Sehr starke Diffusion, vor allem in die unbelichteten Bereiche, ist aber mit einem Auflösungsverlust verbunden. In miniaturisierten Systemen ist diese Problematik besonders kritisch. Die Kontrolle der Diffusion der erzeugten Säure bekommt dadurch in modernen Lacken einen sehr hohen Stellenwert.<sup>10</sup>

Prinzipiell ist eine Unterteilung in ionische und nichtionische photochemische Säurebildner möglich. Einige bedeutende Konzepte für PAGs sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

### 3.2.2.1. Entschützung (deprotection)

Dieses Konzept beruht auf der Abspaltung einer am Polymer vorhandenen Schutzgruppe durch die gebildete Säure. Generell kann dies zu einem Positiv- oder Negativlack führen, je nachdem, welches Polymer und welche Schutzgruppe eingesetzt werden. Für Positivlacke sind das oft geschützte Phenol- und Carbonsäuregruppen, die nach der Belichtung in basisch-wässrigem Milieu löslich sind. Diese Systeme spielen in vielen heute verwendeten Lacken eine bedeutende Rolle. Sie ersetzen das DNQ/Novolak-System und sind bei kürzeren Belichtungswellenlängen einsetzbar.

Ein mit einer *tert*-Butoxycarbonylgruppe geschütztes Poly(4-hydroxystyrol) ist die Grundlage eines Zweikomponentensystems. Das geschützte Polymer und ein PAG als photoaktive Komponente liegen vor. Bei Belichtung wird Säure freigesetzt. Diese wirkt im PEB-Schritt (Abschnitt 3.1.5.) bei ca. 100 °C als Katalysator und die Schutzgruppe wird hier unter Bildung von Kohlendioxid und Isobuten sowie unter Regenerierung des Protons abgespalten (Abbildung 11). Die Spaltung würde in der Abwesenheit von Säure erst bei ca. 190 °C vonstattengehen.<sup>10</sup>

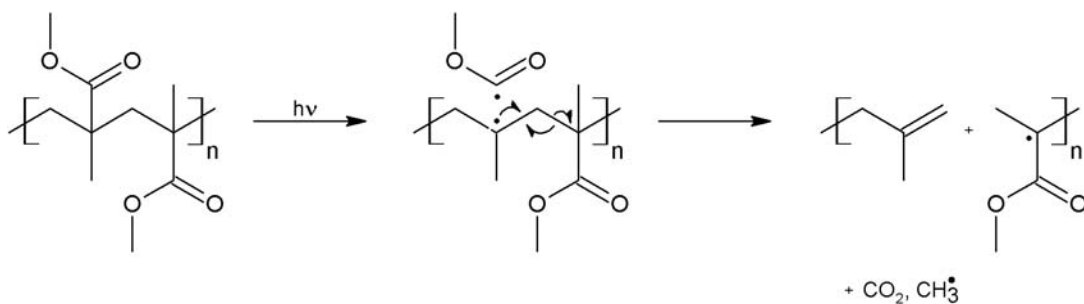


**Abbildung 11:** Schema der säurekatalysierten Abspaltung einer Schutzgruppe.<sup>10</sup>

Zumeist werden Schutzgruppen, die mit Ester oder Ether-Funktionalitäten an ein Polymer, meist Poly(4-hydroxystyrol), gekoppelt sind, eingesetzt. Weiters werden Poly(methacrylat)e, Poly(norbornen)e und verschiedene Copolymere verwendet.<sup>10</sup>

### 3.2.2.2. Depolymerisation

Positivlacke werden auch mit Hilfe von Depolymerisation erhalten. Dabei startet eine photochemisch generierte Radikalfunktion in weiterer Folge eine Kette an Spaltungsreaktionen. Die Spaltung der Hauptkette führt zu kleineren, besser löslichen Fragmenten. Ein Lack auf Poly(methylmethacrylat)-Basis (PMMA) war der erste, der dieses System verwendete. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 12 dargestellt.<sup>10</sup>



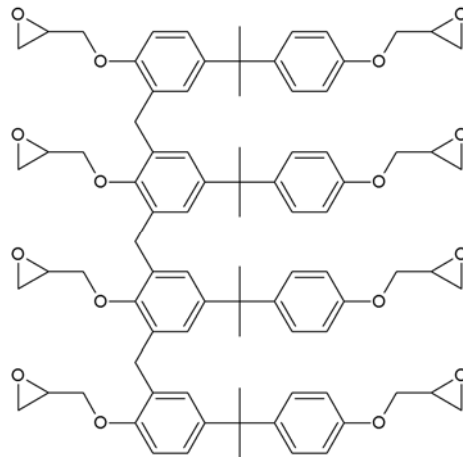
**Abbildung 12:** Mechanismus der radikalinduzierten Kettenspaltungsreaktion von PMMA.<sup>21</sup>

### 3.2.2.3. Polymerisation und Vernetzung

Bei geeigneten funktionellen Polymeren bewirkt eine photokatalytische Kopplungsreaktion zwischen den Funktionalitäten Vernetzung und Erhöhung des Molekulargewichts des Polymers. In weiterer Folge wird dieses unlöslich und ein Negativlack resultiert.

Einer der ersten *chemical amplification resists*, der SU 8, basiert auf der Vernetzung von Epoxyharzen mit Hilfe von kationischer ringöffnender Polymerisation an den endständigen Epoxygruppen der Monomereinheit (Abbildung 13). Dieser Lack wird noch heute zur Herstellung von dicken Beschichtungen (5-100  $\mu\text{m}$ ) verwendet.

Ein großes Problem bei dieser Methode ist das Quellen des vernetzten Polymers während der Entwicklung. Das organische Lösemittel dringt in den vernetzten Bereich ein und verändert dessen Form. Daraus resultiert eine Beeinträchtigung der erzielbaren Auflösung. Aus diesem Grund wird auch in diesem Bereich versucht, auf Systeme umzustellen, die mit wässrigen Basen entwickelt werden können, da diese weniger quell anfällig sind.

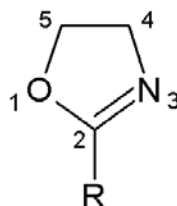


**Abbildung 13:** Struktur eines Epoxyharzes (SU 8), das für Vernetzung mittels kationischer ringöffnender Polymerisation geeignet ist.<sup>10</sup>

Weitere Systeme beruhen auf Umlagerungsmechanismen, wie zum Beispiel der Claisen- oder der Pinakol-Umlagerung. Außerdem werden noch intramolekulare und intermolekulare Dehydratisierungsreaktionen genutzt.

### 3.3. 2-Substituierte 2-Oxazoline und deren Polymerisation in einem Mikrowellenreaktor

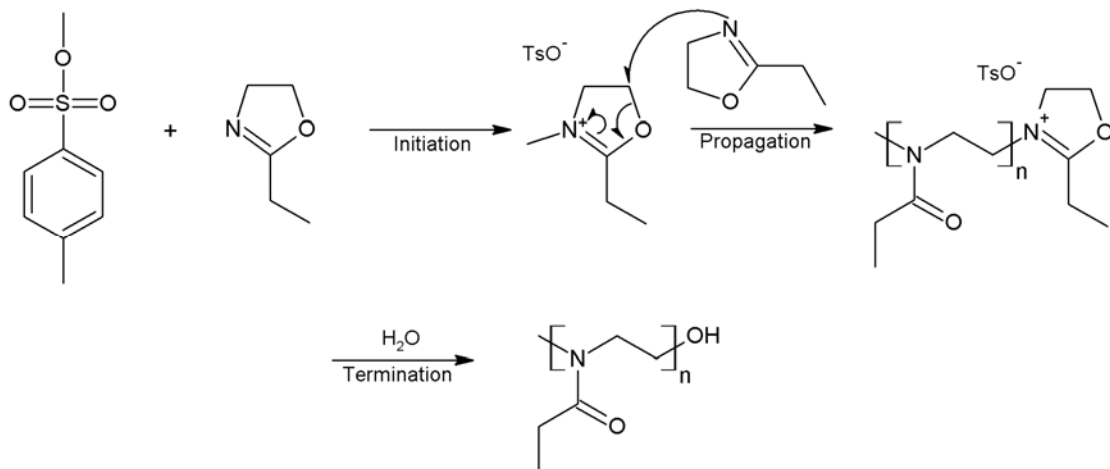
2-Oxazoline sind einfach ungesättigte heterozyklische Moleküle mit je einem Sauerstoff und einem Stickstoffatom auf den 1,3-Positionen in einem fünfgliedrigen Ring (Abbildung 14). In dieser Arbeit werden ausschließlich Oxazoline behandelt, die an der 2-Position einen Substituenten aufweisen. Alkyl-, Alkenyl- und Phenylgruppen mit Funktionalitäten sind Beispiele für mögliche Substituenten.



**Abbildung 14:** Grundstruktur eines 2-substituierten 2-Oxazolins.

Diese Oxazoline gehen eine lebende, kationischringöffnende Polymerisation (engl. *living cationic ring-opening polymerisation* CROP) ein. Der mit Hilfe von Methyltosylat

initiierte Reaktionsmechanismus für 2-Ethyl-2-oxazolin ist in Abbildung 15 dargestellt. Als Lösemittel wird bei der Polymerisation meist trockenes Acetonitril verwendet.



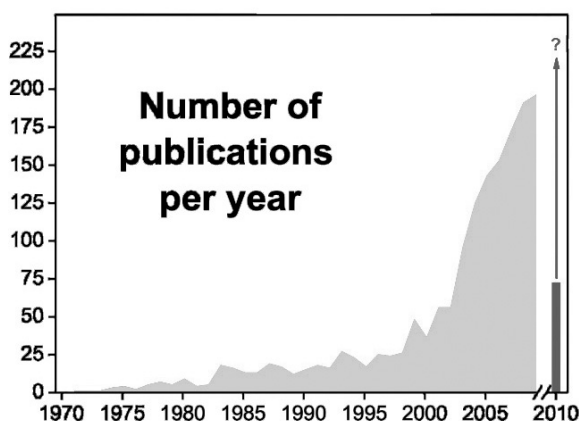
**Abbildung 15:** Mechanismus der lebenden, kationischringöffnenden Polymerisation am Beispiel von 2-Ethyl-2-oxazolin, initiiert durch Methyltosylat.<sup>22</sup>

Einen neuen Durchbruch haben Poly(2-oxazolin)e mit der Einführung von Mikrowellenreaktoren zu Beginn des 21. Jahrhunderts erreicht. Davor war die Polymerisation nach klassischen Methoden unter Rückfluss durchgeführt worden. Diese benötigten einige Stunden bis hin zu mehreren Tagen.<sup>23</sup> Aus diesem Grund konnten die Vorteile und die vielfältige Einsetzbarkeit dieses Materials nicht vollständig erkannt und genutzt werden. Der Einsatz der effektiven Mikrowellenpolymerisation ermöglicht einfacheres und rascheres Überprüfen von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen unter anderem durch einen erhöhten Probendurchsatz und gut definierte Reaktionsbedingungen.

Heutzutage lassen sich relativ einfach Homopolymere, aber auch statistische Co- und Block-Copolymere herstellen.<sup>24,25</sup> Diese können dann in weiterer Folge vielseitig verwendet werden. Beispiele hierfür sind mizellare Katalyse, Einsatz als Emulgatoren und gezielte Wirkstofffreisetzung im menschlichen Körper.<sup>22,26</sup> Weiters sind Poly(2-oxazoline) als Hydrogele einsetzbar.<sup>27</sup> Vorteilhaft hierfür und natürlich auch für weitere Anwendungen ist die Tatsache, dass Poly(2-ethyl-2-oxazolin) von der *Food and Drug Administration* der Vereinigten Staaten von Amerika als Nahrungsmittelzusatz eingestuft wurde.<sup>25</sup> Es kann daher gegebenenfalls in Bereichen eingesetzt werden, in welchen sie mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, wie beispielsweise in Verpackungsmaterialien.

### 3.3.1. Anwendung von Mikrowellenreaktoren in der Polymerchemie

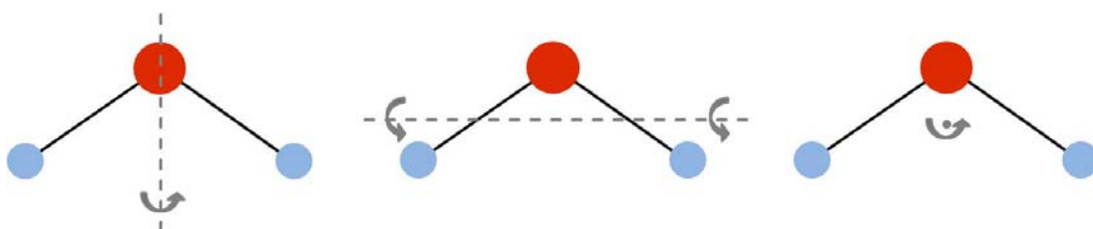
Einen großen Aufschwung im Bereich der Polymerchemie hat in den letzten zehn Jahren der Einsatz von Mikrowellenreaktoren erlebt. Waren diese davor schon für organische Synthesen etabliert, so sind sie es mittlerweile auch für die Herstellung von funktionellen Polymeren.<sup>28</sup> Die Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen ist, wie in Abbildung 16 dargestellt, im vergangenen Jahrzehnt sehr rasch, quasi exponentiell angestiegen. Die Vorteile dieser Methode werden in den nächsten Absätzen ausführlich beschrieben.



**Abbildung 16:** Darstellung der Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen im Bereich des Einsatzes von Mikrowellenreaktoren in der Polymerchemie.<sup>31</sup>

Strahlung in einem Frequenzbereich von 300 GHz bis 300 MHz, dies entspricht einer Wellenlänge von 1 mm – 1 m, wird als Mikrowellenstrahlung bezeichnet. Diese elektromagnetische nicht-ionisierende Strahlung befindet sich im elektromagnetischen Spektrum also zwischen Infrarot- und Radiostrahlung. Mikrowellenstrahlung eignet sich zur Anregung von Molekülrotationen (Abbildung 17), woraus eine direkte Erwärmung der Reaktionslösung resultiert.<sup>28</sup>

In dieser Arbeit wurde mit Strahlung von 2,45 GHz ( $\lambda = 0,122$  m) gearbeitet.<sup>29</sup>

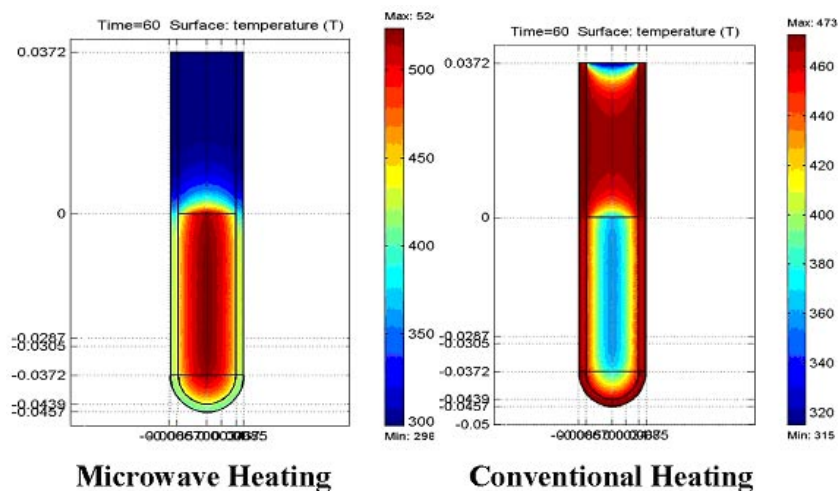


**Abbildung 17:** Molekülrotationen, dargestellt am Beispiel von Wasser.<sup>30</sup>

Mikrowellenstrahlung findet breite Anwendung, nicht nur wie allseits bekannt in privaten Haushalten zum Erwärmen von Speisen, sondern auch in der Industrie. Ein Vorteil dieser Heizmethode gegenüber herkömmlichen Kontakterwärmungsmethoden ist die rasche und nahezu verzögerungsfreie Erwärmung. Mikrowellenstrahlung wirkt



sehr spezifisch und heizt das Material direkt auf. Die Wärme muss also nicht wie bei konventionellen Methoden über die Gefäßwand und den Gefäß-Medium Randbereich an die gewünschte Stelle vordringen. Dies hat den Vorteil, dass bei vollständiger Durchdringung der Materie die zu erzielende Endtemperatur im gesamten Medium nahezu gleich ist und nicht, wie beim Kontakttheizen, ein Temperaturgradient über den Gefäßquerschnitt besteht (Abbildung 18). Der Nachteil der stellenweisen Überhitzung kann mit dieser Methode also umgangen werden. Dies führt bei chemischen Reaktionen zu einer verringerten Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.<sup>31</sup>



**Abbildung 18:** Vergleich von konventionellem Heizen und Mikrowellenheizen.<sup>32</sup>

Die Reaktionsgeschwindigkeit vieler Reaktionen kann unter Mikrowellenbedingungen, verglichen mit konventionellem Kontakttheizen, drastisch erhöht werden. Eine Verkürzung von einigen Stunden oder Tagen auf etwa 10-30 min ist beobachtbar.<sup>22,23</sup> Dies ist möglich, da die Reaktionen unter Autoklavbedingungen, also unter erhöhtem Druck durchführbar sind.<sup>31</sup>

Als Reaktionsgefäße werden oft Glasvials verwendet. Diese sind standardisiert und für definierte Volumina zwischen ausgelegt. Verschlössen wird das Glasröhrchen mit einem Septum. Mit Hilfe des Septums bzw. dessen Verformung bei Druckanstieg ist eine kontinuierliche Kontrolle des vorherrschenden Drucks in den Biotage-Geräten möglich. Außerdem kann auch die Temperatur der Reaktionslösung gemessen und aufgezeichnet werden. Abgerundet werden diese Systeme zur Überwachung der Reaktionsbedingungen durch Aufzeichnung der eingebrachten Leistung. Für den Wissenschaftler ergibt sich dann also ein Diagramm aus Reaktionstemperatur, Druck und Leistung über den Reaktionsfortschritt. Diese Informationen geben Auskunft über Erfolg und Reproduzierbarkeit des Experiments.<sup>28</sup>

Der im Zuge diese Arbeit verwendete Mikrowellenreaktor ist in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** Mikrowellenreaktor Biotage Initiator 8.

Die Funktionsweise des Geräts beruht darauf, bis zu einer voreingestellten, definierten Temperatur aufzuheizen und anschließend das Reaktionsmedium während der gewünschten Reaktionszeit auf dieser Temperatur zu halten. Im Falle eines zu starken Druckanstiegs im Gefäß wird der Heizvorgang automatisch unterbrochen und Kühlung aktiviert. Die Verwendung von Mikrowellenreaktoren stellte anfänglich ein erhöhtes Risiko dar, da sowohl durch den direkten Energieeintrag als auch durch den exothermen Charakter einiger Reaktionen ein plötzlicher Druckanstieg zu Explosionen führen konnte. Die kontinuierliche Überwachung des Innendrucks ist eine Sicherheitsvorkehrung, durch welche gefährliche Explosionen auf ein Minimum gesenkt werden konnten.

Die Überwachung der Reaktionsbedingungen ist nicht nur sicher, sondern hilft auch, die idealen Bedingungen für einzelne Reaktionen mit geringem Zeitaufwand zu ermitteln.<sup>28,31</sup>

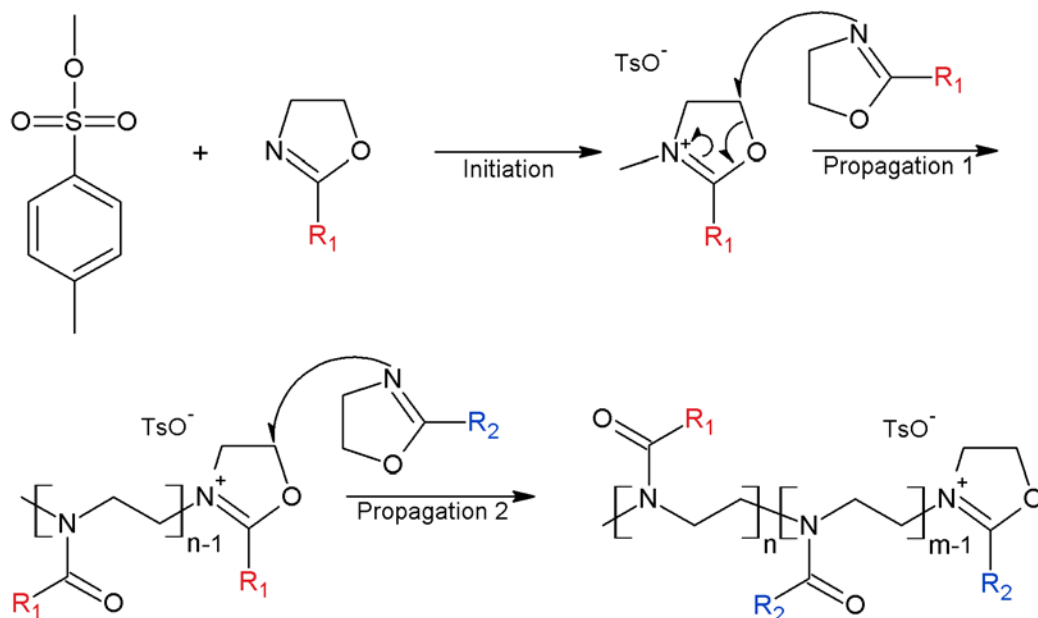
Der im Reaktor vorherrschende Überdruck kann sich vorteilhaft auf die Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer auswirken, da höhere Temperaturen erreichbar sind als bei Atmosphärendruck. Damit kann der Lösungsmittelverbrauch reduziert und die Verwendung halogener Lösemittel eingeschränkt werden. Das kommt den Kriterien der „grünen Chemie“, die zunehmend an Bedeutung gewinnen, entgegen. Darüber hinaus bedingt der genau definierte und überwachbare Energieeintrag eine gute Reproduzierbarkeit von im Mikrowellenreaktor durchgeführten Versuchen. Effektive Prozessoptimierung und „Scale-up“ erscheinen damit vielversprechend für zukünftige großtechnische Anwendungen.<sup>28</sup>

### 3.3.2. Ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen

Die Polymerisation von 2-Oxazolinen im Mikrowellenreaktor wurde am Beispiel von 2-Ethyl-2-oxazolin von Schubert et al. zum ersten Mal vorgestellt (Abbildung 15, oben).<sup>22</sup> Der lebende Charakter der Reaktion ermöglicht vielfältigen Einsatz.

Die effektive Synthese von Homopolymeren und Block-Copolymeren mit gut einstellbarem Molekulargewicht und schmaler Molmassenverteilung wird realisierbar. Mit dieser Methode ist es möglich, aus verschiedenen substituierten 2-Oxazolinen verschiedene Polymerblöcke zu erhalten. Diblock-Copolymere aus Paaren von 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Nonyl-2-oxazolin und 2-Phenyl-2-oxazolin wurden bereits vorgestellt.<sup>28,31</sup> Der Mechanismus der Bildung von Block-Copolymeren ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt. Diese Synthese von „Bibliotheken“ aus ähnlichen Makromolekülen ermöglicht einen einfachen und raschen Vergleich der Materialien und deren Eigenschaften.<sup>24</sup> Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist durch Mikrowellenpolymerisation erreichbar, unter anderem aufgrund des bei dieser Methode möglichen Überdrucks.

