

# FUNKTIONALE ARRAYS

## KOMPLEXER NANO- UND MIKROSTÄBE

### **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre  
im Range einer Fakultät (§75 Abs. 1 HSG LSA, §19 Abs. Grundordnung)

von Dipl.-Ing. (FH) Silko Grimm  
geb. am 31.08.1980 in Merseburg

Dekan des Zentrums: Prof. H. Altenbach