Weiters wurden auch Tri- und Tetrablock-Copolymere hergestellt und deren Eigenschaften untersucht. Auch die effektive Herstellung selbiger wird durch die Vorteile der beschriebenen (Mikrowellen)polymerisation ermöglicht.<sup>25</sup>



**Abbildung 20:** Herstellung von Block-Copolymeren mittels lebender, kationisch ringöffnender Polymerisation.<sup>24</sup>

## 3.3.2.1. Reaktionskinetik der Polymerisation von 2-Oxazolinen

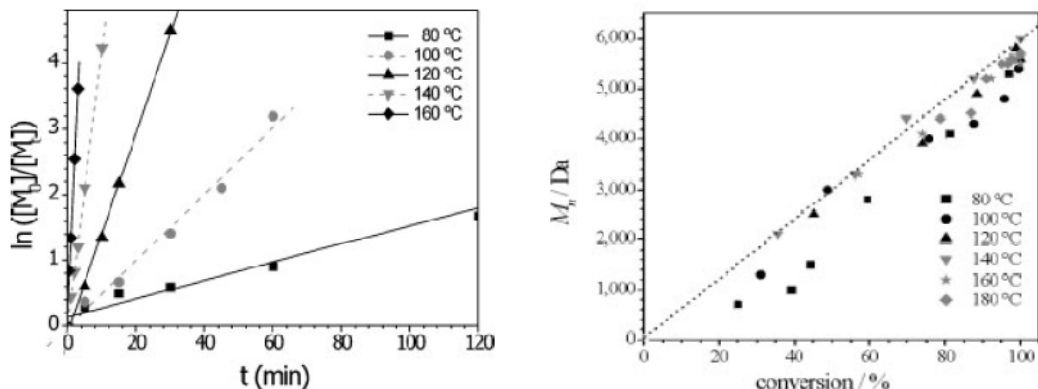
Ihre jüngste Aufmerksamkeit verdanken Poly(2-oxazoline), wie in Abschnitt 3.3.1. ausführlich beschrieben, der Synthese in Mikrowellenreaktoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte im Vergleich zu klassischen Kontaktheizmethoden um einen Faktor von bis zu 400 angehoben werden.<sup>31</sup> Dieser Temperatureffekt, welcher durch den möglichen Überdruck in geschlossenen Mikrowellengefäßen ermöglicht wird, kann anhand der Arrheniusgleichung gezeigt werden. Der Zusammenhang von Geschwindigkeitskonstante und Reaktionstemperatur ist in Gl. 1 dargestellt.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$k$	Geschwindigkeitskonstante / $s^{-1}$
$A$	Präexponentieller Faktor / $s^{-1}$
$E_A$	Aktivierungsenergie / $Jmol^{-1}$
$R$	Gaskonstante / $JK^{-1}mol^{-1}$
$T$	Temperatur / K

Eine Geschwindigkeitskonstante 1.Ordnung wurde von Schubert et al. gefunden.<sup>22</sup> Bestätigt wird dies durch den linearen Zusammenhang des Logarithmus des Monomerumsatzes gegen die Reaktionszeit, wie in Abbildung 21 links dargestellt.

Es lässt sich zeigen (Abbildung 21, links), dass bei Anstieg der Reaktionstemperatur um 10 K die Geschwindigkeitskonstante annähernd um den Faktor 2 erhöht wird.<sup>28</sup>



**Abbildung 21:** Kinetik der Polymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin. Links: Monomerumsatz bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Rechts: Durchschnittliches Molekulargewicht des Polymers aufgetragen gegen den Reaktionsumsatz.<sup>22</sup>

Für eine Reaktionstemperatur von 140 °C wurde die geringste Bildung von Nebenprodukten festgestellt (Abbildung 21). Diese Temperatur wurde deshalb in dieser Arbeit bevorzugt gewählt. Für sie ergibt sich eine Beschleunigung der Reaktionszeit, verglichen mit herkömmlichen Rückflussbedingungen, von rund 6 h auf

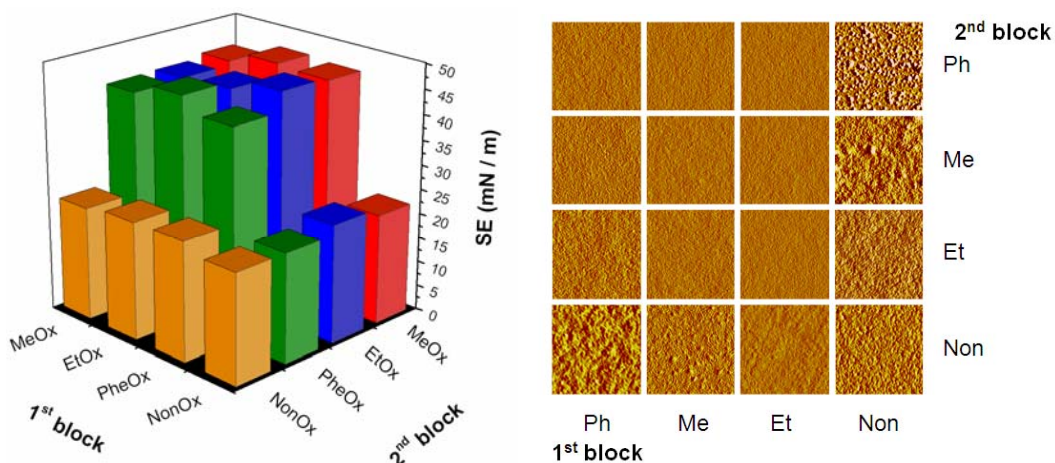
etwa 5 min, also um einen Faktor von 70. Weiters wird in der Literatur eine enge Molmassenverteilung (PDI = 1,1) beschrieben.<sup>22</sup>

### 3.3.2.2. Vergleich der Oberflächenspannung und der Strukturen unterschiedlicher 2-substituierter 2-Oxazolin Oberflächen

Der Zusammenhang zwischen chemischer Struktur des Polymers und seinen Oberflächeneigenschaften ist für diese Arbeit von essentieller Bedeutung. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs werden Vergleichsproben unterschiedlicher Zusammensetzung möglichst auf die gleiche Art hergestellt und diese in weiterer Folge identen Charakterisierungsmethoden unterzogen. Schubert et al. stellten beispielsweise durch *spin coating* auf Glassubstrate Beschichtungen aus Homo- und Diblock-co-Polymeren her.<sup>33</sup> Hierbei wurden Poly(2-methyl-2-oxazolin), Poly(2-ethyl-2-oxazolin), Poly(2-nonyl-2-oxazolin) und Poly(2-phenyl-2-oxazolin) miteinander kombiniert, so dass 16 verschiedene Materialien entstanden.

Die Ermittlung der Oberflächenenergien bzw. der Kontaktwinkel der Proben ergab eine Unterteilung der Materialien in zwei Gruppen. Jene Copolymere, die kein Poly(2-nonyl-2-oxazolin) enthielten, wiesen Oberflächenenergien im schmalen Bereich von 43 bis 46  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  auf. Hingegen zeigte sich bei jenen Polymeren, die als mindestens einen der beiden Blöcke Poly(2-nonyl-2-oxazolin) enthielten, eine Oberflächenenergie von 22 bis 24  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Abbildung 22, links).<sup>34</sup>

Scanning Force Microscopy (SFM)-Bilder derselben Proben zeigten dazu passende Ergebnisse. Konkret wiesen Copolymere ohne Poly(2-nonyl-2-oxazolin) homogene Filme und eine geringe Rauigkeit auf, wohingegen das Vorhandensein eines Poly(2-nonyl-2-oxazolin)-Blocks zu vergleichsweise großen Rauigkeiten führt (Abbildung 22, rechts).<sup>33</sup>



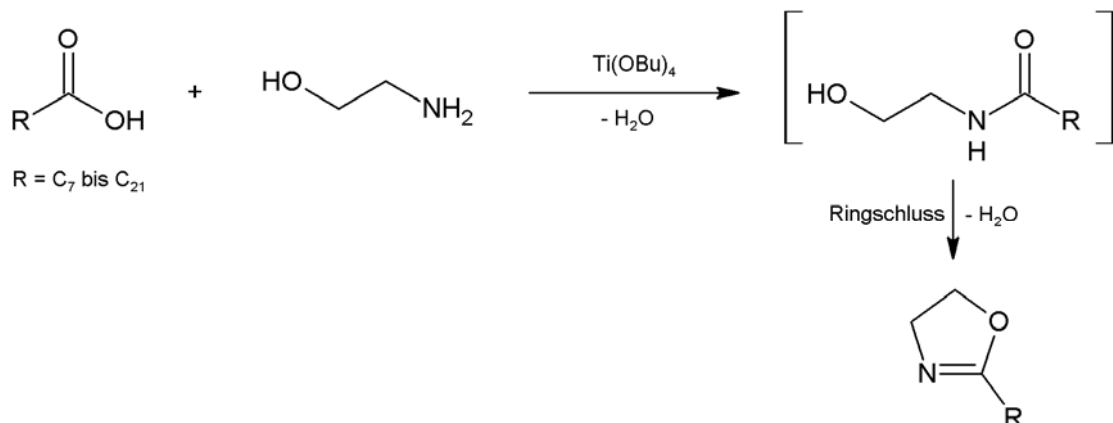
**Abbildung 22:** Vergleich von Diblock-co-poly(2-oxazolin). Links: Oberflächenenergie.<sup>34</sup> Rechts: Oberflächenrauigkeit, dargestellt an Hand von AFM-Aufnahmen.<sup>33</sup>

Dieses Verhalten lässt sich durch eine Orientierung der Poly(2-nonyl-2-oxazolin) Seitenketten zur Oberfläche hin, insbesondere eine Ausrichtung der hydrophoben Nonyl-Seitenketten gegen Luft und somit weg vom hydrophilen Glassubstrat, erklären. Das ähnliche Verhalten aller Poly(2-nonyl-2-oxazolin)-Blöcke enthaltenden Materialien lässt sich also durch die hauptsächliche Oberflächenbedeckung mit Poly(2-nonyl-2-oxazolin) erklären. Die beobachtete größere Oberflächenrauigkeit entsteht sehr wahrscheinlich durch teilweise Kristallisation der Nonyl-Seitenketten.<sup>33</sup>

### 3.3.3. Darstellung von 2-substituierten 2-Oxazolinen mit verschiedenen Seitenketten

#### 3.3.3.1. Henkel-Patent zur Synthese von 2-Alkyl- und 2-Alkenyl-2-oxazolinen

Im Jahre 1990 ließ die Firma Henkel ein Verfahren patentieren, in welchem die Umsetzung unterschiedlicher Fettsäuren zu 2-Alkyl- oder 2-Alkenyl-2-oxazolinen beschrieben wird.<sup>35</sup> Carbonsäuren mit einem Alkyl- oder Alkenylrest von mindestens sieben Kohlenstoffatomen werden verwendet. Als Katalysator werden Titan oder Zirkoniumverbindungen mit der allgemeinen Struktur  $M(OR)_4$  ( $M = Ti, Zr$ ) eingesetzt. Umgesetzt wird die Säure in Gegenwart des Katalysators mit einem doppelten Überschuss an 2-Aminoethanol. Das Gemisch wird für einige Stunden bei 150 bis 270 °C gerührt. Ist das Produkt ausreichend flüchtig, kann mit Hilfe eines Destillationsaufsatzes eine Reaktivdestillation durchgeführt werden. Dabei wird das gebildete Wasser aus dem Gemisch entfernt und das gewünschte 2-substituierte 2-Oxazolin destillativ von den weniger flüchtigen Komponenten (Edukte, azyklisches Intermediat) getrennt. Dieses entsteht dann in hoher Reinheit und guter Ausbeute. Eine detailliertere Versuchsdurchführung kann in Abschnitt 7.2.1. gefunden werden. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 23 dargestellt.



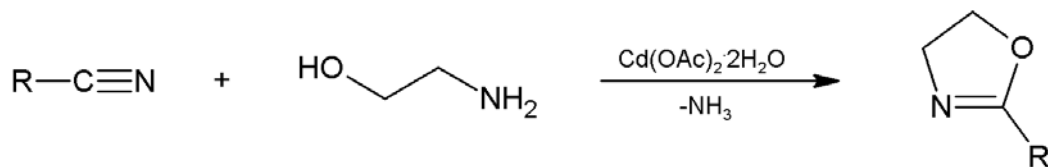
**Abbildung 23:** Reaktion einer langkettigen Carbonsäure mit 2-Aminoethanol zu einem 2-Alkyl-2-oxazolin.<sup>35</sup>

Der Patentschrift folgend funktioniert diese Reaktion ausschließlich mit Carbonsäuren die 7 bis 21 Kohlenstoffatome enthalten. In dieser Arbeit wird als Katalysator Titan-(IV)-butoxid verwendet.

### 3.3.3.2. Synthese von 2-substituierten 2-Oxazolinen aus Nitrilen nach Witte und Seeliger

Diese Methode eignet sich besonders zur Darstellung von niedrigsubstituierten 2-Oxazolinen.<sup>36</sup> Dabei werden Nitrile mit 2-Aminoethanol und einem Metallsalz als Katalysator umgesetzt, um das entsprechende 2-substituierte 2-Oxazolin in hoher Ausbeute zu erhalten. Die beiden Ausgangsmaterialien werden mit 0,025 Äquivalenten Katalysator, in beispielsweise Cadmiumacetat Dihydrat, für einige Stunden bei 130 °C erhitzt. Ein Überschuss von 2-Aminoethanol ist hier für einen vollständigen Umsatz von Vorteil. Lösemittel wird auch verwendet, da es sich um flüssige Reaktionsteilnehmer handelt. Das bei der Umsetzung gebildete Ammoniakgas verflüchtigt sich rasch aus dem Gleichgewicht. Anschließend wird auch bei dieser Methode das Reaktionsprodukt destillativ aus der Reaktionslösung erhalten und somit gereinigt.

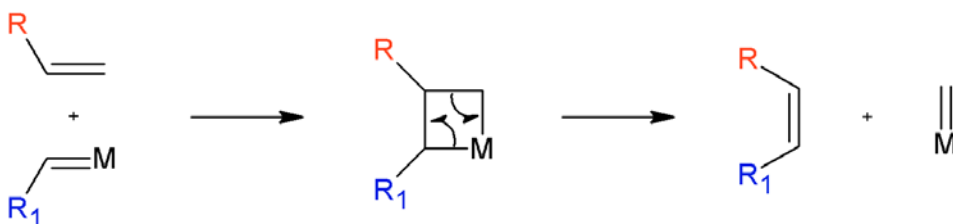
Das Reaktionsschema ist in Abbildung 24 gezeigt; eine genaue Versuchsdurchführung ist im Experimententeil im Abschnitt 7.2.3. angeführt.



**Abbildung 24:** Reaktionsschema zur Darstellung von 2-substituierten 2-Oxazolinen durch die Umsetzung von Nitrilen mit 2-Aminoethanol.<sup>36</sup>

### 3.4. Poly(norbornene)

Olefin-Metathesen wurden erstmals in den 1960er Jahren beschrieben. Seit diesem Zeitpunkt hat dieses vielseitige Konzept einen breiten Aufschwung erlebt.<sup>37</sup> Bei dieser Reaktionsklasse werden an zwei unterschiedlichen Doppelbindungen hängende Reste, meist mit Hilfe eines Übergangsmetallkomplexes als Katalysator, ausgetauscht. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 25 dargestellt.<sup>38</sup>

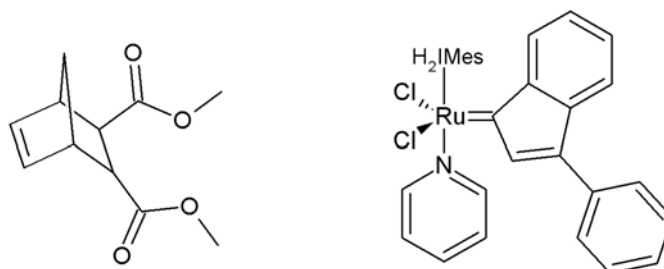


**Abbildung 25:** Mechanismus der Olefinmetathesereaktion.<sup>38</sup>

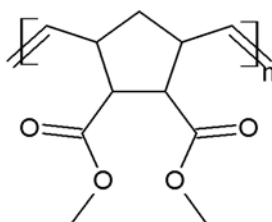
Dieser Mechanismus wird für viele verschiedene spezielle Reaktionstypen angewandt. Einige davon sind Crossmetathese (engl. *cross metathesis* CM), Ringumlagerungsmetathese (engl. *ring rearrangement metathesis* RRM), Ringschlussmetathese (engl. *ring closing metathesis* RCM) und ringöffnende Metathesepolymerisation (engl. *ring opening metathesis polymerisation* ROMP).

Die Metathese wird vor Allem in der synthetischen und industriellen organischen Chemie angewendet. Weiters findet sie Anwendung in der Polymerchemie. Hier ist eine zunehmende Diversität an funktionellen Polymeren gefordert.<sup>37</sup> In dieser Hinsicht sind Materialien und Methoden gefordert, die eine möglichst einfache Einführung verschiedenster Funktionalitäten erlauben. Auch ROMP verläuft lebend. Katalysator (dieser wirkt gleichzeitig als Initiator) und Monomer sind verständlicherweise die wichtigsten Komponenten in diesem System.

Das in dieser Arbeit verwendete Monomer Dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat und der verwendete Katalysator NEOLYST Typ 3, ein Ruthenium-Indolyidenkomplex, sind in Abbildung 26 dargestellt. Diese führen zum Polymer Poly(dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat), das in Abbildung 27 gezeigt ist.<sup>39</sup>



**Abbildung 26:** Dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat und Katalysator NEOLYST Typ 3.<sup>39</sup>



**Abbildung 27:** Poly(dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat).<sup>39</sup>

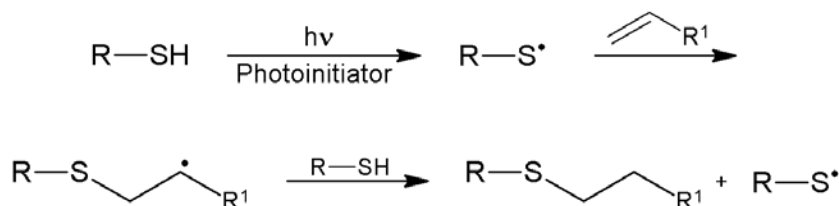
Der Katalysator ist strukturell mit den bekannten Grubbs-Katalysatoren der ersten bis dritten Generation verwandt.<sup>40,41</sup> Diese sind ebenso sehr aktiv und somit schnell initiiierend. Es können Homopolymere, aber auch Block-Copolymere synthetisiert werden.<sup>39</sup>



### 3.5. Thiol-En Reaktion

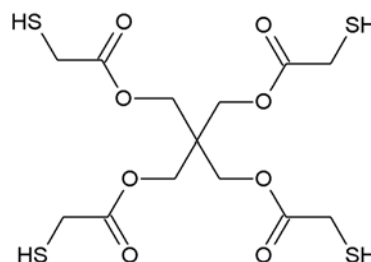
Die Addition einer Thiolgruppe an eine C=C Doppelbindung bezeichnet man als Thiol-En-Kopplung. „Klick“-Chemie erfuhr zu Beginn des letzten Jahrzehnts einen immer noch andauernden Aufschwung.<sup>42</sup> In vielen Gebieten, wie Polymer- und Materialwissenschaften, organischer Synthese, medizinischer Chemie, sowie auch in der Biotechnologie findet sie regen Zuspruch. Im Jahr 2007, bei der Arbeit an der Modifizierung von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin) mit Thiolgruppen,<sup>43</sup> wurde der Begriff „Thiol-Klick“ in diesem Zusammenhang eingeführt. Tatsächlich wird die Reaktion vielen wichtigen Ansprüchen der „Klick“-Chemie gerecht. Sie zeigt beispielsweise schnellen, quantitativen Umsatz sowie Robustheit bezüglich der Präsenz anderer funktioneller Gruppen und Wasser oder Sauerstoff im Reaktionsmedium.

Die Addition von Thiolen an Alkene kann photochemisch oder thermisch induziert sein. Der Mechanismus der Reaktion ist radikalisch und es wird ein Anti-Markownikow-Thioether gebildet (Abbildung 28). Die entstehenden Schwefel-Kohlenstoffbindungen zeichnen sich durch hohe Stabilität gegenüber sauren und basischen Bedingungen aus und sind auch weitgehend resistent gegen Oxidation und Reduktion.<sup>44</sup>



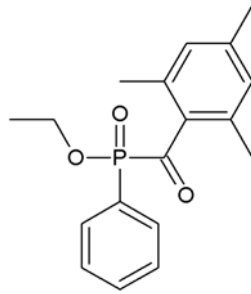
**Abbildung 28:** Schema der radikalischen Thiol-En Kettenreaktion.<sup>44</sup>

Die Reaktion wird auch häufig zur Photovernetzung geeigneter Polymere verwendet. Die Härtung derselben wird in diesen Fällen durch UV-Licht ausgelöst. Dieses vorteilhafte Verfahren wird auch gerne für Oberflächenbeschichtungen angewandt.<sup>44</sup> In dieser Arbeit wird Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) als Quervernetzer für ungesättigte Polymerketten in Photolacken verwendet (Abbildung 29).



**Abbildung 29:** Struktur von Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat).

Lucirin<sup>®</sup> TPO-L (2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphin-säureethylester) wurde als Photoinitiator bzw. UV-lichtempfindliche Komponente verwendet. Diese ist in Abbildung 30 dargestellt.



**Abbildung 30:** Struktur von Lucirin<sup>®</sup> TPO-L, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Materialauswahl

Es wurden verschiedene synthetische und kommerzielle Materialien ausgewählt, auf deren Grundlage diese Diplomarbeit durchgeführt wurde. Der synthetische Fokus wurde auf poly(oxazolin)- und auf poly(norbornen)-basierende Beschichtungen gesetzt. Ein großer Vorteil dieser Materialien ist, wie bereits in Abschnitt 3.3. erwähnt, ihre Vielseitigkeit. Zur Herstellung von auf diesen basierenden Beschichtungen (Photolacken) wurde durchwegs Photovernetzung von Vinylfunktionen mittels der in Abschnitt 3.5. beschriebenen Thiol-En Reaktion verwendet.

Zum Vergleich wurden kommerziell erhältliche Photolacke ausgewählt, welche also zur kritischen Evaluierung der selbsthergestellten Materialien dienen. Dabei handelt es sich um den Negativlack SU 8-5 des Vertreibers Microresist und den Positivlack AZ 4533 des Vertreibers MicroChemicals. Ein weiteres kommerzielles Material sind Urethanacrylate der Firma Sartomer, im speziellen je eines mit aliphatischer und eines mit aromatischer Grundstruktur. Diese wurden ebenfalls als Photolacke getestet.

**Tabelle 3:** Zusammenfassung der verwendeten Materialien.

Photolacke	
kommerziell	Positivlack / AZ 4533
	Negativlack / SU 8-5
	Aliphatisches Urethanacrylat
	Aromatisches Urethanacrylat
synthetisiert	Stat. Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lack
	Stat. Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lack
	Stat. Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lack
	Poly(5-norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester)-Lack

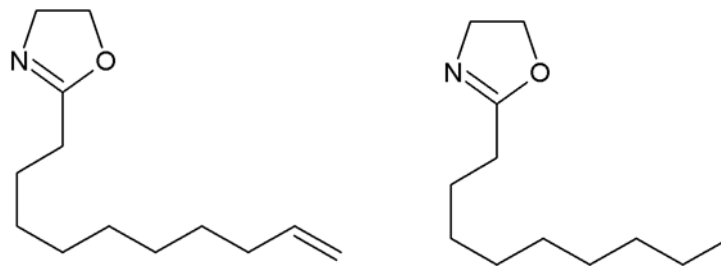
### 4.2. Monomersynthese

In dieser Arbeit werden zwei Methoden verwendet, mit denen 2-substituierte 2-Oxazoline sowohl mit kurz- als auch mit langkettigen (>7 C-Atome) Substituenten in einem Reaktionsschritt in reiner Form und zufriedenstellender Ausbeute erhältlich sind. Diese Methoden sind für den Labormaßstab (10-100 g) gut geeignet und bedienen sich kostengünstig erhältlicher Ausgangsmaterialien.

#### 4.2.1. Längerkettige 2-substituierte 2-Oxazoline

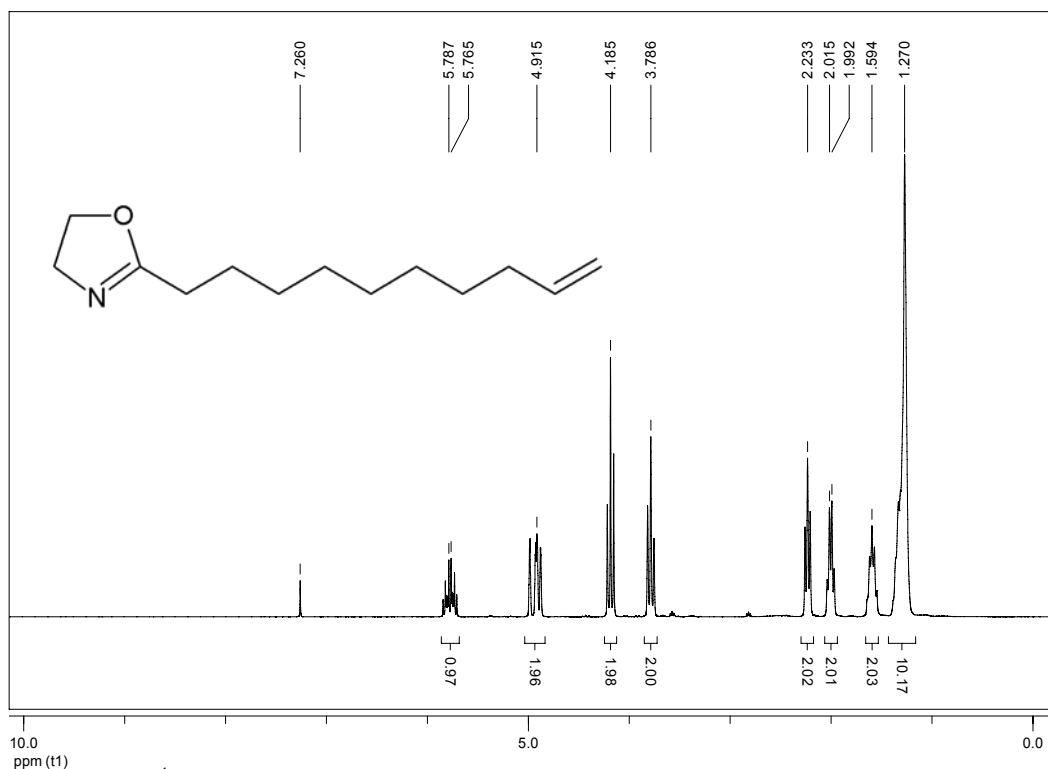
In einem Patent der Firma Henkel aus dem Jahre 1989 (Abschnitt 3.3.3.1.) wird die Umsetzung längerkettiger Carbonsäuren (>7 C-Atome) mit 2-Aminoethanol zu

2-substituierten 2-Oxazolinen in Gegenwart eines Katalysators im Maßstab von ca. 500g Ausgangsmaterial beschrieben. In dieser Arbeit ist es gelungen, diese Synthese im Labormaßstab von ca. 20-50 g Ausgangsmaterial durchzuführen. Dies wurde am Beispiel von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin und 2-Nonyl-2-oxazolin (Abbildung 31) gezeigt. Vorteil dieser Methode ist der direkte Umsatz der Edukte zum gewünschten Produkt in einer *one-pot* Synthese. Das Produkt wird mit Hilfe einer Reaktivdestillation aus dem Gleichgewicht mit dem zuerst gebildeten Indermediat, einem Amidoalkohol, entfernt. Es wird das destillativ gereinigte Produkt in guter Ausbeute (~50 %) erhalten.



**Abbildung 31:** Strukturen von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin (links) und 2-Nonyl-2-oxazolin (rechts).

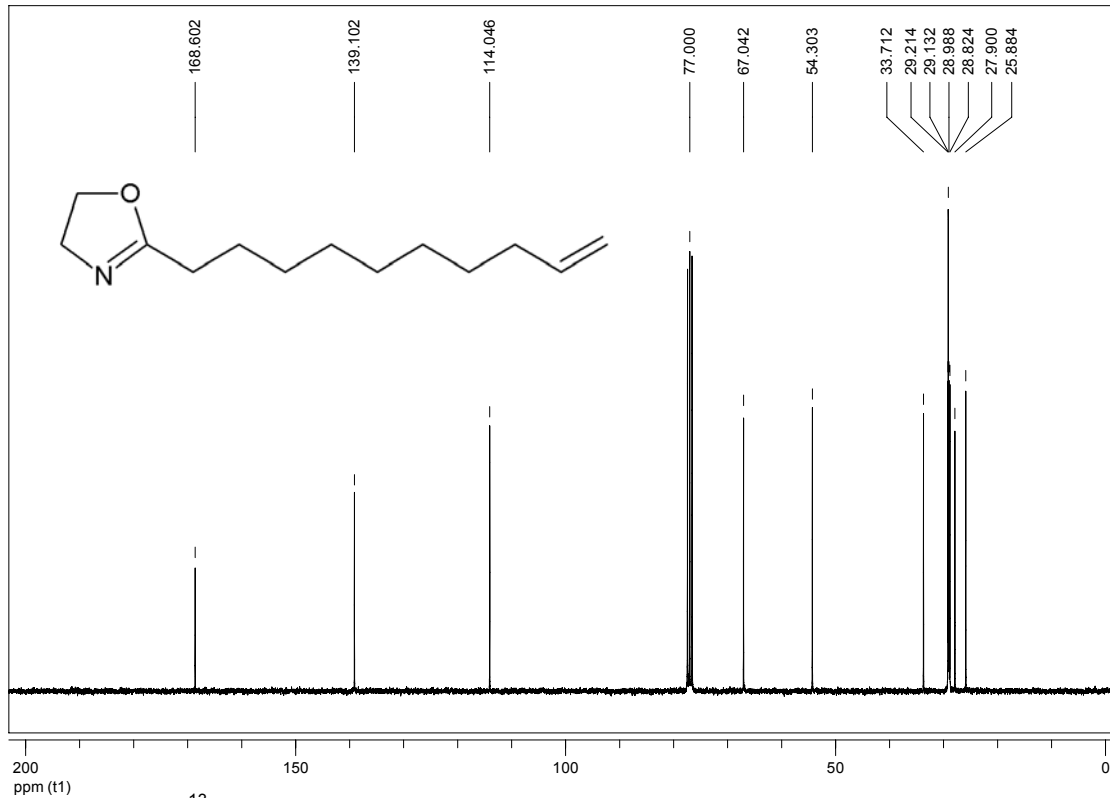
Die beiden Verbindungen 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin und 2-Nonyl-2-oxazolin konnten in hoher Reinheit dargestellt werden.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren sowie IR-Spektren sind in Abbildung 32 bis Abbildung 37 dargestellt. Sie sind in gutem Einklang mit den Produktstrukturen.



**Abbildung 32:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin.

**Tabelle 4:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin.

Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
5,77	m	1H	=CH-
4,92	m	2H	=CH <sub>2</sub>
4,18	t	2H	CH <sub>2</sub> O
3,79	t	2H	CH <sub>2</sub> N
2,23	t	2H	CH <sub>2</sub> (CN)O
2,00	q	2H	CH <sub>2</sub> CH=
1,59	m	2H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CN)O
1,2-1,35	-	10H	-CH <sub>2</sub> -

**Abbildung 33:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin.**Tabelle 5:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin.

Shift/ppm	Zuordnung	Shift/ppm	Zuordnung
168,60	N=CO	33,71	CH <sub>2</sub> CH=
139,10	=CH-	28,8-29,2	-CH <sub>2</sub> -
114,05	=CH <sub>2</sub>	27,90	CH <sub>2</sub> (CN)O
67,04	CH <sub>2</sub> O	25,88	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CN)O
54,30	CH <sub>2</sub> N		

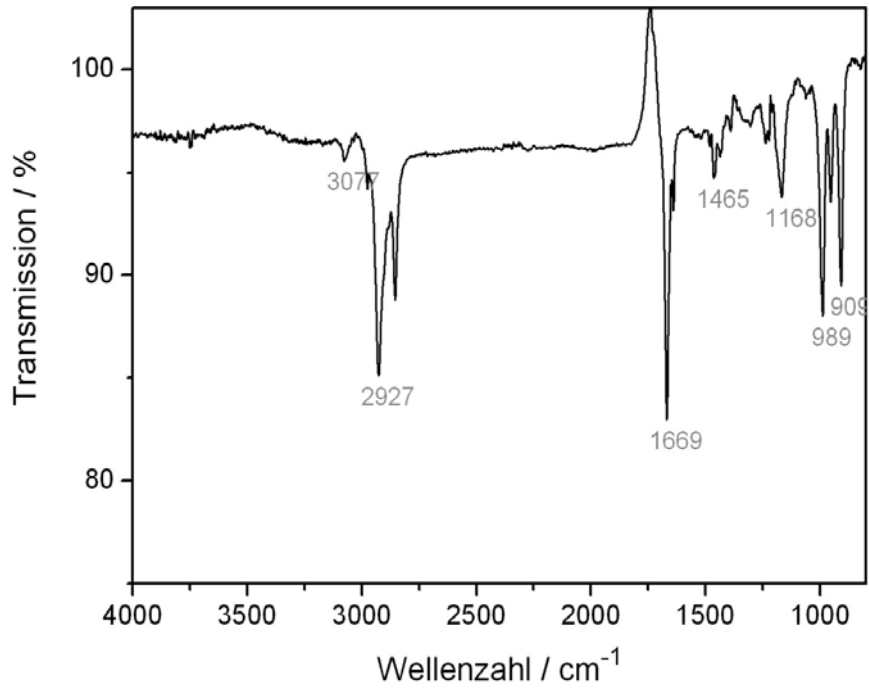


Abbildung 34: IR-Spektrum von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin.

Tabelle 6: IR-Signale von 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin.

Wellenzahl/cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	
3077	=C-H	Valenzschwingung
2927	C-H	Valenzschwingung
1669	O=C=N	Valenzschwingung
1465	N=C-O	Valenzschwingung
1168	C-O	Valenzschwingung
989	C-O-C	Valenzschwingung
909	C-O-C	Valenzschwingung

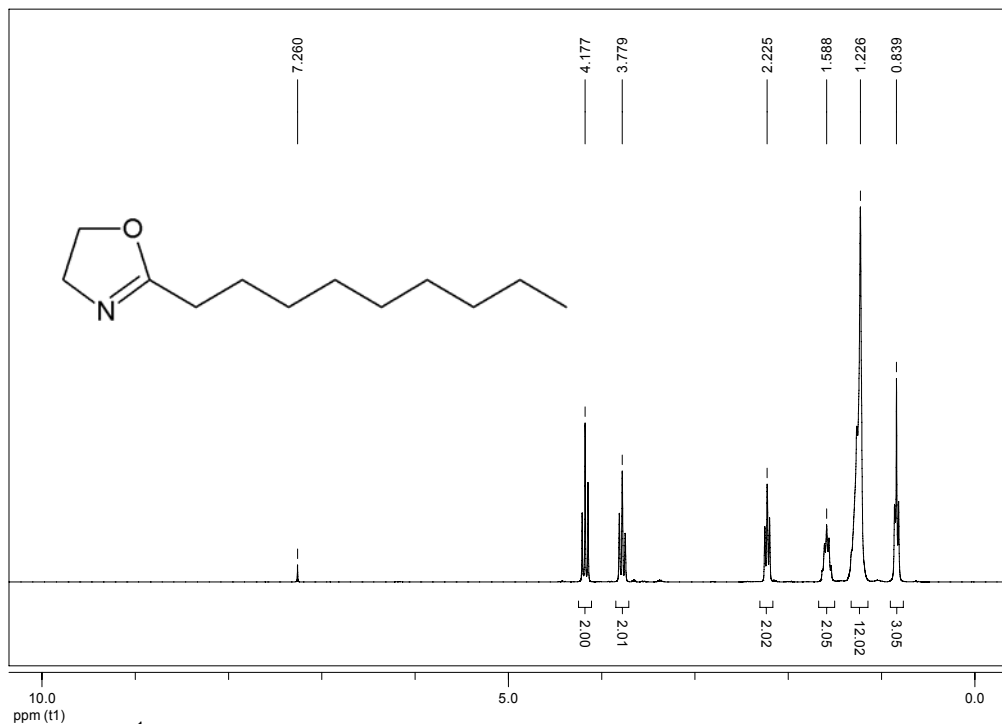
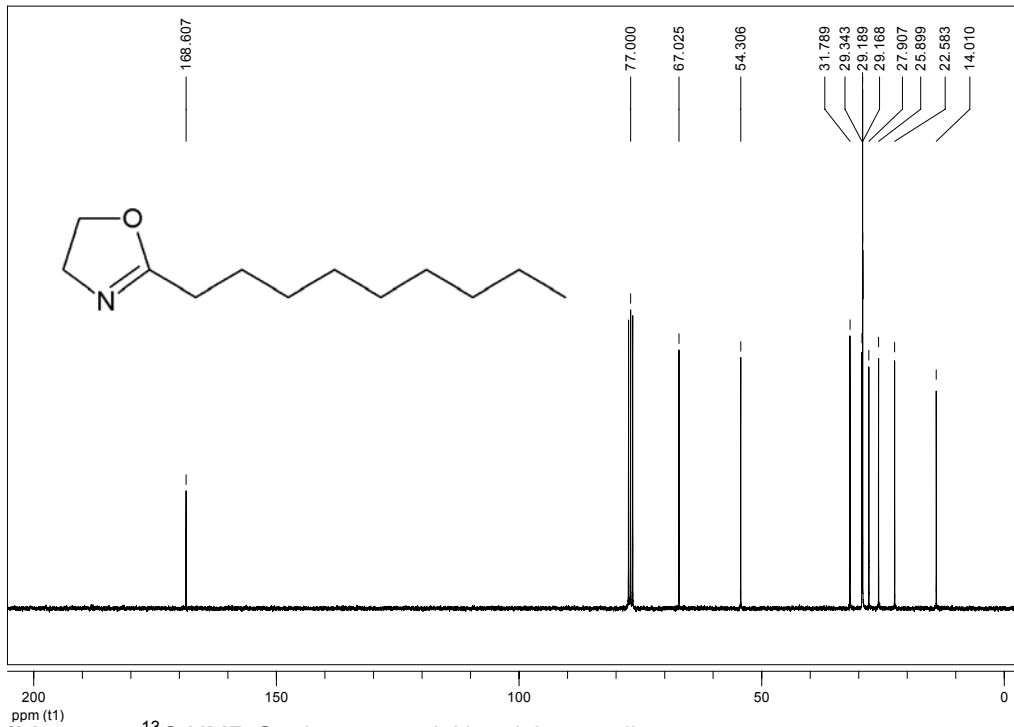


Abbildung 35: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von 2-Nonyl-2-oxazolin.

**Tabelle 7:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von 2-Nonyl-2-oxazolin.

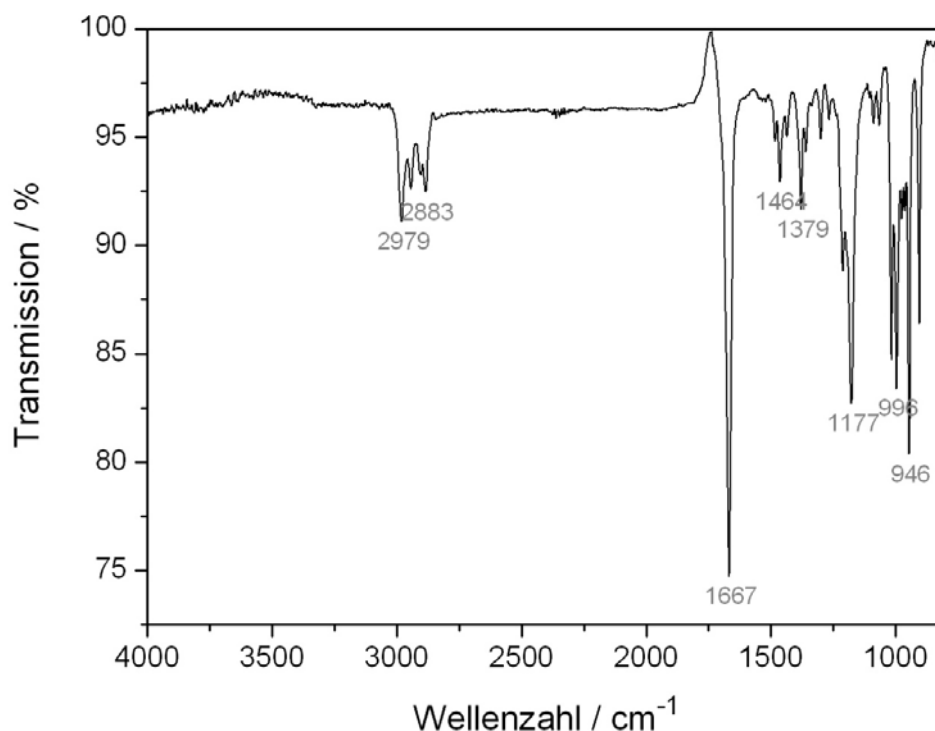
Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
4,18	t	2H	$\text{CH}_2\text{O}$
3,78	t	2H	$\text{CH}_2\text{N}$
2,23	t	2H	$\text{CH}_2(\text{CN})\text{O}$
1,59	m	2H	$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CN})\text{O}$
1,2-1,3	-	12H	$-\text{CH}_2-$
0,84	t	3H	$\text{CH}_3$



**Abbildung 36:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 2-Nonyl-2-oxazolin.

**Tabelle 8:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale von 2-Nonyl-2-oxazolin.

Shift/ppm	Zuordnung	Shift/ppm	Zuordnung
186,61	$\text{N}=\text{CO}$	27,91	$\text{CH}_2(\text{CN})\text{O}$
67,03	$\text{CH}_2\text{O}$	25,90	$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CN})\text{O}$
54,31	$\text{CH}_2\text{N}$	22,58	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
29-32	$-\text{CH}_2-$	14,01	$\text{CH}_3$



**Abbildung 37:** IR-Spektrum von 2-Nonyl-2-oxazolin.

**Tabelle 9:** IR-Signale von 2-Nonyl-2-oxazolin.

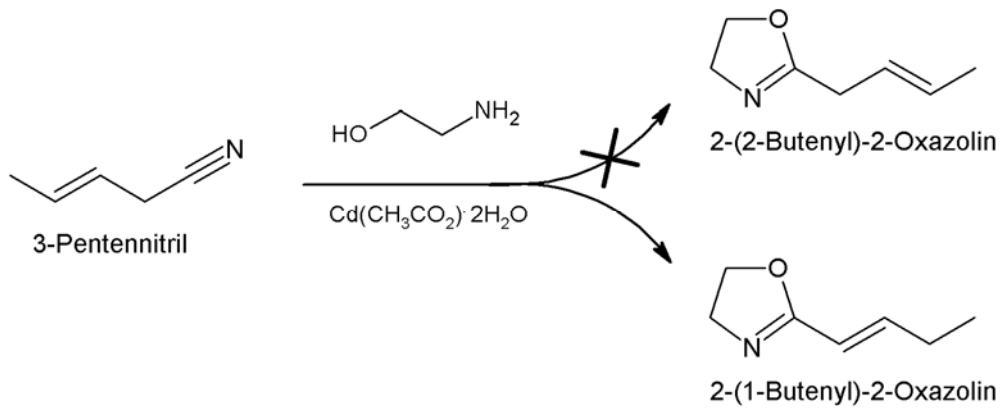
Wellenzahl/cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	
2979, 2883	C-H	Valenzschwingung
1667	O-C=N	Valenzschwingung
1464	N=C-O	Valenzschwingung
1379	C-H	Deformationsschwingung
1177	C-O	Valenzschwingung
996	C-O-C	Valenzschwingung
946	C-O-C	Valenzschwingung

#### 4.2.2. Kurzkettige 2-substituierte 2-Oxazoline

Um 2-substituierte 2-Oxazoline zu erhalten, deren Alkyl- oder Alkenylreste kürzer, als drei bis sieben Kohlenstoffatome sind, wurde eine Methode nach Witte und Seeliger aus dem Jahre 1974 verwendet.<sup>35</sup> Dabei werden die entsprechenden Nitrile mit 2-Aminoethanol und einem Metallsalz als Katalysator umgesetzt. Anschließend wird wie schon bei der oben erwähnten Methode das gewünschte 2-substituierte 2-Oxazolin destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt und dabei gleichzeitig gereinigt.

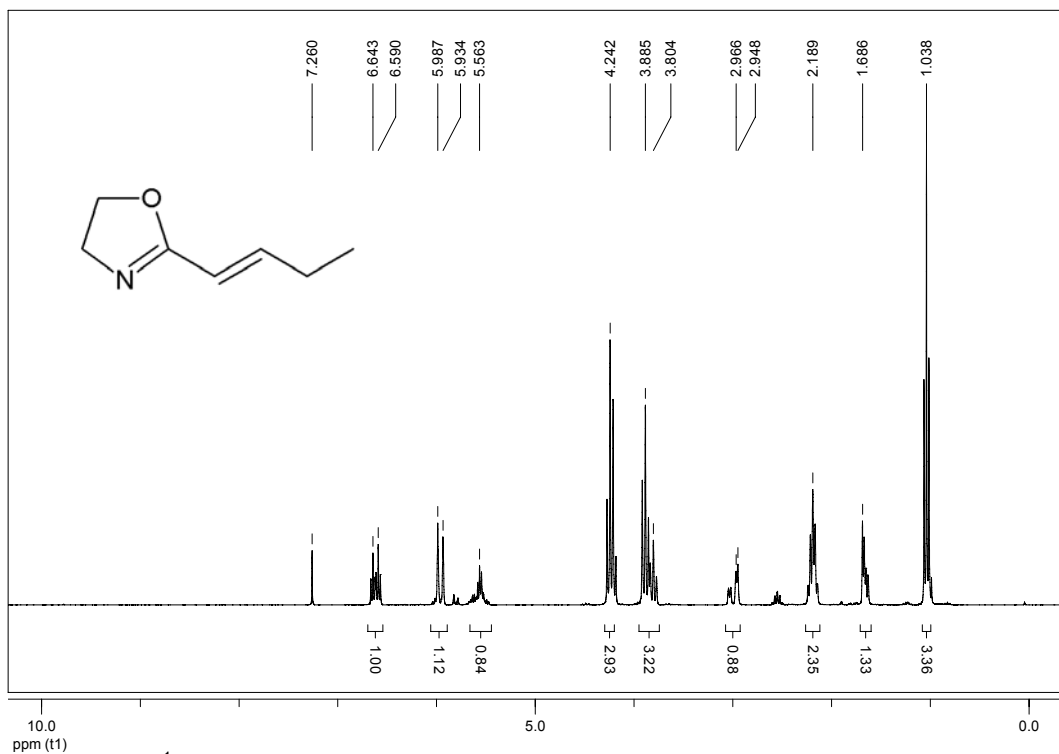
In dieser Arbeit wurde versucht, 2-(2'-Butenyl)-2-oxazolin auf diese Weise zu synthetisieren. Allerdings erfolgte hierbei eine Umlagerung der Doppelbindung in der Seitenkette, sodass 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin erhalten wurde (Abbildung 38). Diese Umlagerung lässt sich durch eine Stabilisierung des Moleküls erklären, da die erhaltene Struktur im Gegensatz zu der nicht umgelagerten zwei konjugierte Doppelbindungen aufweist.





**Abbildung 38:** Reaktionsschema zur Bildung von 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin.

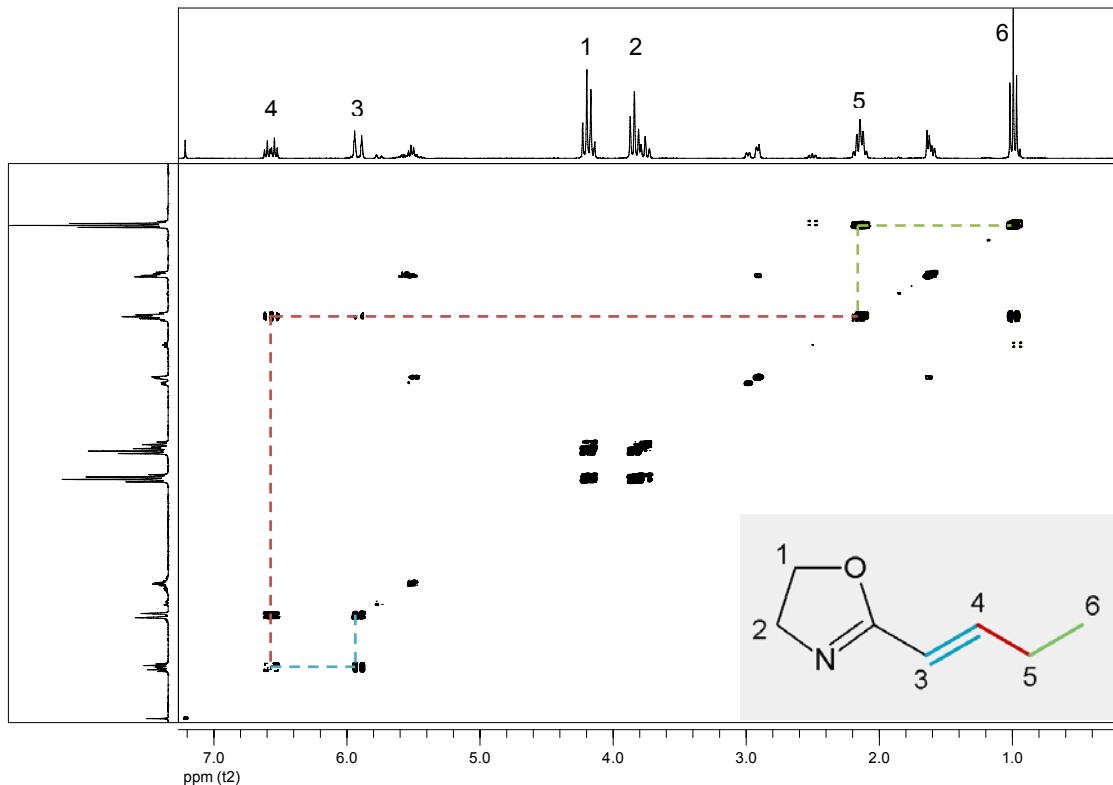
Die Verbindung 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin wurde als Hauptkomponente erhalten.  $^1\text{H}$  und H,H COSY-NMR-Spektren sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt.



**Abbildung 39:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin.

**Tabelle 10:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin.

Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
6,62	dt	1H	$\text{CHCH}_2$
5,96	d	1H	$\text{CH}=\text{CH}$
4,24	t	2H	$\text{CH}_2\text{O}$
3,89	t	2H	$\text{CH}_2\text{N}$
2,19	p	2H	$-\text{CH}_2-$
1,04	t	3H	$\text{CH}_3$



**Abbildung 40:** H,H COSY-NMR-Signale von 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin.

Die Umlagerung der Doppelbindung deutet sich bereits im einfachen  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum auf Grund der Multiplizitäten der vinylicen Protonen (d und dt wobei dt und dq für das nicht umgelagerte Produkt zu erwarten wären) an. Noch eindeutiger ist sie im H,H COSY-NMR Spektrum zu erkennen, wo das vinyliche Proton (4) zwar mit den Methylen-(5), nicht aber den Methylprotonen (6) koppelt.

Da mit 2-Isopropenyl-2-oxazolin ein konjugiertes 2-substituiertes 2-Oxazolin sehr ähnlicher Struktur kommerziell erhältlich ist, wurde das erhaltene 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin in dieser Arbeit nicht weiterverwendet. Die Arbeit mit dem kommerziellen Monomer ist in diesem Fall wirtschaftlicher.

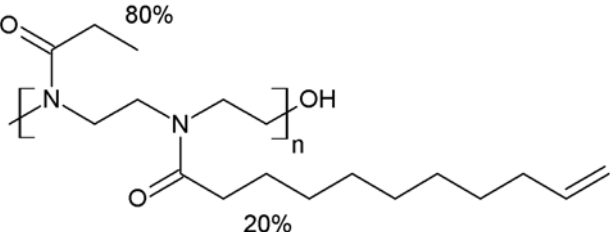
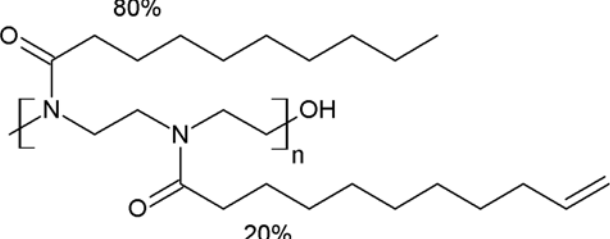
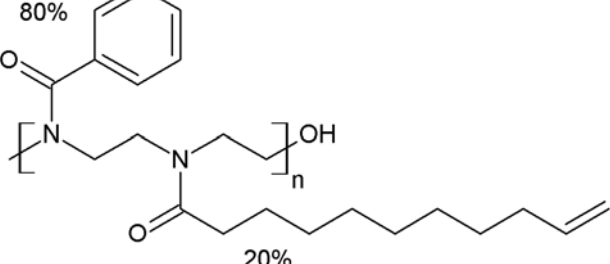
### 4.3. Polymersynthese

#### 4.3.1. Poly(2-substituierte-2-oxazolin)e

Die Polymerisation der 2-Oxazolin-Monomere wurde analog einer von Schubert et al. am Beispiel von 2-Ethyl-2-oxazolin vorgestellten Methode in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt.<sup>22</sup> In dieser Arbeit wurden ausschließlich statistische Copolymere hergestellt. Diese bestehen aus einer Hauptkomponente (80-90 %), welche für die Eigenschaften des späteren Photolacks hauptverantwortlich ist. Ein weiteres Monomer (10-20 %) wird hinzugefügt, welches einfach ungesättigt ist. Diese C=C-Doppelbindung wird benötigt, um das Polymer im Belichtungsprozess (Abschnitt 3.1.4.) photochemisch zu vernetzen und unlöslich zu machen.

Die Polymere Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin), Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) und Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) (Tabelle 11) konnten erfolgreich mit quantitativer Ausbeute und sehr geringen Verunreinigungen erhalten werden.

**Tabelle 11:** Darstellung der Strukturen von statistischem Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin), Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) und Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

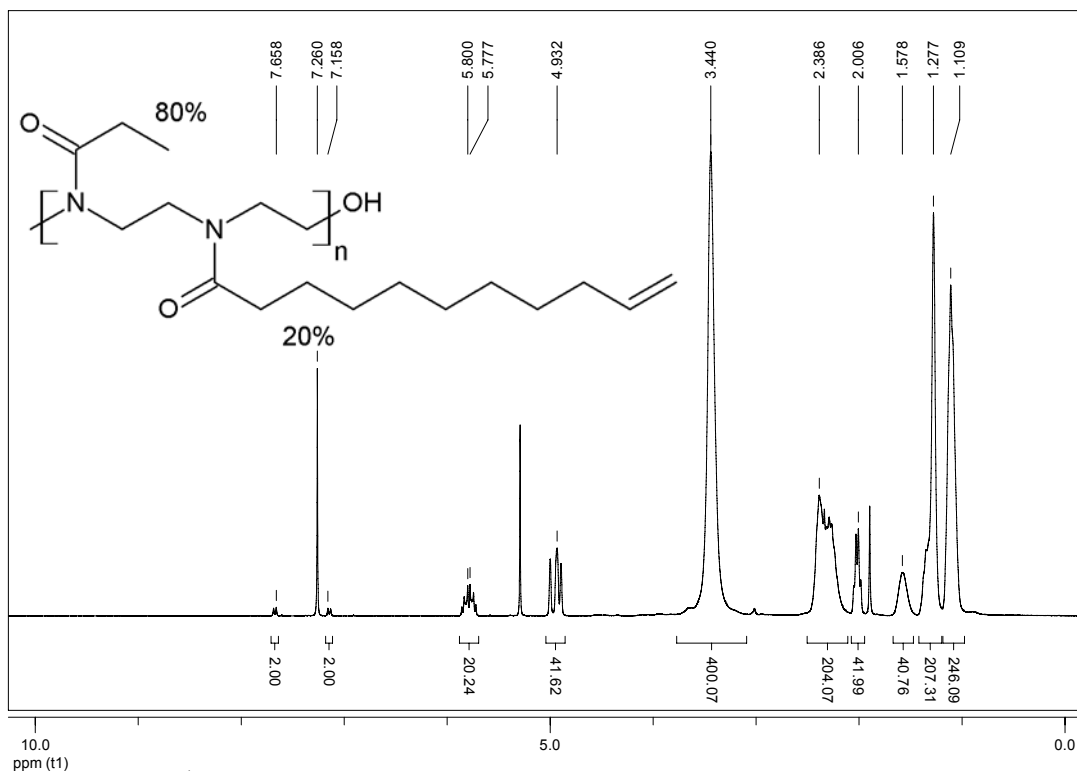
Stat. Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80mol%:20mol%	
Stat. Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80mol%:20mol%	
Stat. Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80mol%:20mol%	

Die Copolymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin mit 2-Isopropenyl-2-oxazolin führte nicht zum gewünschten Polymer; es wurde ein vernetztes Hydrogel erhalten. Es hat sich gezeigt, dass sich 2-alkenylsubstituierte 2-Oxazoline, deren Doppelbindung in der Seitenkette mit jener im Ring konjugiert ist, nicht nach der Methode von Schubert et al.<sup>22</sup> in das gewünschte Polymer überführen lassen.

Möglicherweise eröffnet eine teilweise Delokalisierung der bei der kationischen Polymerisation entstehenden positiven Ladungen in die Seitenkette den Weg zu Nebenreaktionen, die letztlich zur Vernetzung führen. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit aber nicht untersucht. Die Netzwerke weisen in unterschiedlichen Lösemitteln ein Quellverhalten auf und können als Hydrogele verwendet werden.<sup>45</sup>

$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren sowie IR-Spektren sind in Abbildung 41 bis Abbildung 45 dargestellt. Die Spektren sind in gutem Einklang mit den Polymerstrukturen.

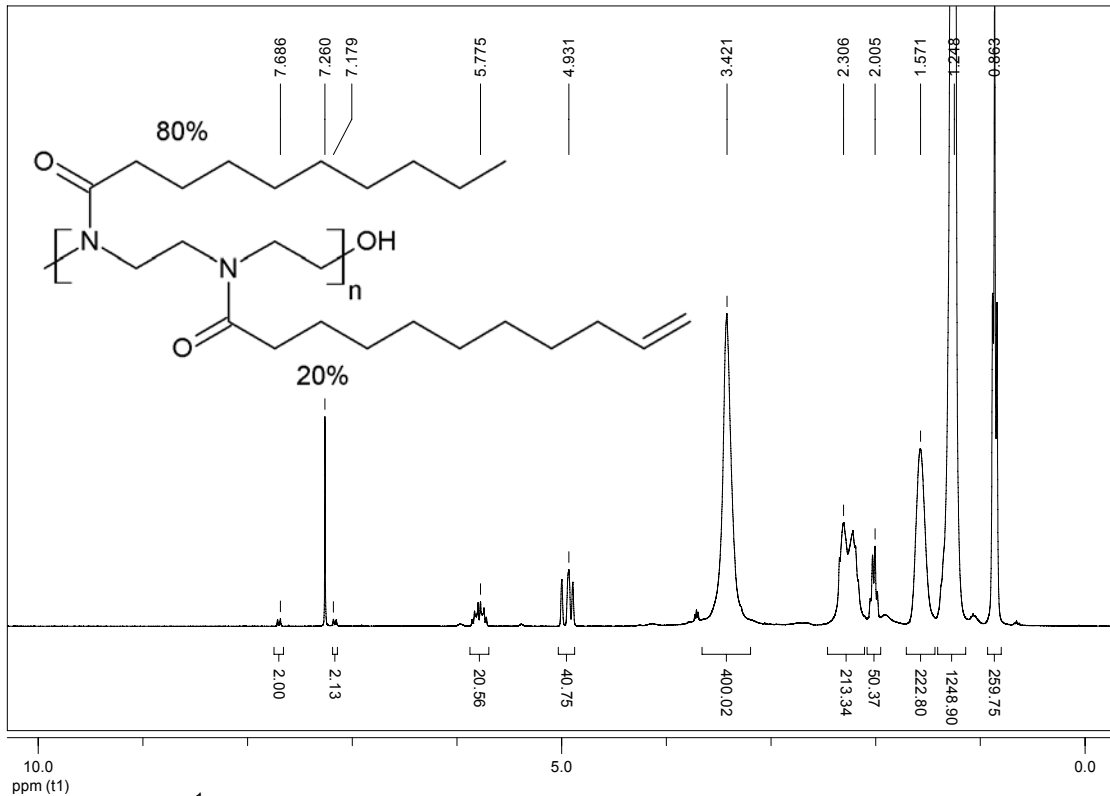
Das Verhältnis der eingesetzten Monomere (4:1) ist in den Polymeren übersetzt. Die völlige Abwesenheit der Signale der Ringprotonen der Monomere (3,8 und 4,2 ppm) verdeutlicht die Vollständigkeit der Polymerisationen. Die Kettenlänge ergibt sich aus dem Verhältnis der Protonen in der Polymerhauptkette (ca. 3,5 ppm) zu den Signalen des Initiators (7,2 und 7,7 ppm). Dieses ergibt eine Kettenlänge von etwa 100 Einheiten pro Kette in allen Fällen.



**Abbildung 41:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin), Kettenlänge 100.

**Tabelle 12:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

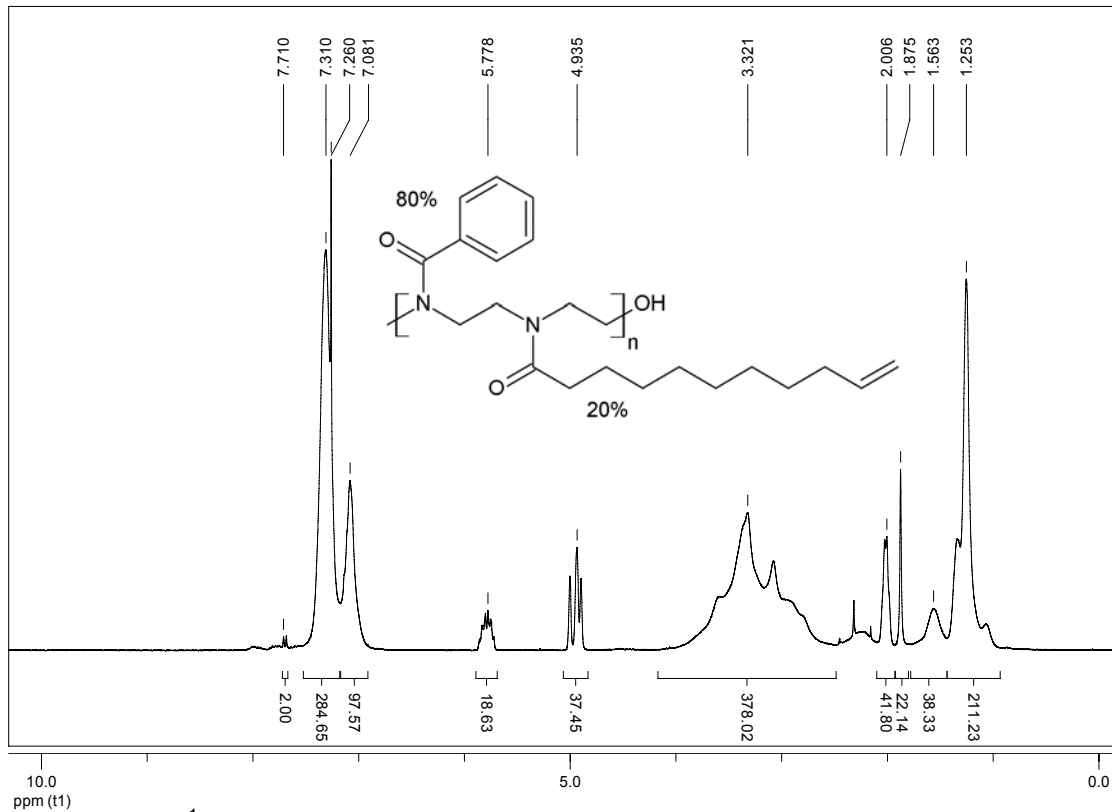
Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7,66	d	2H	4-Toluolsulfonsäuremethylester
7,16	d	2H	4-Toluolsulfonsäuremethylester
5,79	m	20H	=CH-
4,93	t	40H	=CH <sub>2</sub>
3,44	bs	400H	NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N
2,39	-	160H+40H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (Ethyl), CH <sub>2</sub> CO (Decenyl)
2,01	-	40H	CH <sub>2</sub> CH=
1,58	bs	40H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO (Decenyl)
1,28	s	200H	-CH <sub>2</sub> -(Decenyl)
1,11	s	240H	CH <sub>3</sub>



**Abbildung 42:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin), Kettenlänge 100.

**Tabelle 13:** <sup>1</sup>H NMR-Signale von Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

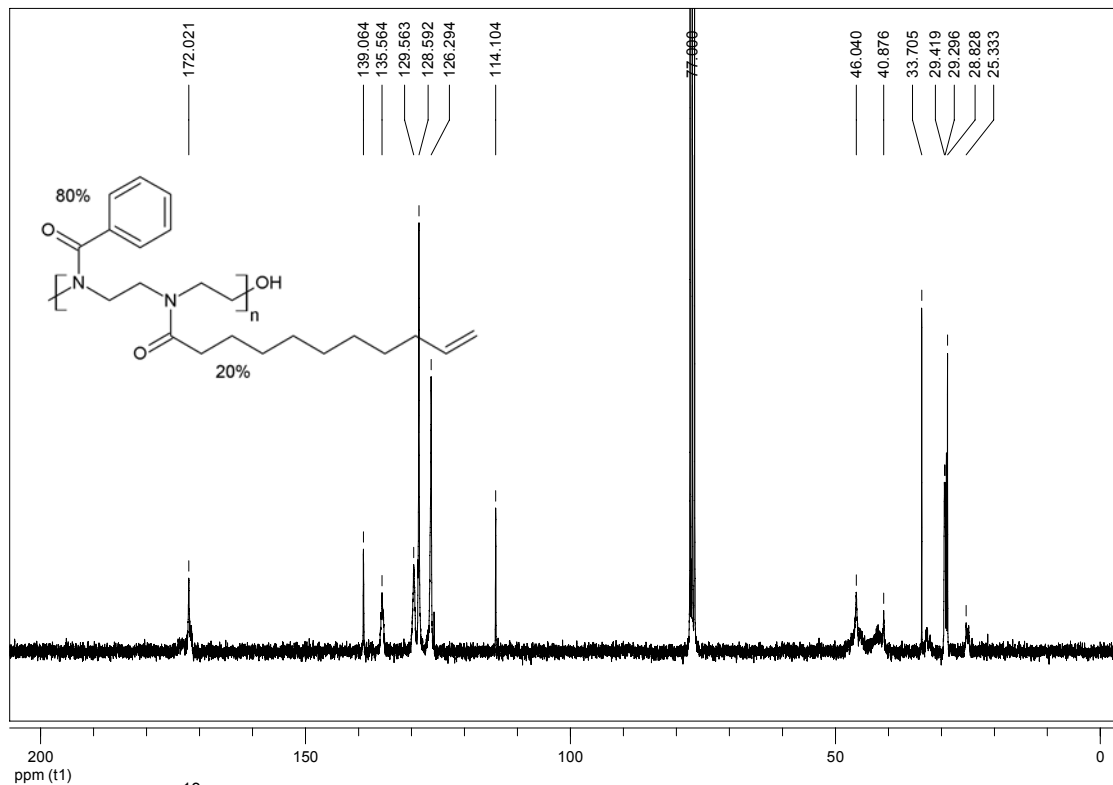
Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7,69	d	2H	4-Toluolsulfonsäuremethylester
7,18	d	2H	4-Toluolsulfonsäuremethylester
5,78	m	20H	=CH-
4,93	t	40H	=CH <sub>2</sub>
3,42	bs	400H	NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N
2,31	-	160H+40H	CH <sub>2</sub> CO (Nonyl und Decenyl)
2,01	m	40H	CH <sub>2</sub> CH=
1,57	bs	160H+40H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO (Nonyl und Decenyl)
1,25	bs	960H+200H	-CH <sub>2</sub> -
0,86	s	240H	CH <sub>3</sub>



**Abbildung 43:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

**Tabelle 14:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

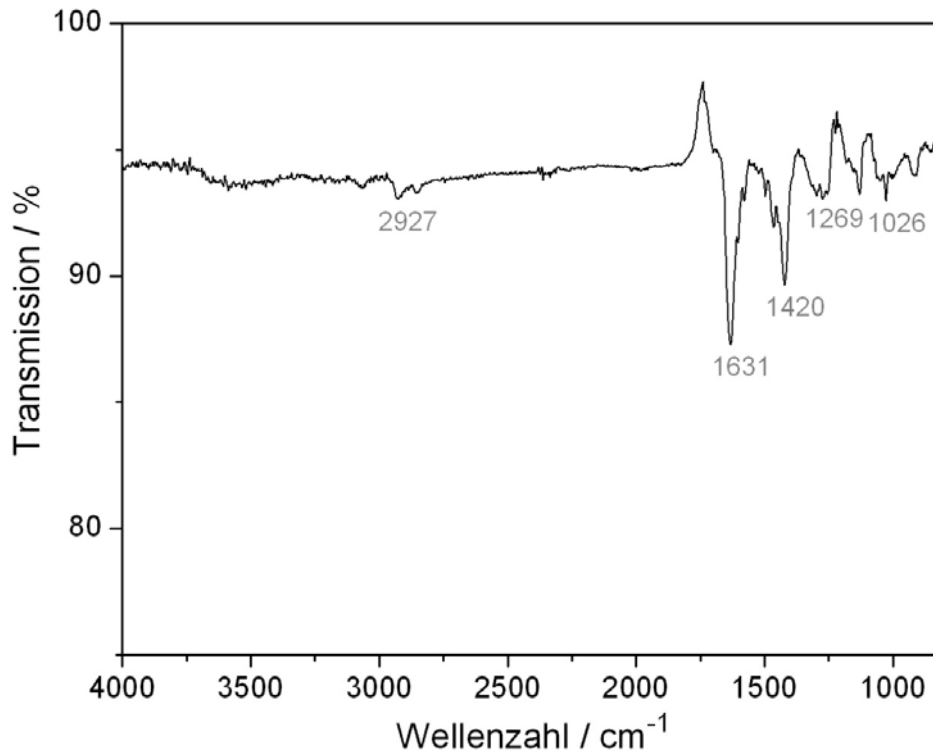
Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7,71	d	2H	4-Toluolsulfonsäuremethylester
7,31+7,08	-	400H	CH (Phenyl)
5,78	m	20H	=CH-
4,94	t	40H	=CH <sub>2</sub>
3,32	-	400H	NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N
2,01	bs	40H	CH <sub>2</sub> CO (Decenyl)
1,88	s	40H	CH <sub>2</sub> CH=
1,56	bs	40H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO (Decenyl)
1,25	-	200H	-CH <sub>2</sub> -



**Abbildung 44:** <sup>13</sup>C NMR-Spektrum von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

**Tabelle 15:** <sup>13</sup>C NMR-Signale von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

Shift/ppm	Zuordnung	Shift/ppm	Zuordnung
172,02	O=CN	46,04	NCCN
139,06	=CH-	40,88	NCCN
135,56	C <sub>q</sub> , arom.	33,71	CH <sub>2</sub> CO
129,56	CH, arom.	29,42	-CH <sub>2</sub> -
128,59	CH, arom.	29,30	-CH <sub>2</sub> -
126,29	CH, arom.	28,83	-CH <sub>2</sub> -
114,10	=CH <sub>2</sub>	25,33	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO



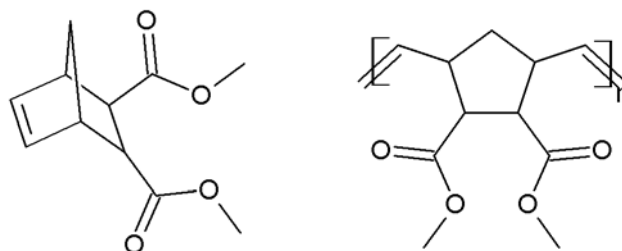
**Abbildung 45:** IR-Spektrum von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

**Tabelle 16:** IR-Signale von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

Wellenzahl/cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	
2927	C-H	Valenzschwingung
1631	N-C=O	Valenzschwingung
1420	N-C=O	Valenzschwingung
1269	C-H	Deformationsschwingung
1026	C-H	Deformationsschwingung

#### 4.3.2. Poly(5-norbornen)e

Die Polymerisation von 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester (Abbildung 46, links) wurde analog der Literatur von Slugovc et al.<sup>39</sup> erfolgreich durchgeführt. Das Polymer (Abbildung 46, rechts) konnte in guter Ausbeute von 92 % und nahezu verunreinigungsfrei dargestellt werden.



**Abbildung 46:** Die Strukturen von 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester (links) und Poly(5-norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (rechts).



## 4.4. Photolackherstellung, Beschichtung und Prozessierung

### 4.4.1. Probenserie 1

Die in Tabelle 3 erwähnten Lacke wurden wie in Abschnitt 7.4.1. beschrieben hergestellt, und die FR 4 und Kupfer Substrate wurden mit ihnen beschichtet und prozessiert. Die aus dem angeführten Polymer, Tetrathiol und Photoinitiator bestehenden Lacke wurden also belichtet, entwickelt und danach untersucht.

Die (visuell bestimmten) Ergebnisse sind nachfolgend, aufgelistet nach Material, beschrieben.

#### *Aliphatisches Urethanacrylat*

Auf FR4 bildet das Material eine gleichmäßige Beschichtung mit leichter Körnung bzw. Blasenbildung. Auf Kupfer ist keine Lackhaftung gegeben.

Die Oberfläche der Urethanacrylate wird vor dem Belichten nicht trocken. Diese Eigenschaft ist ein großer Nachteil des Materials, da die Maske am Lack kleben bleibt und somit die Oberfläche beschädigt.

#### *Aromatisches Urethanacrylat*

Das aromatische Urethanacrylat hält auf beiden Materialien (FR 4 und Kupfer) recht gut. Querstreifen (bezüglich der *dip coat*-Richtung) sind bei diesen Beschichtungen aufgetreten.

Der Nachteil des Materials ist, wie auch schon beim aliphatischen Urethanacrylat, die Klebrigkeit vor dem Belichten und die daraus folgende Maskenhaftung, weiters die lange Belichtungszeit.

#### *Positivlack AZ 4533*

Dieser Positivlack bildet auf den Materialien FR4 und Kupfer sehr glatte und homogene Oberflächen ohne visuell erkennbare Fehlstellen (Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Beschichtungen von AZ 4533 Positivlack, erhalten durch *dip coating* auf FR 4 (links) und Kupfer-Substraten (rechts).

*Negativlack SU 8-5*

Dieses Material bildet auf FR4 unregelmäßige Oberflächen und weist teilweise Fehlstellen auf. Auf Kupfer jedoch ist die Beschichtung gleichmäßig und die Substrateigenstruktur noch gut zu erkennen.

Bei gerakelten Proben tritt intensive Fehlstellenbildung auf.

*Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)*

Die Filme sind wie mit allen Poly(2-oxazolin)-basierenden Materialien sehr gleichmäßig. Auf FR4 ist die Oberfläche opisch matt. Auf Kupfer ist die Lackhaftung dieses Materials leider nicht gegeben.

*Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)*

Die Beschichtung mit diesem Polymer ist auf beiden getesteten Substraten FR4 und Kupfer sehr gleichmäßig und ohne Fehlstellen. Auf den Kupferplatten tritt nach der Entwicklung eine leichte Rissbildung auf.

Für beide Poly(2-oxazolin)-basierenden Lacke ist eine kurze Belichtungszeit von 1 min bei gleichzeitiger sehr geringer Intensität (1000 mW/cm<sup>2</sup>) ausreichend.

*Poly(5-norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester)*

Das Poly(norbornen)-basierende Material bildet ebenfalls gleichmäßige Oberflächen auf FR4. Nachteilig sind die sehr geringe Haftung auf Kupfer und die sehr lange Belichtungszeit von 5 min bei gleichzeitig sehr hohen Belichtungsintensitäten.

4.4.1.1. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung

Die Schichtdicken und Rauigkeiten der hergestellten Proben wurden mittels DEKTAK-Messung bestimmt (Tabelle 17). Es ist zu erkennen, dass die meisten Beschichtungen nicht im erwünschten Bereich von 3-10 µm liegen. Deshalb wurde in der nächsten Probenserie (2) versucht, aus höher konzentrierten Lösungen zu beschichten. Dadurch waren dickere Schichten zu erwarten.

**Tabelle 17:** Gemessene Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten der Probenserie 1 (Schichten erhalten durch *dip coating*).

		FR4		Kupfer	
		Schichtdicke	Rauigkeit	Schichtdicke	Rauigkeit
Urethanacrylat	Aliphatisches Urethanacrylat	3,5 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	/	/
	Aromatisches Urethanacrylat	0,7 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	2,7 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
Kommerzieller Positivlack	AZ 4533	/	/	1,0 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
Kommerzieller Negativlack	SU 8-5	<0,5 $\mu\text{m}^1$	<0,5 $\mu\text{m}^1$	3,5 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
Poly(2-oxazolin)	Ethyl-Decenyl-Copolymer	<0,5 $\mu\text{m}^1$	<0,5 $\mu\text{m}^1$	/	/
	Nonyl-Decenyl-Copolymer	<0,5 $\mu\text{m}^1$	<0,5 $\mu\text{m}^1$	1,5 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
Poly(norbornen)	Norbornen-dimethylester	<0,5 $\mu\text{m}^1$	1 $\mu\text{m}$	4,0 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$

<sup>1</sup> Nicht bestimmbar, da Schichtdicke zu gering.

#### 4.4.1.2. Gitterschnitttest

Die Gitterschnitttests (Tabelle 18) zeigen, dass alle Materialien auf FR 4 sehr gut haften. Auf der Kupferoberfläche wird nur beim kommerziell erhältlichen Negativlack SU 8-5 und bei der Poly(5-norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester)-Beschichtung eine vollständige Ablösung beobachtet.

Ein Beispiel für einen Gitterschnitttest zeigt Abbildung 48 .



**Abbildung 48:** Beispiel für einen Gitterschnitttest von AZ 4533 Positivlack auf einer Kupferoberfläche.

**Tabelle 18:** Ergebnisse des Gitterschnitttests der Probenserie 1 (Schichten erhalten durch *dip coating*).

		FR4	Kupfer
Urethanacrylat	Aliphatisches Urethanacrylat	keine Ablösung	/
	Aromatisches Urethanacrylat	/	keine Ablösung
Kommerzieller Positivlack	AZ 4533	keine Ablösung	keine Ablösung
Kommerzieller Negativlack	SU 8-5	keine Ablösung	vollständige Ablösung
Poly(2-oxazolin)	Ethyl-Decenyl-Copolymer	keine Ablösung	/
	Nonyl-Decenyl-Copolymer	keine Ablösung	keine Ablösung
Poly(norbornen)	Norbornen-dimethylester	keine Ablösung	vollständige Ablösung

Aufgrund massiver Schwierigkeiten mit Maskenhaftung wurden die Urethanacrylate als ungeeignete Materialien in den weiteren Probenserien nicht mehr berücksichtigt. Wegen der deutlich kürzeren Belichtungszeiten wurden Poly(2-oxazoline) als vielversprechendere Polymermaterialien angesehen als Poly(5-norbornene). Außerdem erwiesen sich letztere als weniger einfach modifizierbar. Dies wurde in Untersuchungen festgestellt, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind. Daher wurde der Hauptfokus der weiteren Untersuchungen auf poly(2-oxazolin)-basierende Materialien gelegt. Weiters wurde *dip coating* als bevorzugte Beschichtungsmethode ausgewählt, da vollständig beschichtete Substrate leichter erhältlich sind.

Während Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) auf Kupfer gar keine Lackhaftung besitzt, sind die Schichten aus Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) insgesamt zu rau. Dass letzteres Polymer zu hoher Rauigkeit neigen kann, ist schon aus der Literatur bekannt.<sup>33</sup> Daher wurde stattdessen in den weiteren Probenserien Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) verwendet.

#### 4.4.2. Probenserie 2

In Probenserie 2 werden jene in Probenserie 1 ausgewählten Materialien aus konzentrierteren Lösungen beschichtet, um die gewünschte Schichtdicke zu erreichen. Der kommerzielle Positivlack und der kommerzielle Negativlack werden weiterhin als Vergleichsmaterialien verwendet.

##### *Positivlack AZ 4533*

Dieser Positivlack bildet auf den Materialien FR4 und Kupfer sehr glatte, homogene Oberflächen, ohne visuell erkennbare Fehlstellen. Die Beschichtungen wirken optisch dick genug.

##### *Negativlack SU 8-5*

Dieses Material bildet auf FR 4 und Kupfer regelmäßige Oberflächen. Die Beschichtung wirkt optisch dicker als in Probenserie 1.

##### *Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)*

Es wurden dickere Schichten aufgebracht als in Probenserie 1. Die Oberflächen wurden aber durch das Belichten und Entwickeln aufgeraut und es war keine ausreichende Haftung mehr gegeben (Abbildung 49). Dies könnte möglicherweise durch eine Phasenseparation im Polymer zustande gekommen sein.

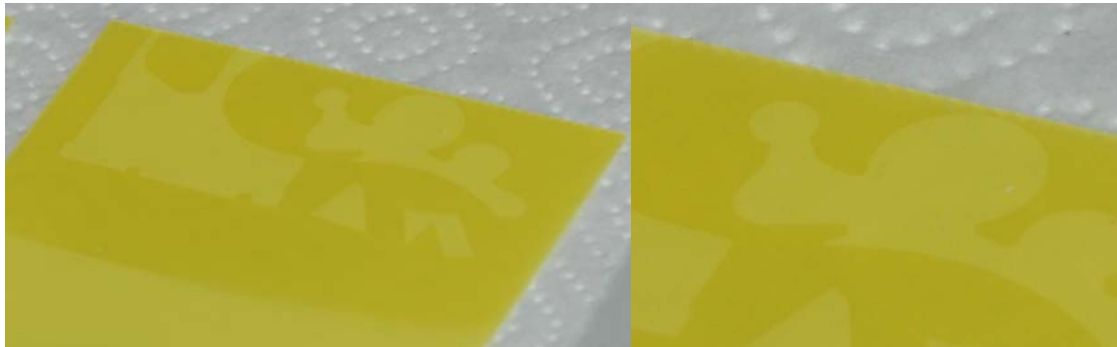
Da der Lack außerdem keine Haftung auf Kupferoberflächen aufweist, wurde er keinen weiteren Untersuchungen mehr unterzogen.



**Abbildung 49:** Eine Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Beschichtung, die nach dem Entwickeln große Fehlstellen aufweist.

*Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)*

Auf FR 4 können visuell einwandfreie Oberflächen hergestellt werden (Abbildung 50). Außerdem ist eine sehr gute Auflösung zu erkennen. Leider ist auf Kupfersubstraten keine Lackhaftung gegeben.



**Abbildung 50:** Der Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lack bildet auf FR4 homogene und glatte Schichten mit hervorragender Auflösung.

4.4.2.1. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung

Die Schichtdicken der Proben konnten im Vergleich zu Probenserie 1 erhöht werden. Sie liegen somit im vorgegebenen Bereich von 3-10 µm. Die Erhöhung der Photolackkonzentration von ca. 10 Gew.% auf ca. 40 Gew.% führte also zum erwünschten Ergebnis. Die in Tabelle 19 angeführten Werte sind mit einer Mikrometerschraube bestimmt worden.

**Tabelle 19:** Gemessene Schichtdicken der Probenserie 2 (Schichten erhalten durch *dip coating*).

		Schichtdicke	
		FR 4	Kupfer
Kommerzieller Positivlack	AZ 4533	5 µm	4 µm
Kommerzieller Negativlack	SU 8-5	7 µm	3 µm
Poly(2-oxazolin)	Ethyl-Decenyl-Copolymer	/	/
	Phenyl-Decenyl-Copolymer	7 µm	/

#### 4.4.2.2. Gitterschnitttest

Die Ergebnisse des Gitterschnitttests der Probenserie 2 sind in Tabelle 20 angeführt.

**Tabelle 20:** Ergebnisse des Gitterschnitttests der Probenserie 2, beschichtet durch *dip coating*.

		FR4	Kupfer
Kommerzieller Positivlack	AZ 4533	keine Ablösung	keine Ablösung
Kommerzieller Negativlack	SU 8-5	keine Ablösung	vollständige Ablösung
Poly(2-oxazolin)	Ethyl-Decenyl-Copolymer	vollständige Ablösung	/
	Phenyl-Decenyl-Copolymer	keine Ablösung	/

Während die dickeren Schichten aus Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) mangelhafte Haftung aufweisen, sind die aus Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) auf FR4 robust.

Diese Beschichtungen erfüllen mit 7 µm Schichtdicke und einer ausgezeichneten Haftung (Abschnitte 4.4.2.1.) auf FR 4 viele der vorgegebenen Parameter. Es wurde beschlossen, weitere Untersuchungen (Probenserie 3) mit diesem Material durchzuführen.

#### 4.4.3. Probenserie 3

Die Probenserie 3 wurde auf Grund der Erkenntnisse aus Probenserie 2 ausschließlich mit Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-basierenden Lacken durchgeführt. In dieser Serie wurden FR 4 und Gold-Platten sowie Polyimidfolien als Substrate verwendet. Auf allen drei Substraten konnten glatte, homogene Beschichtungen mit sehr guter Auflösung erzeugt werden. Goldsubstrate mussten vor der Prozessierung mit organischen Lösemitteln gereinigt werden.

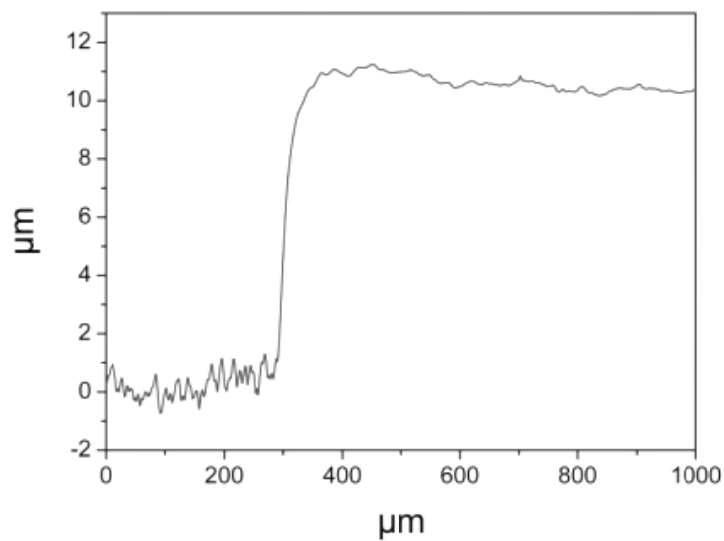
##### 4.4.3.1. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung

Die erzielten Schichtdicken der Probenserie 3 liegen durchwegs im gewünschten Bereich von 3-10 µm (Tabelle 21). Auf FR 4 konnte das Material auch die angestrebte Rauigkeitsminderung bewirken. Dies ist mit einer DEKTAK-Messung dargestellt (Abbildung 51). Die Rauigkeit der Goldproben ist noch etwas zu hoch. Durch Polymermodifikation, also etwa Veränderung der Seitenketten, könnte dies geändert

werden. Die Schichtdicken der Polyimidproben konnten mit der DEKTAK-Bestimmung nicht ermittelt werden, da sich dieses Substrat während der Messung leicht wölbt und dadurch keine zuverlässige Aussage gemacht werden kann.

**Tabelle 21:** Gemessene Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten der Probenserie 3 (Schichten erhalten durch *dip coating*).

	Substrat	Schichtdicke	Rauigkeit
Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)	FR 4	~9 µm	<1 µm
	Gold	4 µm	>1 µm
	Polyimid	/	/



**Abbildung 51:** DEKTAK-Diagramm eines mit Poly(2-phenyl-2-oxazolin)-co-(2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lack beschichteten FR 4-Substrats. Es zeigt das Kantenprofil zwischen FR 4 und Beschichtung. Die Rauigkeit des FR 4 ist in etwa 1 µm und jene des Lacks deutlich geringer. Die Schichtdicke beträgt ~10 µm.

#### 4.4.3.2. Gitterschnitttest

Die Ergebnisse des Gitterschnitttests der Probenserie 3 sind Tabelle 22 angeführt. Alle Schichten zeigen zufriedenstellende Haftung.

**Tabelle 22:** Ergebnisse des Gitterschnitttests der Probenserie 3, beschichtet durch *dip coating*.

Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) - Lack	FR 4	keine Ablösung
	Gold	keine Ablösung
	Polyimid	keine Ablösung



## 4.5. Analysen und Eigenschaften der Beschichtung

### 4.5.1. Oberflächenspannung

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen der in Probenserie 3 beschichteten Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lackproben aufgelistet. Die Gesamtoberflächenspannung ( $\sigma$ ) unterteilt sich dabei in dispersen ( $\sigma_D$ ) und polaren ( $\sigma_P$ ) Anteil.

Die Beschichtungen auf Polyimid wurden nicht vermessen, da die Folie eine Eigenwölbung aufweist, welche die Messung erheblich beeinträchtigt. Kupferoberflächen wurden nur unbeschichtet vermessen, da die Beschichtungen auf diesen nicht haften (Abschnitt 4.4.2.).

Durch die Beschichtung der FR 4 Substrate nimmt die Gesamtoberflächenspannung zu. Dabei erhöht sich auch der polare Anteil im Verhältnis zum dispersen Anteil. Durch die Beschichtung der Gold-Substrate bleibt die Gesamtoberflächenspannung annähernd gleich, wobei der polare Anteil deutlich abnimmt.

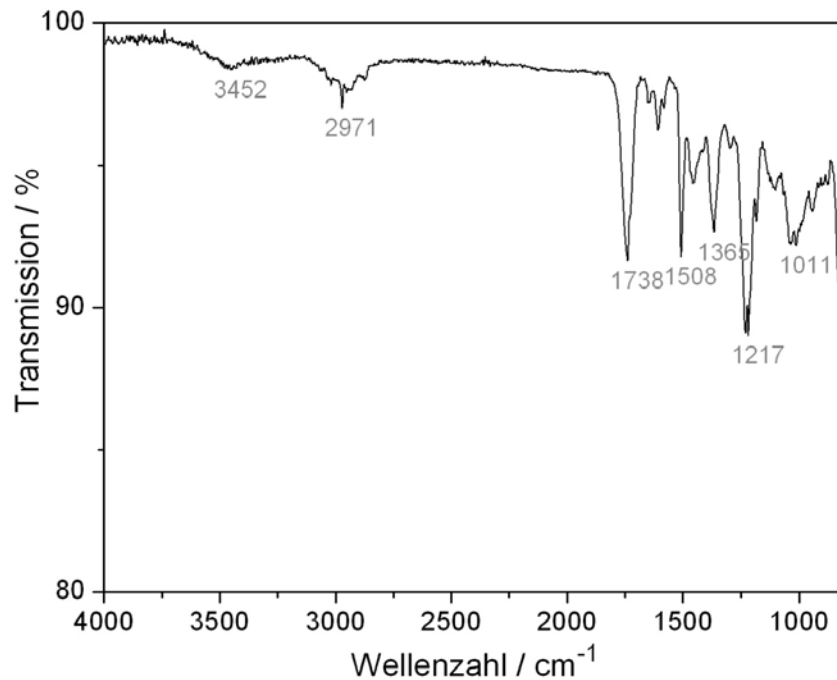
Beide Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Oberflächen weisen annähernd die gleiche Oberflächenspannung, auf und auch das Verhältnis von dispersem und polaren Anteil ist ähnlich.

**Tabelle 23:** Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessung auf unterschiedlichen Substraten mit Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Beschichtung.

Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lack			
FR 4	unbeschichtet	$\sigma$	22,17 ( $\pm$ 0,64) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_D$	20,99 ( $\pm$ 0,43) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_P$	1,25 ( $\pm$ 0,21) mN·m <sup>-1</sup>
	beschichtet	$\sigma$	49,61 ( $\pm$ 0,61) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_D$	42,45 ( $\pm$ 0,37) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_P$	7,16 ( $\pm$ 0,25) mN·m <sup>-1</sup>
Gold	unbeschichtet	$\sigma$	44,27 ( $\pm$ 2,01) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_D$	33,20 ( $\pm$ 0,64) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_P$	11,07 ( $\pm$ 1,37) mN·m <sup>-1</sup>
	beschichtet	$\sigma$	46,33 ( $\pm$ 1,32) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_D$	40,80 ( $\pm$ 0,99) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_P$	5,53 ( $\pm$ 0,32) mN·m <sup>-1</sup>
Kupfer	unbeschichtet	$\sigma$	46,33 ( $\pm$ 2,20) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_D$	36,35 ( $\pm$ 1,73) mN·m <sup>-1</sup>
		$\sigma_P$	2,52 ( $\pm$ 0,47) mN·m <sup>-1</sup>

#### 4.5.2. IR-Spektroskopie

In Abbildung 52 ist das IR-Spektrum einer Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Beschichtung dargestellt.



**Abbildung 52:** IR-Spektrum einer vernetzten Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Beschichtung.

**Tabelle 24:** IR-Signale von vernetztem Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

Wellenzahl/cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	
3452	H <sub>2</sub> O	
2971	C-H	Valenzschwingung
1738	N-C=O	Valenzschwingung
1508	N-C=O	Valenzschwingung
1365	C-S	
1217	C-H	Deformationsschwingung
1011	C-H	Deformationsschwingung

#### 4.5.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC)

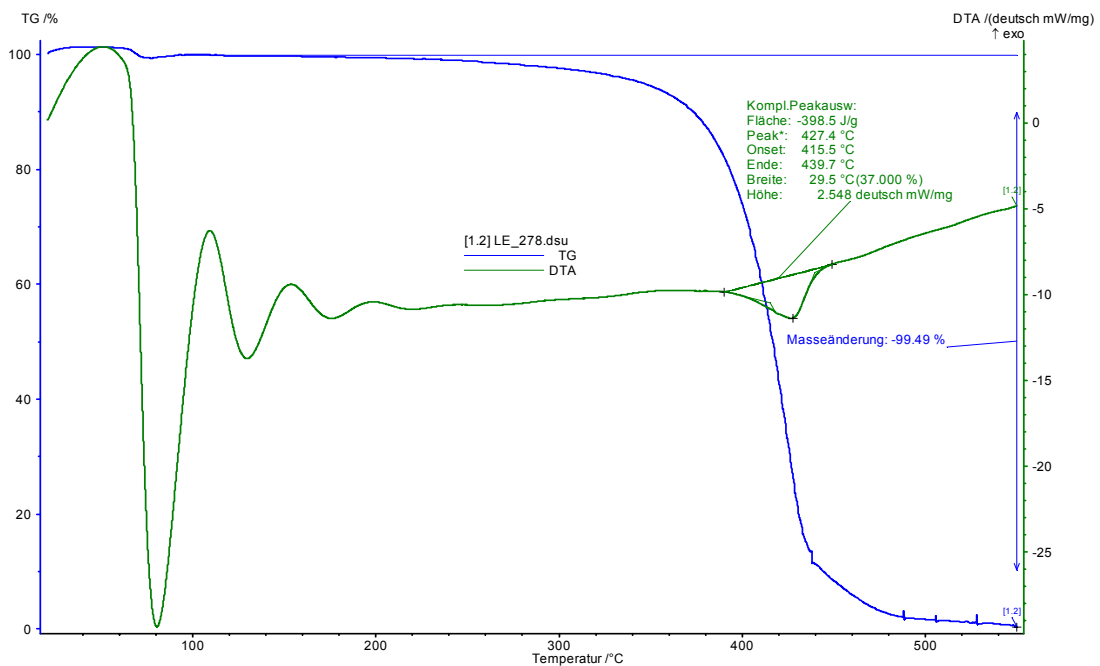
Kombinierte TGA/DTA-Messungen sind in Abbildung 53 und 55 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass 5 Gew.-% von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) bei etwa 350 °C und 5 Gew.-% der auf Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) basierenden Beschichtung bei etwa 330 °C zersetzt sind. Damit liegen das Polymer und auch das prozessierte Material deutlich über der geforderten Temperaturstabilität von 250 °C.

In der DSC-Messung von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) (Abbildung 54) ist ein Schmelzpeak bei 126,5 °C zu erkennen. Die Monomere wurden

bei der Synthese in einem Verhältnis von 4:1 (2-Phenyl-2-oxazolin: 2(9'-Decenyl)-2-oxazolin) eingesetzt. Im Polymergeflecht kommt es zu einer Art Phasenseparation zwischen den Phenyl- und den Decenyl-Bereichen, und ein kleiner Teil der Decenyl-Bereiche beginnt zu schmelzen.

Im Polymer konnte kein Glasübergangspunkt ( $T_g$ ) festgestellt werden. Bei einer Temperatur von 20 °C kann ein sehr schwach ausgeprägter Übergang erkannt werden, der aber nach näherer Untersuchung und Recherche in der Literatur als solcher ausgeschlossen werden kann.

Die DSC-Messung des prozessierten Materials zeigt vollständige Vernetzung der Beschichtung (Abbildung 56). Daher kommt es zu keiner Phasenseparation mehr. Weiters weist die prozessierte Beschichtung weder Glasübergangspunkt noch Schmelzbereich auf.



**Abbildung 53:** TGA-Messung (blau) mit integrierter DTA von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

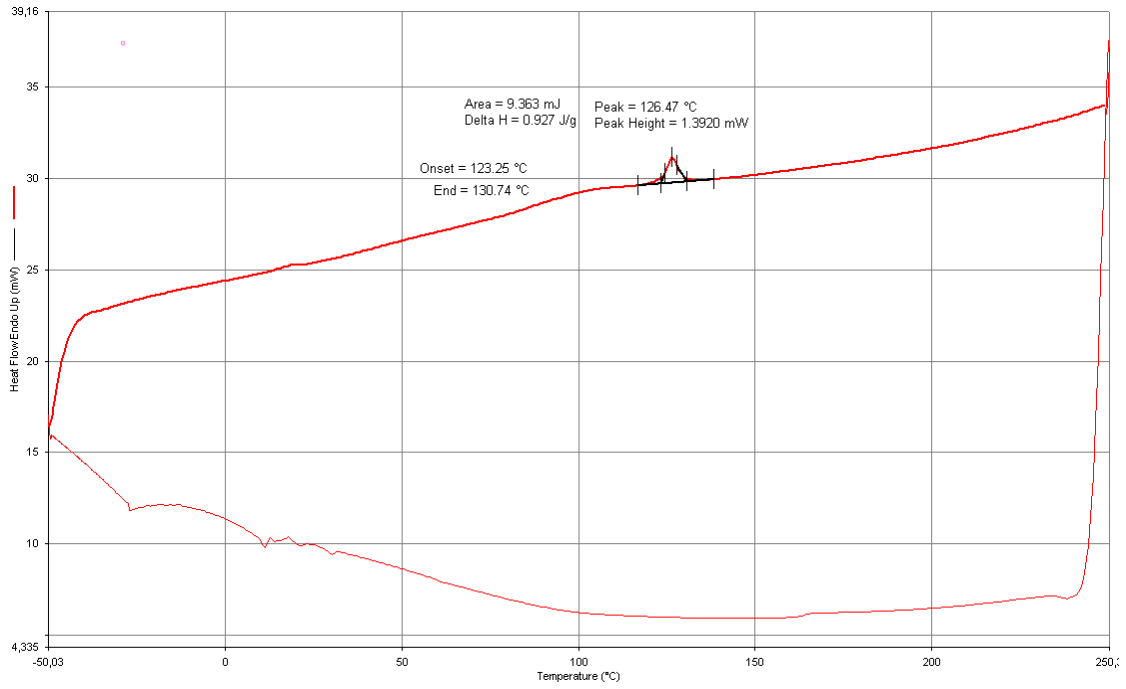


Abbildung 54: DSC-Messung von Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin).

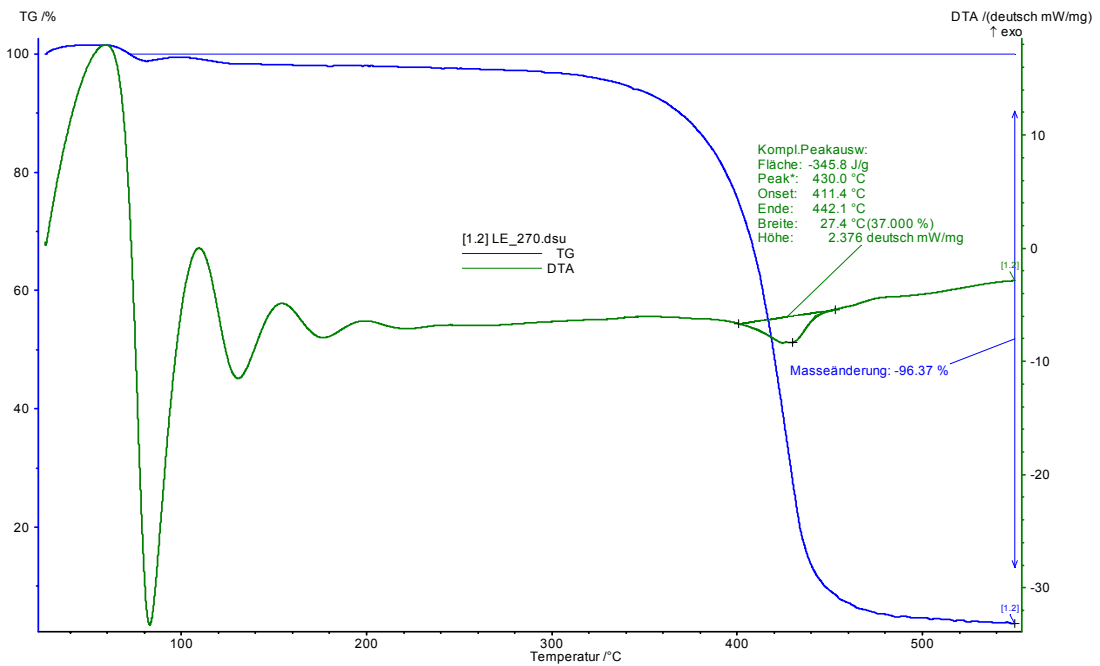
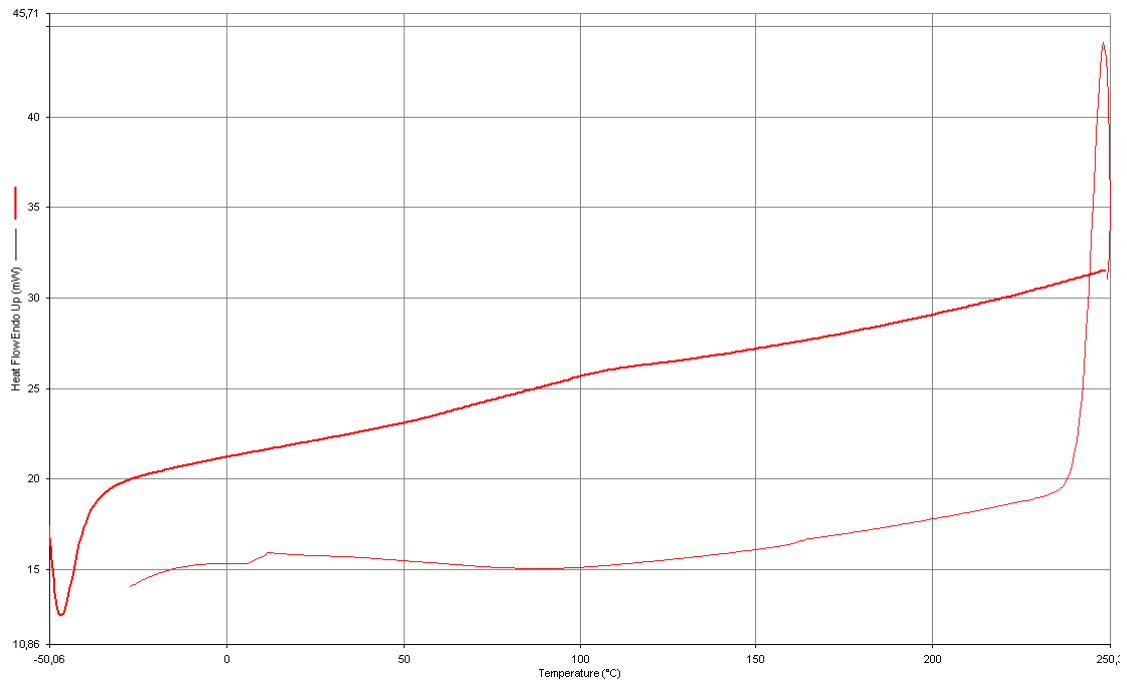


Abbildung 55: TGA-Messung (blau) mit integrierter DTA der Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Beschichtung (vernetzt).



**Abbildung 56:** DSC-Messung der Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Beschichtung (vernetzt).

#### 4.5.4. Säuren- und Basenbeständigkeit

Für Säuren- und Basentests wurden auf Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) und Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) basierende Beschichtungen auf FR4-Substraten herangezogen. Bei den verwendeten Reaktionsbedingungen ist bei keiner der untersuchten Proben eine sichtbare Veränderung oder Ablösung festgestellt worden. Beide Beschichtungen sind bezüglich schwachen Säuren und Basen unempfindlich.

## 5. Zusammenfassung

Photolacke sind von essentieller Bedeutung im photolithographischen Prozess, einem wichtigen Prozess in der Halbleitertechnik. Es handelt sich dabei um photosensitive Polymermaterialien, die auf einen Träger (Substrat) aufgetragen werden. Bei Belichtung setzt eine strukturelle Veränderung ein, sodass die belichteten Bereiche löslich (im Falle eines Positivlacks) oder unlöslich (im Falle eines Negativlacks) werden. Es entsteht eine zweidimensionale Strukturierung, welche ein exaktes Abbild einer Maske ist. Diese lässt sich auf das Trägermaterial übertragen, womit das Prozessziel erreicht ist.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines solchen Photolacks mit definierten Anforderungen. Dabei stand die Auswahl eines geeigneten Polymermaterials im Vordergrund. Konkret sollten homogene, trockene Schichten mit einer Dicke von 3-10  $\mu\text{m}$  und einer Rauigkeit von  $<1 \mu\text{m}$  erzeugt werden. Von großer Bedeutung war die Haftung am Substrat während des gesamten photolithographischen Prozesses. Eine weitere Anforderung war thermische Stabilität bis mindestens 250 °C.

Es wurden drei Polymerklassen untersucht, Poly(2-oxazolin)e, Poly(5-norbornen)e und Urethanacrylate; als Vergleichsmaterialien wurden kommerzielle Photolacke herangezogen. In einem ersten Schritt stellten sich Poly(2-oxazolin)e als die vielversprechendsten Materialien heraus, da sie vielseitig modifizierbar sind und die besten Beschichtungseigenschaften aufweisen.

Statistische Copolymere aus je zwei verschiedenen 2-Oxazolinen wurden durch lebende kationische ringöffnende Polymerisation erhalten. Die Seitenkette eines Monomers enthielt eine Doppelbindung, wodurch das Polymer mit der Thiol-En Klick-Reaktion photochemisch vernetzbar wurde.

In weiteren Versuchen erwies sich Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) als das geeignetste Polymermaterial. Der darauf basierende Lack erzeugt auf dem vorgegebenen Substrat FR 4 homogene, glatte Beschichtungen mit der erwünschten Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$ . Die Endrauigkeit war gering ( $<1 \mu\text{m}$ ) und es war weiters eine gute Haftung gegeben. Die Schichten waren ausgezeichnet photostrukturierbar, wobei eine gute Auflösung erzielt wurde. Mittels TGA (Thermogravimetrische Analyse) wurde eine Temperaturstabilität bis zu 330 °C gefunden. Der Lack eignete auch zur Beschichtung von Polyimid- und Goldsubstraten.

## 6. Abstract

Photoresists are an essential tool in the photolithographic process, which plays a key role in semiconductor industries. They are light-sensitive polymer materials that are coated onto substrates. Structural modifications are induced upon light exposure which render the resist soluble (in the case of a positive resist) or insoluble (in the case of a negative resist). Two-dimensional structures are created which exactly represent those of the mask used. In the following steps of the process, the structures are transferred to the carrier.

This work aimed on the development of a photoresist to meet certain criteria. The main focus was on the polymer. Most importantly, the coating had to be dry, smooth ( $<1\ \mu\text{m}$ ) and of 3-10  $\mu\text{m}$  thickness. Good adhesion during the entire photolithographic process was crucial. Furthermore, thermal stability up to 250 °C was required.

Resists based on poly(2-oxazoline)s, poly(5-norbornene)s and urethane acrylates were tested and compared to commercially available resists. Due to their versatility and advantageous coating characteristics, poly(2-oxazoline)s were chosen for further investigation.

Living cationic ring-opening polymerisation was used to prepare statistical copolymers composed of two different 2-oxazolines each. One of the monomers contained double bonds in the side-chain, which enabled photochemical crosslinking via thiol-ene click reactions.

More detailed investigations highlighted poly(2-phenyl-2-oxazoline-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazoline) as the best-suited material. The resist films showed good photo-structurability and adhesion on FR 4 substrates. The coatings were smooth (roughness  $<1\ \mu\text{m}$ ), homogeneous and of appropriate thickness (10  $\mu\text{m}$ ). Thermal stability up to 330 °C was found by TGA (thermogravimetric analysis). The resist also adheres to polyimide- and gold substrates.

## **7. Experimentaltteil**

### **7.1. Materialien und Analysemethoden**

#### **7.1.1. NMR-Spektroskopie**

Alle NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker Avance III 300 MHz Spektrometers aufgenommen, wobei die Proben in deuteriertem Chloroform  $\text{CDCl}_3$  gelöst wurden. Das Lösemittelrestsignal wurde bei allen Spektren als Referenzsignal herangezogen. Die chemische Verschiebung („Shift“) beträgt 7,26 ppm für eine  $^1\text{H}$ -Messung und 77,0 ppm für eine  $^{13}\text{C}$ -Messung.

#### **7.1.2. IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometer mit ATR-Aufsatz (Abgeschwächte Totalreflexion) aufgenommen. Die Proben wurden im Transmissionsmodus bei einer spektralen Reichweite von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $800\text{ cm}^{-1}$  und je 16 Scans vermessen.

#### **7.1.3. Mikrowellenpolymerisation**

Es wurde ein Biotage Initiator 8 Mikrowellenreaktor zur Polymerisation der 2-Oxazoline in den zugehörigen verschließbaren Glasgefäßen verwendet. Abgebildet ist dieser in Abbildung 19. Die jeweiligen Geräteeinstellungen sind in Abschnitt 7.3. zu finden.

#### **7.1.4. Substratbeschichtung**

Zur Beschichtung der Substrate sind zwei unterschiedliche Methoden herangezogen worden. *Dip coating* (Tauchbeschichtung) erfolgte mit einem TL0.01 Desktop *dip coater* der Firma MTI Corporation. Der Rakelvorgang wurde mit einem Rakelaufsatz 1 mil (=  $25,4\text{ }\mu\text{m}$ ) des Herstellers Byk-Gardner, mit einer Spalthöhe von  $50,8\text{ }\mu\text{m}$  und einer theoretischen Nass-Schichtdicke von  $25,4\text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt. Dieser wurde von einer Rakelmaschine bei konstanter Geschwindigkeit gleichmäßig über die Probe geschoben.



### 7.1.5. Weitere Geräte

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung bzw. zur Messung des Kontaktwinkels wurde das Gerät DAS 100 des Herstellers Krüss verwendet. Mit einem Mehrschneidengerät 295/IX der Firma Erichsen wurden Gitterschnitttests durchgeführt. Schichtdicken und Rauigkeiten wurden mit einem Dektak 150 des Herstellers Veeco bestimmt und Belichtung erfolgte mit einer Novacure UV-Lampe der Firma EFOS.

### 7.1.6. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich, Fluka und abcr bezogen. Die meisten von ihnen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Ausnahmen hierfür sind 2-Ethyl-, 2-Phenyl- und 2-Isopropenyl-2-oxazolin und außerdem 4-Toluolsulfonsäuremethylester. Diese wurden destillativ gereinigt und getrocknet.

Der Photoinitiator Lucirin<sup>®</sup> TPO-L (2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure-ethylester) wurde von der Firma BASF, die beiden Lacke auf Urethanacrylatbasis CN 9167 und CN 9250V75 von der Firma Sartomer zur Verfügung gestellt. Der Negativlack SU 8-5 und die zugehörige Entwicklerlösung wurde von dem Vertreter Microresist erworben, der Positivlack AZ 4533 ebenfalls mit Entwicklerlösung von MicroChemicals.

Die verwendeten Substrate FR4-, Kupfer- und Goldplatten sowie Polyimidfolien wurden vom Projektpartner AT&S AG bereitgestellt.

## 7.2. Monomersynthese

### 7.2.1. 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin

In einem 250 mL Einhalskolben werden 10-Undecensäure (48,3 mL/239 mmol/1 eq), 2-Aminoethanol (21,6 mL/358 mmol/1,5 eq) und Titan-(IV)-butoxid (0,813 g/2,38 mmol/0,01 eq) gemischt und auf 120 °C erhitzt. Nach 2 h wird noch einmal Titan-(IV)-butoxid (0,813g/2,38mmol/0,01eq) zugegeben und über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 15 g vorgetrocknetem Molekularsieb 4 Å und neuerlich mit Titan-(IV)-butoxid (0,813 g/2,38 mmol/0,01 eq) versetzt. Anschließend wird mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne, einer Destillationsbrücke, einer Spinne und einer Destillationsvorlage fraktioniert destilliert. Als Destillat wird nach einigen Stunden eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten. Das Produkt hat bei einem Druck von ca. 4 mbar einen Siedepunkt von 95-110 °C.

Ausbeute: 20 g (95,5 mmol), 40 %.

### 7.2.2. 2-Nonyl-2-oxazolin

In einem 500 mL Einhalskolben werden Decansäure (100 g/580 mmol/1 eq), 2-Aminoethanol (70,9 g/1,16 mol/2 eq) und Titan-(IV)-butoxid (2,0 g/5,85 mmol/0,01 eq) gemischt und bei 160 °C auf Rückfluss gebracht. Nach 2 h wird noch einmal Titan-(IV)-butoxid (1,0 g/2,92 mmol/0,005 eq) zugegeben und über Nacht (20 h) gerührt. Danach wird ein weiteres Mal Titan-(IV)-butoxid (1,0 g/2,92 mmol/0,005 eq) zugegeben und weitere 2 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 150 g vorgetrocknetem Molekularsieb 4 Å versetzt. Anschließend wird mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne, einer Destillationsbrücke, einer Spinne und einer Destillationsvorlage fraktioniert destilliert. Als Destillat wird nach einigen Stunden eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten. Das Produkt hat bei einem Druck von ca. 4mbar einen Siedepunkt von 110-117 °C. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Badtemperatur nicht zu hoch gewählt wird, denn ansonsten kann das Intermediat *N*-(2'-Hydroxyethyl)decansäureamid, bei Raumtemperatur ein weißer Feststoff, mitgeschleppt werden und das Endprodukt verunreinigen.

Ausbeute: 78 g (395 mmol), 68 %.

### 7.2.3. 2-(1'-Butenyl)-2-oxazolin

3-Pentennitril (23,5 mL/19,5 g/242 mmol/1 eq) wird in einem 100 mL Dreihalskolben mit Septum, Rückflusskühler (mit Trockenrohr mit Watte) und Hahn vorgelegt und Cadmiumacetat Dihydrat (1,59 g/6,0 mmol/0,025 eq) zugegeben. Es wird Stickstoff als Schutzgas eingeleitet und das Reaktionsgemisch auf 130 °C erhitzt. Anschließend wird 2-Aminoethanol (21,9 mL/22,2 g/363 mmol/1,5 eq) binnen einer Stunde zugetropft. Dabei entsteht Ammoniak, deshalb muss das Reaktionsgefäß oben offen sein. Die Reaktion wird für 24 h bei 130 °C weiter gerührt. Danach wird mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne, einer Destillationsbrücke, einer Spinne und einer Destillationsvorlage fraktioniert destilliert. Das erhaltene Produkt hat bei einem Druck von 110 mbar einen Siedepunkt von 105 °C und ist eine klare, farblose Flüssigkeit. Gefärbte Nebenprodukte können durch Filtration einer Lösung des Produkts in Chloroform über Kieselgel (0,04-0,063 mm) entfernt werden.

Ausbeute: 11,2 g (89,5 mmol), 37 %.

### 7.3. Polymersynthese

#### 7.3.1. Stat. Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80:20

2-Ethyl-2-oxazolin dest. (6,34 g/64,0 mmol/80 eq) und 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin dest. (3,35 g/16,0 mmol/20 eq) werden mit 4-Toluolsulfonsäuremethylester (0,149 g/0,80 mmol/1 eq) in einem Mikrowellenvial eingewogen. Dabei wird versucht, eine inerte Atmosphäre aus Argon über den eingewogenen Substanzen zu erhalten. Anschließend wird mit Dichlormethan abs. (13,3 g/10 mL) eine 4 M Lösung erzeugt und das Glasgefäß vorsichtig mit Septum und Metallring verschlossen. Die Reaktionslösung wird gut gemischt. Die statistische Polymerisation findet bei 140 °C für 33 min (Geräteeinstellung: normale Absorption) im Mikrowellenreaktor statt. Danach wird die erhaltene gelblich-klare, zähe Flüssigkeit am Rotationsverdampfer eingengt und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 10 g (102 %).

#### 7.3.2. Stat. Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80:20

2-Nonyl-2-oxazolin dest. (12,6 g/63,9 mmol/80 eq) und 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin dest. (3,33 g/15,9 mmol/20 eq) werden mit 4-Toluolsulfonsäuremethylester (0,145 g/0,779 mmol/1 eq) in einem Mikrowellenvial eingewogen. Dabei wird versucht, eine inerte Atmosphäre aus Argon über den eingewogenen Substanzen zu erhalten. Anschließend wird mit Dichlormethan abs. (3,0 g/2,3 mL) eine 4 M Lösung erzeugt und das Glasgefäß vorsichtig mit Septum und Metallring verschlossen. Die Reaktionslösung wird gut gemischt. Die statistische Polymerisation findet bei 140 °C für 33 min (Geräteeinstellung: normale Absorption) im Mikrowellenreaktor statt. Danach wird die erhaltene gelblich-klare, sehr zähe Flüssigkeit am Rotationsverdampfer eingengt und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 16 g (100 %).

#### 7.3.3. Stat. Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) 80:20

2-Phenyl-2-oxazolin dest. (28,3 g/192 mmol/80 eq) und 2-(9'-Decenyl)-2-oxazolin dest. (10,1 g/48,0 mmol/20 eq) werden mit 4-Toluolsulfonsäuremethylester (0,449 g/2,41 mmol/1 eq) und Dichlormethan abs. (32 g/24 mL/4 M) in einem Gefäß gemischt und anschließend auf mehrere Mikrowellenvials aufgeteilt und das Glasgefäß vorsichtig mit Septum und Metallring verschlossen. Während des ganzen Vorganges wird versucht, eine inerte Atmosphäre aus Argon über den eingewogenen Substanzen zu erhalten. Die statistische Polymerisation findet bei 140 °C für 100 min (Geräteeinstellung: normale Absorption) im Mikrowellenreaktor statt. Danach wird die erhaltene gelbe, klare, zähe Flüssigkeit am

Rotationsverdampfer eingengt und getrocknet. Es entsteht ein leicht gelber Feststoff.

Ausbeute: 40 g (103 %).

#### **7.3.4. Stat. Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-isopropenyl-2-oxazolin) 90:10**

2-Ethyl-2-oxazolin dest. (0,714 g/7,20 mmol/90 eq) und 2-Isopropenyl-2-oxazolin dest. (0,089 g/0,80 mmol/10 eq) werden mit 4-Toluolsulfonsäuremethylester (0,0148 g/0,080 mmol/1 eq) in einem Mikrowellenvial eingewogen. Dabei wird versucht, eine inerte Atmosphäre aus Argon über den eingewogenen Substanzen zu erhalten. Anschließend wird mit Dichlormethan abs. (4,2 g/3,2 mL) eine 2 M Lösung erzeugt und das Glasgefäß vorsichtig mit Septum und Metallring verschlossen. Die Reaktionslösung wird gut gemischt. Die statistische Polymerisation findet bei 140 °C für 25 min (Geräteeinstellung: hohe Absorption) im Mikrowellenreaktor statt. Das erhaltene Gemisch ist nicht flüssig sondern gelartig und offenbar vernetzt. Es ist daher zur Verwendung in einem Photolack ungeeignet.

#### **7.3.5. Poly(5-norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester)**

Die Reaktion wird in einem 100 mL Schlenk-Kolben unter Argonatmosphäre durchgeführt. 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester (2,09 g/9,94 mmol/330 eq) werden in Dichlormethan abs. (48 mL) gelöst. Der Initiator NEOLYST M2 (24,3 mg/0,03 mmol/1 eq), ein rotes Pulver, wird in Dichlormethan abs. (2 mL) gelöst und zügig zum Monomer zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird die Reaktion durch Zutropfen von Ethylvinylether (1,5 mL) abgestoppt und noch 20 min weiter gerührt. Anschließend wird durch Abblasen mittels Argonstrom die Lösung auf ein Viertel des Volumens eingengt. Dieser Vorgang dauert ca. 2 h. Die erhaltene Lösung wird danach in 450 mL Methanol eingetrofft, wobei das Polymer ausfällt. Das Methanol wird abdekantiert und mit weiterem Methanol nachgewaschen. Anschließend wird das erhaltene Polymer ausgedrückt und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,92 g (0,03 mmol), 92 %.

### **7.4. Photolackherstellung, Beschichtung und Prozessierung**

Aus den in Abschnitt 4.1. (Tabelle 3) angeführten Materialien wurden Photolacke angerührt. Hierfür wurden die kommerziellen Proben auf eine für die Anwendung geeignete Konzentration verdünnt. Die selbst hergestellten Polymere wurden in einem geeigneten Lösemittel gelöst und mit Photoinitiator (Lucirin® TPO-L) und Vernetzer (Pentaerythritol tetra(3-mercaptopropionate) hier „Tetrathiol“) versetzt um einen Photolack zu erhalten. Anschließend wurden diese Materialien mit Hilfe des *dip*

coating- und des Rakelverfahrens zu Schichten verarbeitet und getrocknet. Dann wurden diese belichtet und entwickelt. Alle Prozessparameter sind in Tabelle 25 und Tabelle 26 angeführt.

### 7.4.1. Probenserie 1

**Tabelle 25:** Auflistung der verwendeten Prozessparameter für *dip coating*-Versuche der Probenserie 1.

Material	Substrat	Lack-zusammensetzung	Beschichtung (Zug-geschwindigkeit)	Vor-behandlung	Belichtung (Leistung, Abstand, Zeit)	Postex-posure bake	Entwicklung	Post bake
Aliphatisches Urethanacrylat	FR 4	65 g CN 9250A75 70 g Aceton 3 g Lucirin® TPO-L	500 mm/min	2 min, 100 °C	10000mW/cm <sup>2</sup> 10 cm, 1 min		30 sec Aceton	
Aromatisches Urethanacrylat	FR 4	65 g CN 9167 70 g Aceton 3 g Lucirin® TPO-L	500 mm/min	2 min, 100 °C	10000mW/cm <sup>2</sup> 10 cm, 1 min		30 sec Aceton	
	Kupfer	65 g CN 9167 70 g Aceton 3 g Lucirin® TPO-L	500 mm/min	2 min, 100 °C	10000mW/cm <sup>2</sup> 10 cm, 1 min		30 sec Aceton	
Positivlack AZ 4533	FR 4	75 mL AZ 4533 75 mL Ethylacetat	500 mm/min	1 min, RT	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec		15 sec Entwickler (1:4 mit H <sub>2</sub> O), abspülen	5 min, 80 °C
	Kupfer	75 mL AZ 4533 75 mL Ethylacetat	500 mm/min	1 min, RT	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec		15 sec Entwickler (1:4 mit H <sub>2</sub> O), abspülen	5 min, 80 °C
Negativlack SU 8-5	FR 4	75 mL SU 8-5 75 mL Ethylacetat	500 mm/min	3 min, 80 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec	3 min, 80 °C	30 sec Entwickler, abspülen mit Isopropanol	
	Kupfer	75 mL SU 8-5 66 mL Ethylacetat	500 mm/min	3 min, 80 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec	10 min, 80 °C	30 sec Entwickler, abspülen ,mit Isopropanol	
Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-decenyl-2-oxazolin)	FR 4	16 g Polymer 120 g CHCl <sub>3</sub> 3,2 g Tetrathiol 0,48 g Lucirin® TPO-L	500 mm/min	5 min, RT	1000 mW/cm <sup>2</sup> , 12 cm, 20 sec		30 sec CHCl <sub>3</sub>	
Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-decenyl-2-oxazolin)	FR 4	13 g Polymer 100 g CHCl <sub>3</sub> 1,2 g Tetrathiol 0,4gLucirin®TPO-L	500 mm/min	5 min, RT	1000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		30 sec CHCl <sub>3</sub>	
	Kupfer	13 g Polymer 100 g CHCl <sub>3</sub> 1,2 g Tetrathiol 0,4gLucirin®TPO-L	500 mm/min	5 min, RT	1000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		30 sec CHCl <sub>3</sub>	
Poly(5-norboren-2,3-dicarbonensäure dimethylester)	FR 4	10 g Polymer 120 g CHCl <sub>3</sub> 4 g Tetrathiol 0,8gLucirin®TPO-L	500 mm/min		Heraeus Lampe, 5 min		30 sec CHCl <sub>3</sub>	
	Kupfer	10 g Polymer 120 g CHCl <sub>3</sub> 4 g Tetrathiol 0,8gLucirin®TPO-L	500 mm/min		Heraeus Lampe, 5 min		30 sec CHCl <sub>3</sub>	

**Tabelle 26:** Auflistung der verwendeten Prozessparameter für Rakelversuche der Probenserie 1.

Material	Substrat	Lack-zusammensetzung	Beschichtungsparameter (Spaltbreite, Aufgabevolumen)	Vorbehandlung	Belichtung (Leistung, Abstand, Zeit)	Postexposure bake	Entwicklung	Post bake
Positivlack AZ 4533	FR 4	10 mL AZ 4533 20 mL Ethylacetat	25 µm, ~100 mL	1 min, RT	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec		15 sec Entwickler (1:4 mit H <sub>2</sub> O), abspülen	5 min, 80 °C
	Kupfer	10 mL AZ 4533 20 mL Ethylacetat	25 µm, ~100 mL	1 min, RT	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec		15 sec Entwickler (1:4 mit H <sub>2</sub> O), abspülen	5 min, 80 °C
Negativlack SU 8-5	FR 4	75 mL SU 8-5 75 mL Ethylacetat	25 µm, ~150 mL	3 min, 80 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec	6 min, 80 °C	30 sec Entwickler, abspülen mit Isopropanol	
	Kupfer	75 mL SU 8-5 75 mL Ethylacetat	25 µm, ~150 mL	3 min, 80 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec	6 min, 80 °C	30 sec Entwickler, abspülen mit Isopropanol	
Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-decenyl-2-oxazolin)	FR 4	0,8 g Polymer 8 g CHCl <sub>3</sub> 0,16 g Tetrathiol 0,025 g Lucirin® TPO-L	25 µm, ~150 mL		1000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 sec		30 sec CHCl <sub>3</sub>	
Poly(2-nonyl-2-oxazolin-co-2-decenyl-2-oxazolin)	FR 4	13 g Polymer 100 g CHCl <sub>3</sub> 1,2 g Tetrathiol 0,4gLucirin®TPO-L	25 µm, ~150 mL	5 min, RT	1000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		30 sec CHCl <sub>3</sub>	
	Kupfer	0,227 g Polymer 2,27 g CHCl <sub>3</sub> 0,021 g Tetrathiol 0,007 g Lucirin® TPO-L	25 µm, ~150 mL	5 min, RT	1000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		30 sec CHCl <sub>3</sub>	
Poly(5-norboren-2,3-dicarbonensäure dimethylester)	FR 4	0,15 g Polymer 2,8 g CHCl <sub>3</sub> 0,06 g Tetrathiol 0,012 g Lucirin® TPO-L	25 µm, ~150 mL		Heraeus Lampe, 5 min		30 sec CHCl <sub>3</sub>	

### 7.4.2. Probenserie 2

Die verwendeten Prozessparameter der Probenserie 2 sind in Tabelle 27 angeführt.

**Tabelle 27:** Auflistung der verwendeten Prozessparameter für *dip coating*-Versuche der Probenserie 2.

Material	Substrat	Lack-zusammensetzung	Beschichtungsparameter (Zuggeschwindigkeit)	Vorbehandlung	Belichtung (Leistung, Abstand, Zeit)	Postexposure bake	Entwicklung	Post bake
Positivlack AZ 4533	FR 4	120 mL AZ 4533 40 mL Ethylacetat	500 mm/min	10 min, 70 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec		15 sec Entwickler (1:4 mit H <sub>2</sub> O), abspülen	5 min, 80 °C
	Kupfer	120 mL AZ 4533 40 mL Ethylacetat	500 mm/min	10 min, 70 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec		15 sec Entwickler (1:4 mit H <sub>2</sub> O), abspülen	5 min, 80 °C
Negativlack SU 8-5	FR 4	98 mL SU 8-5 62 mL Ethylacetat	500 mm/min	3 min, 80 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec	3 min, 80 °C	30 sec Entwickler, abspülen mit Isopropanol	
	Kupfer	98 mL SU 8-5 62 mL Ethylacetat	500 mm/min	3 min, 80 °C	2500 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 30 sec	10 min, 80 °C	30 sec Entwickler, abspülen mit Isopropanol	
Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-decenyl-2-oxazolin)	FR 4	27 g Polymer 66gMethoxypropanol 5,4 g Tetrathiol 0,51gLucirin® TPO-L	500 mm/min	10 min, RT	1000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		10 sec Methoxypropanol	
Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-decenyl-2-oxazolin)	FR 4	30 g Polymer 66gMethoxypropanol 4,6 g Tetrathiol 0,5g Lucirin®TPO-L	500 mm/min	10 min, RT	500 mW/cm <sup>2</sup> , 12 cm, 30 sec		30 sec Methoxypropanol	

### 7.4.3. Probenserie 3

Die verwendeten Prozessparameter der Probenserie 3 sind in Tabelle 28 angeführt.

**Tabelle 28:** Auflistung der verwendeten Prozessparameter für *dip coating*-Versuche der Probenserie 3.

Material	Substrat	Lack-zusammensetzung	Beschichtungsparameter (Zuggeschwindigkeit)	Vorbehandlung	Belichtung (Leistung, Abstand, Zeit)	Postexposure bake	Entwicklung	Post bake
Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-decenyl-2-oxazolin)	FR 4	28 g Polymer 83gMethoxypropanol 5,7 g Tetrathiol 0,42g Lucirin®TPO-L	500 mm/min	10 min, 70 °C	5000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		1 min Methoxypropanol	
	Gold	28 g Polymer 83gMethoxypropanol 5,7 g Tetrathiol 0,42g Lucirin®TPO-L	500 mm/min	10 min, 70 °C	5000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		30 sec Methoxypropanol	
	Polyimid	28 g Polymer 83gMethoxypropanol 5,7 g Tetrathiol 0,42g Lucirin®TPO-L	500 mm/min	10 min, 70 °C	1000 mW/cm <sup>2</sup> , 10 cm, 1 min		30 sec Methoxypropanol	

## **7.5. Analysen und Eigenschaften der Beschichtung**

### **7.5.1. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung**

Die Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten der *dip coating* –Versuche der Probenserie 1 wurden mittels DEKTAK Messgerät durchgeführt. Dieses tastet das Oberflächenprofil der Proben ab, aus welchem anschließend die Schichtdicke und die Rauigkeit gemittelt werden können.

Die Schichtdicken der Probenserie 2 wurden mittels Mikrometerschraube bestimmt.

Die Schichtdicken der Probenserie 3 wurden ebenfalls mittels DEKTAK Messgerät bestimmt.

### **7.5.2. Gitterschnitttest**

Zur Kontrolle der Haftfestigkeit der Beschichtung am Substrat wurde ein Gitterschnitttest an allen Probenserien durchgeführt. Dabei werden mit Hilfe eines Mehrschneidengerätes zwei Serien aus je sechs parallelen Schnitten im rechten Winkel zueinander in die Beschichtung geritzt, so dass ein Gitter aus 25 Quadraten entsteht. Anschließend wird ein Klebeband über diese Stelle geklebt und mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit wieder abgezogen. Die Haftfestigkeit wird aus dem resultierenden Bild bestimmt. Je mehr Quadrate an der Oberfläche haften bleiben, desto besser ist die Lackhaftung am Substrat.

### **7.5.3. Oberflächenspannung**

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurde je ein Tropfen zweier unterschiedlicher Flüssigkeiten (Wasser und Diiodmethan) auf die Beschichtung aufgegeben und deren jeweiliger Kontaktwinkel mit Luft bestimmt. Aus den erhaltenen Daten wurde die Oberflächenspannung der Probe berechnet. Die Kontaktwinkel sind in Tabelle 29 angeführt, die daraus berechneten Oberflächenspannungen im Abschnitt Ergebnisse und Diskussion (4.5.1).



**Tabelle 29:** Bestimmte Kontaktwinkel der verwendeten Substrate mit Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Beschichtung.

Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin)-Lack			
FR 4	unbeschichtet	H <sub>2</sub> O	101,2 (± 7,77)°
		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	73,5 (± 2,69)°
	beschichtet	H <sub>2</sub> O	68,8 (± 3,73)°
		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	34,1 (± 1,61)°
Gold	unbeschichtet	H <sub>2</sub> O	66,9 (± 17,80)°
		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	51,9 (± 3,19)°
	beschichtet	H <sub>2</sub> O	73,7 (± 4,07)°
		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	37,6 (± 4,45)°
Kupfer	unbeschichtet	H <sub>2</sub> O	86,5 (± 10,39)°
		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	46,3 (± 4,98)°

#### 7.5.4. Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Für die thermogravimetrischen Analysen und die *differential scanning calorimetry* wurden je einige Milligramm von unvernetztem Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) und belichtetem (vernetztem) Lack aus demselben Polymer in die entsprechenden Gefäße eingewogen und die Analysen durchgeführt. Die DSC-Messungen wurden in einem Bereich von -50°C und 250°C mit einer Heizrate von 50 °C/min durchgeführt.

#### 7.5.5. Säuren- und Basenbeständigkeit

Hierfür wurden Beschichtungen eines auf Poly(2-phenyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) und eines auf Poly(2-ethyl-2-oxazolin-co-2-(9'-decenyl)-2-oxazolin) basierenden Lacks auf FR4-Substrat verwendet. Diese wurden für je 5 min bei 40 °C in Schwefelsäure (5 Gew.-% in Wasser) oder Natronlauge (5 Gew.-% in Wasser) eingelegt, abgespült und getrocknet. Danach wurde der Zustand des Lacks bezüglich Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit sowie teilweiser oder vollständiger Ablösung durch einfache Sichtkontrolle geprüft.

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> GB439457(1934), invs.: O. Heil; Improvements in or relating to electrical amplifiers and other control arrangements and devices.
- <sup>2</sup> Pierce J.R., *Proceedings of the IEEE* **1998**, 86, 37–45.
- <sup>3</sup> Kilby J.C., *Chemphyschem* **2001**, 2, 482-489.
- <sup>4</sup> Braun E., Macdonald S., *Revolution in Miniature: The history and impact of semiconductor electronics* **1982**, 2.Auflage, The Press Syndicate of the University of Cambridge.
- <sup>5</sup> Morris P., *A history of the world semiconductor industry* **1990**, 2.Auflage, Short Run Press Ltd.
- <sup>6</sup> Creative Commons: German Wikipedia, original upload 7. Okt 2004 by Stahlkocher.
- <sup>7</sup> Vorlesungsunterlagen *Introduction to Solid State Chemistry* Gatterer K., Albering J.
- <sup>8</sup> www.halbleiter.org (am 15.2.2011 15:11)
- <sup>9</sup> Ababei C., Feng Y., Goplen B., Mogal H., Zhang T., Bazargan K., Sapatnekar S., *Design and Test of Computers, IEEE*, **2005**, 22, 520-531.
- <sup>10</sup> Ito H., *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 172, 37-245.
- <sup>11</sup> Smith B.W. In: Suzuki K., Smith B.W., *Microlithography Science and Technology* **2007**, 2.Auflage, CRC Press.
- <sup>12</sup> Brambley D., Martin B., Prewett P.D., *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1994**, 4, 55-74.
- <sup>13</sup> <http://www.physics.uwo.ca/~smittler/Silvia%20Mittler%20Surface%20Functionalisation.htm> (am 31.1.2011 17:17).
- <sup>14</sup> Brinker C.J., Hurd A.J., *J. Phys. III France* **4** **1994**, 4, 1231-1242.
- <sup>15</sup> Krebs F.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93, 394-412.
- <sup>16</sup> Kunz R.R. In: Suzuki K., Smith B.W., *Microlithography Science and Technology* **2007**, 2.Auflage, CRC Press.
- <sup>17</sup> Fraß W., *Chem. unserer Zeit* **1983**, 17, 10-20.
- <sup>18</sup> Kahn M., Brunklaus G., Enkelmann V., Spiess H.-W., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1741-1784.
- <sup>19</sup> Ito H., Willson G.C., *Polym. Eng. Sci.* **1983**, 23, 1012-1018.
- <sup>20</sup> Mortini B., *C. R. Physique* **7** **2006**, 7, 924-930.
- <sup>21</sup> Thompson L.F, Willson C.G., Bowden M.J., *Introduction to Microlithography* **1994**, 2.Auflage, ACS Professional Reference Book.
- <sup>22</sup> Wiesbrock F., Hoogenboom R., Abeln C.H., Schubert U.S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1895-1899.
- <sup>23</sup> Aoi K., Okada M., *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 151-208.

- <sup>24</sup> Wiesbrock F., Hoogenboom R., Leenen M., van Nispen S.F., van der Loop M., Abeln C.H., van den Berg A.M., Schubert U.S., *Macromolecules* **2005**, *38*, 7957-7966.
- <sup>25</sup> Hoogenboom R., Wiesbrock F., Huang H., Leenen M., Thijs H.M., van Nispen S.F., van der Loop M., Fustin C.-A., Jonas A.M., Gohy J.-F., Schubert U.S., *Macromolecules* **2006**, *39*, 4719-4725.
- <sup>26</sup> Jin R.-H., *J. Mater.Chem.* **2004**, *14*, 320-327.
- <sup>27</sup> Percec V., Bera T.K., Butera R.J., *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 272-279.
- <sup>28</sup> Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U.S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1739-1764.
- <sup>29</sup> <http://www.biotage.com/DynPage.aspx?id=22045> (am 24.2.2011 12:23)
- <sup>30</sup> [http://www.geographie.uni-muenchen.de/internetvorlesung/fernerkundung/physikgrundlagen\\_materie.htm](http://www.geographie.uni-muenchen.de/internetvorlesung/fernerkundung/physikgrundlagen_materie.htm) (am 25.2.2011 15:15)
- <sup>31</sup> Ebner C., Bodner T., Stelzer F., Wiesbrock F., *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 254-288.
- <sup>32</sup> <http://www.biotage.com/DynPage.aspx?id=22052> (am 24.5.2011 14:13)
- <sup>33</sup> Hoepfener S., Wiesbrock F., Hoogenboom R., Thijs H.M., Schubert U.S., *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 405-411.
- <sup>34</sup> Wijnans S., de Gans B.J., Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U.S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1958-1962.
- <sup>35</sup> EP0394854 (1990) , Henkel Kommanditgesellschaft für Aktien, invs.: J. Falbe, W. Fristad, H. Krause, P. Neumann; *Chem. Abstr.* **1991**:187958.
- <sup>36</sup> Witte H., Seeliger W., *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *6*, 966-1009.
- <sup>37</sup> Slugovc C., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1283-1297.
- <sup>38</sup> Schuster M., Blechert S., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144.
- <sup>39</sup> Burtscher D., Lexer C., Mereiter K., Winde R., Karch R., Slugovc C., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4630-4635.
- <sup>40</sup> Schwab P., France M.B., Ziller J.W., Grubbs R.H., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039-2041.
- <sup>41</sup> Scholl M., Trnka T.M., Morgan J.P., Grubbs R.H., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
- <sup>42</sup> Hoyle C.E., Bowman C.N., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1584-1617.
- <sup>43</sup> Gress A., Völkel A., Schlaad H., *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928-7933.
- <sup>44</sup> Dondoni A., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9133-9135.
- <sup>45</sup> Schenk V., Ellmaier L., Wiesbrock F., *European Polymer Congress EPF* **2011**.

## 9. Anhang

### 9.1. Abkürzungsverzeichnis

bzw.	beziehungsweise
CROP	<i>cationic ring-opening polymerisation</i>
DNQ	Diazonaphtochinon
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
engl.	Englisch
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromotographie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
PAC	<i>photoactive compound</i>
PAG	<i>photochemical acid generator</i>
PDI	Polydispersitätsindex
PEB	<i>postexposure bake</i>
ROMP	<i>ring-opening metathesis polymerisation</i>
sog.	sogenannt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
z.B.	zum Beispiel

### 9.2. NMR-Spektren kommerziell erhaltener 2-Oxazoline

#### 2-Ethyl-2-oxazolin

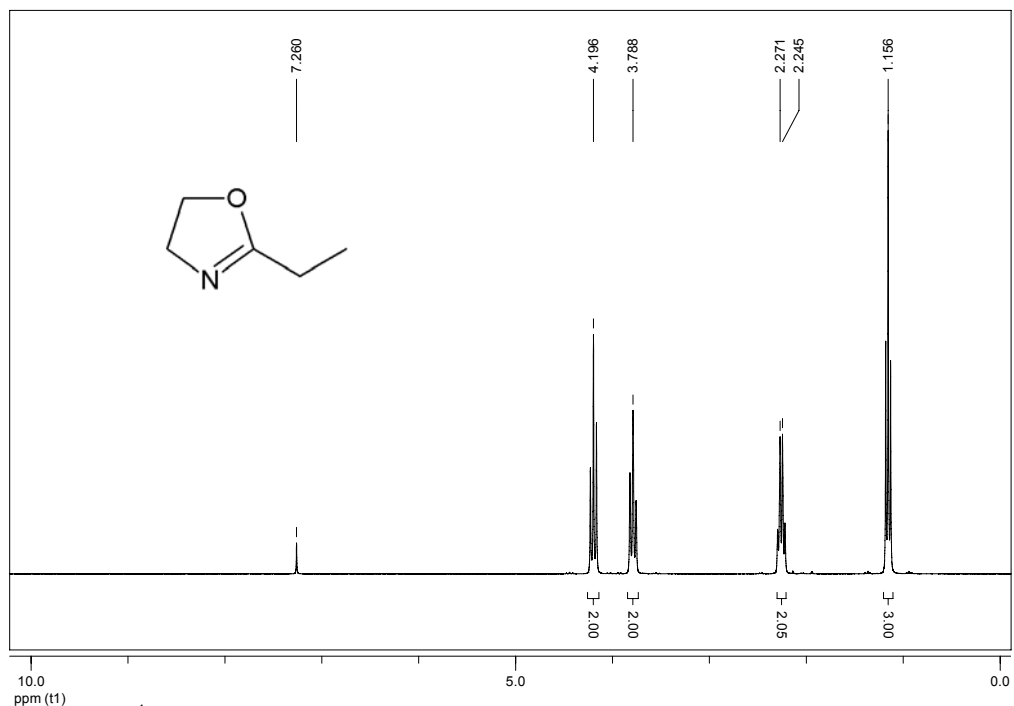
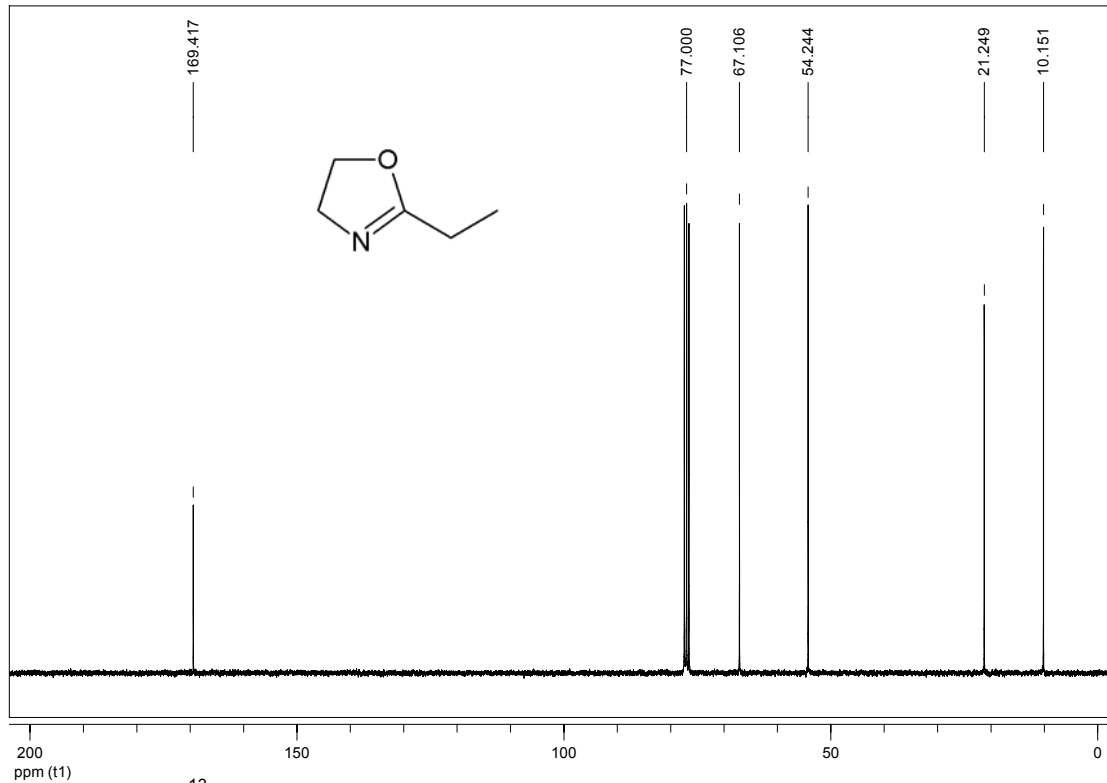


Abbildung 57: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von 2-Ethyl-2-oxazolin.

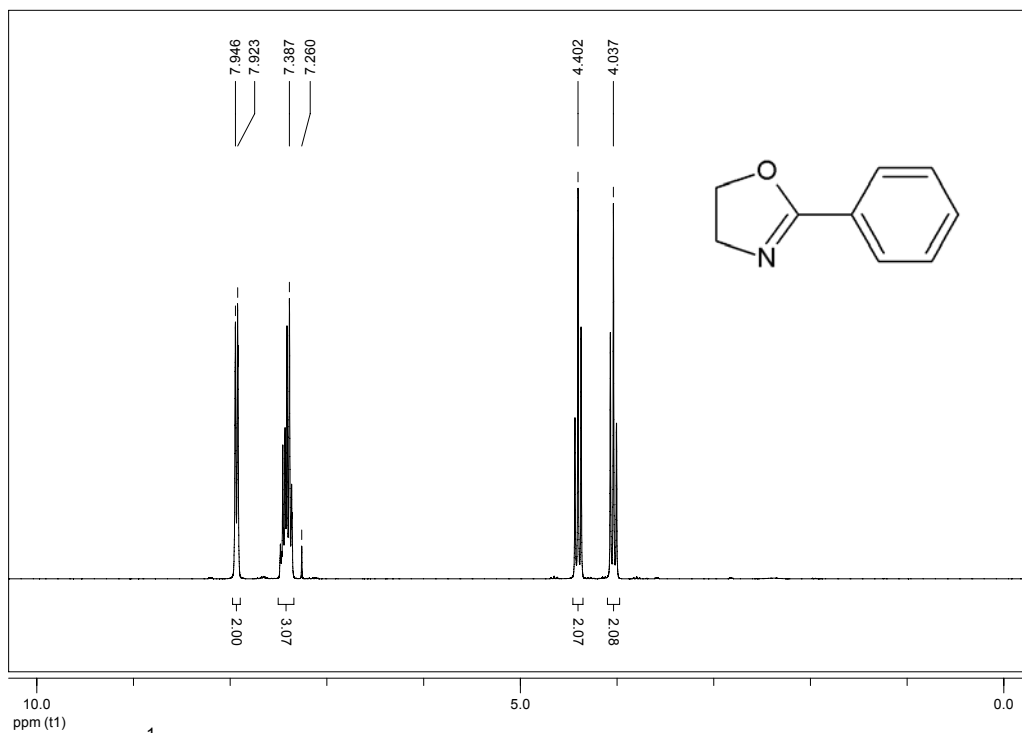
**Tabelle 30:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von 2-Ethyl-2-oxazolin.

Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
4,20	t	2H	$\text{CH}_2\text{O}$
3,79	t	2H	$\text{CH}_2\text{N}$
2,25	q	2H	$\text{CH}_2(\text{CN})\text{O}$
1,16	t	3H	$\text{CH}_3$

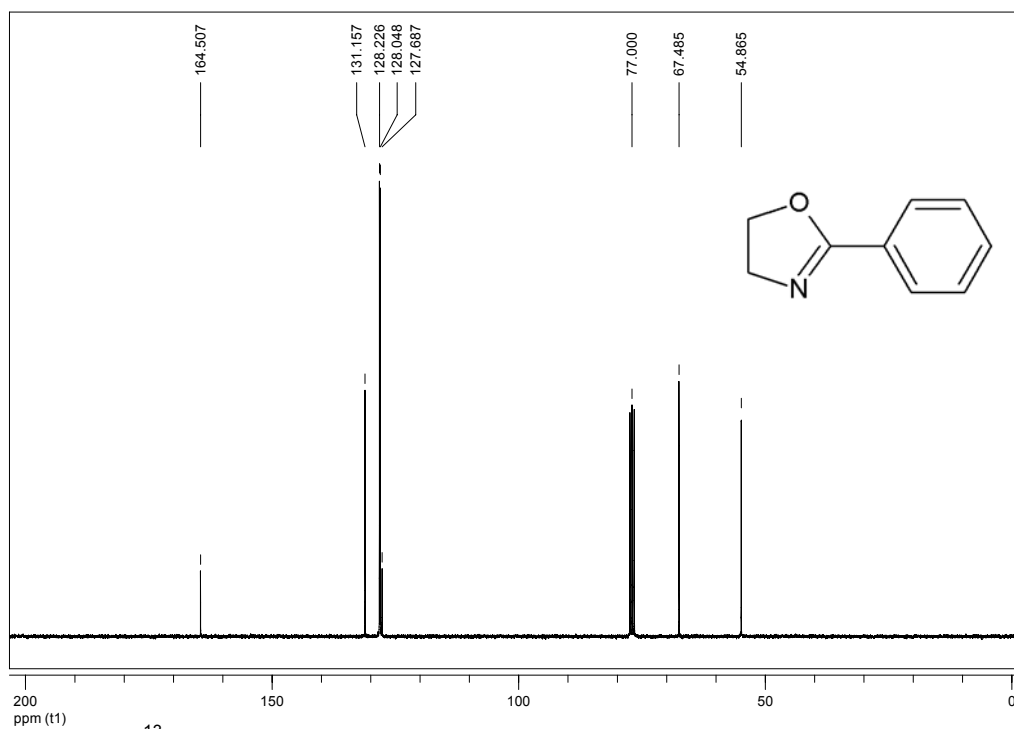
**Abbildung 58:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 2-Ethyl-2-oxazolin.**Tabelle 31:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale von 2-Ethyl-2-oxazolin.

Shift/ppm	Zuordnung	Shift/ppm	Zuordnung
169,42	$\text{N}=\text{C}_q\text{O}$	10,15	$\text{CH}_3$
67,11	$\text{CH}_2\text{O}$		
54,42	$\text{CH}_2\text{N}$		
21,25	$\text{CH}_2$		

## 2-Phenyl-2-oxazolin

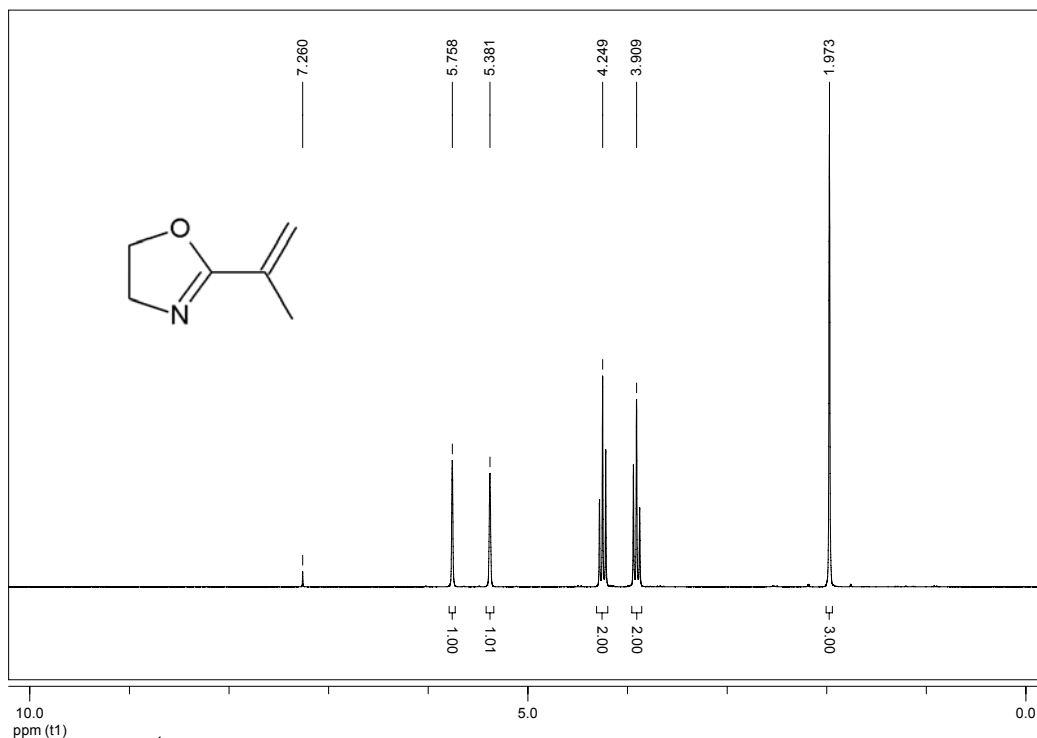
Abbildung 59:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 2-Phenyl-2-oxazolin.Tabelle 32:  $^1\text{H}$  NMR-Signale von 2-Phenyl-2-oxazolin.

Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7,93	d	2H	$2 \times \text{CHC}_q$
7,39	m	3H	$3 \times \text{CHCHCH}$
4,40	t	2H	$\text{CH}_2\text{O}$
4,04	t	2H	$\text{CH}_2\text{N}$

Abbildung 60:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 2-Phenyl-2-oxazolin.

**Tabelle 33:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale von 2-Phenyl-2-oxazolin.

Shift/ppm	Zuordnung	Shift/ppm	Zuordnung
164,51	$\text{N}=\text{C}_q\text{O}$	127,69	$\text{C}_q\text{CH}$
131,16	CH	67,49	$\text{CH}_2\text{O}$
128,23	CH	54,87	$\text{CH}_2\text{N}$
128,05	CH		

*2-Isopropenyl-2-oxazolin***Abbildung 61:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 2-Isopropenyl-2-oxazolin.**Tabelle 34:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von 2-Isopropenyl-2-oxazolin.

Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
5,76	s	1H	$=\text{CHH}$
5,38	s	1H	$=\text{CHH}$
4,25	t	2H	$\text{CH}_2\text{O}$
3,91	t	2H	$\text{CH}_2\text{N}$
1,97	s	3H	$\text{CH}_3$

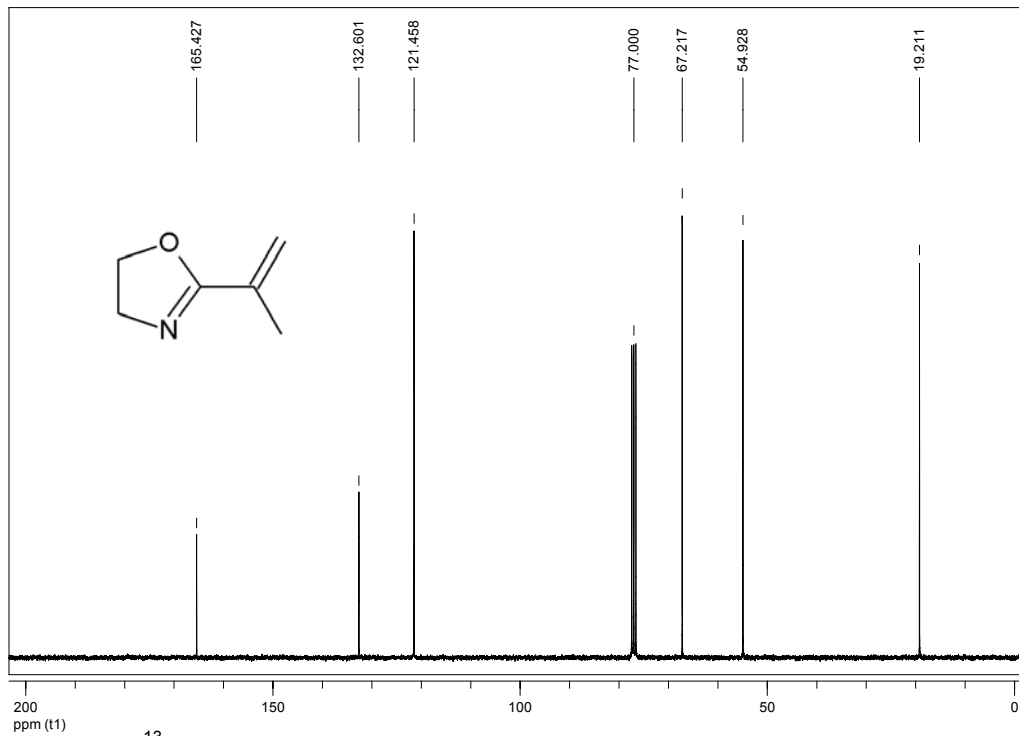


Abbildung 62:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 2-Isopropenyl-2-oxazolin.

Tabelle 35:  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale von 2-Isopropenyl-2-oxazolin.

Shift/ppm	Zuordnung	Shift/ppm	Zuordnung
165,43	$\text{N}=\text{C}_q\text{O}$	54,93	$\text{CH}_2\text{N}$
132,06	$\text{C}_q=\text{CH}_2$	19,21	$\text{CH}_3$
121,46	$=\text{CH}_2$		
67,22	$\text{CH}_2\text{O}$		

#### 4-Toluolsulfonsäuremethylester

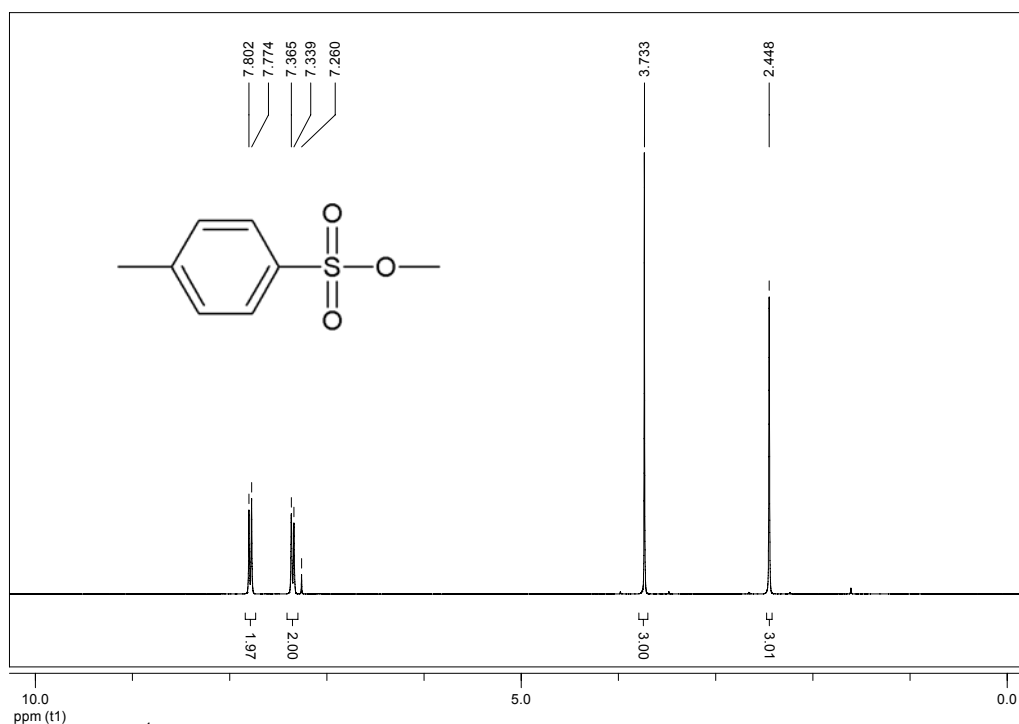
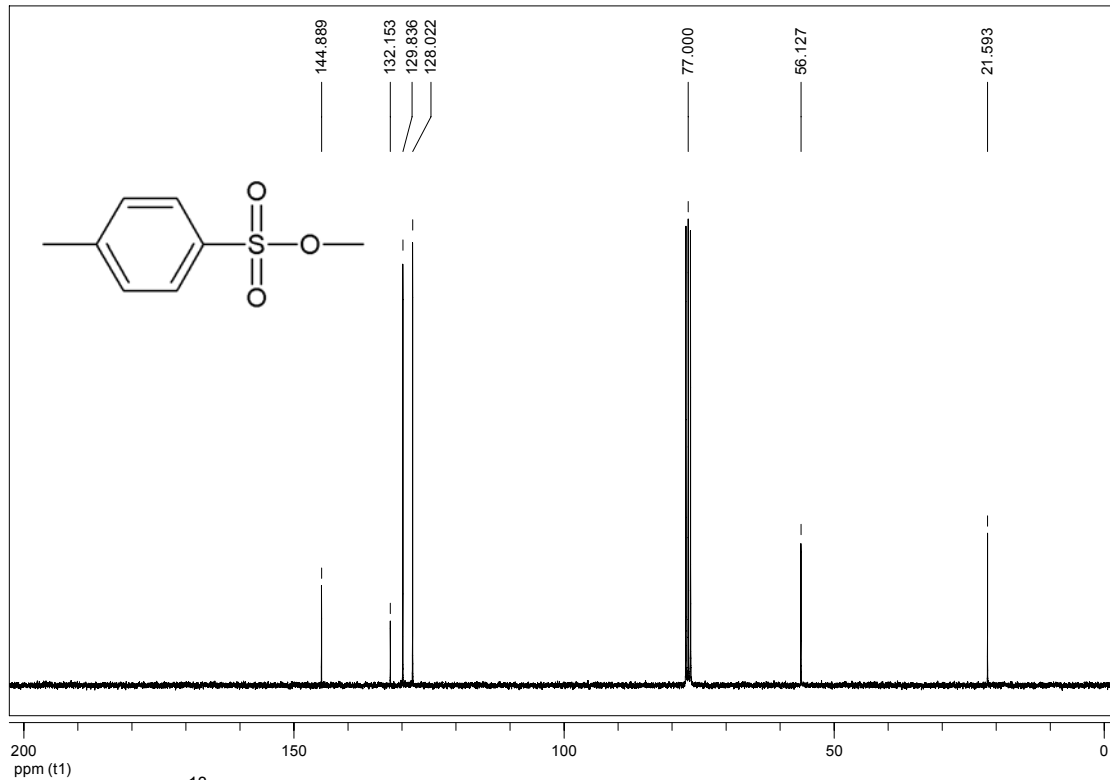


Abbildung 63:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 4-Toluolsulfonsäuremethylester.



**Tabelle 36:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale von 4-Toluolsulfonsäuremethylester.

Shift/ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7,79	d	2H	2xCHCS
7,35	d	2H	2xCHCCH <sub>3</sub>
3,73	s	3H	CH <sub>3</sub> O
2,44	s	3H	CH <sub>3</sub>

**Abbildung 64:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 4-Toluolsulfonsäuremethylester.**Tabelle 37:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale von 4-Toluolsulfonsäuremethylester.

Shift/ppm	Zuordnung	Shift/ppm	Zuordnung
144,89	C <sub>q</sub> S	56,13	CH <sub>3</sub> O
132,15	C <sub>q</sub> C	21,59	CH <sub>3</sub> C
129,84	2xCH		
128,02	2xCH		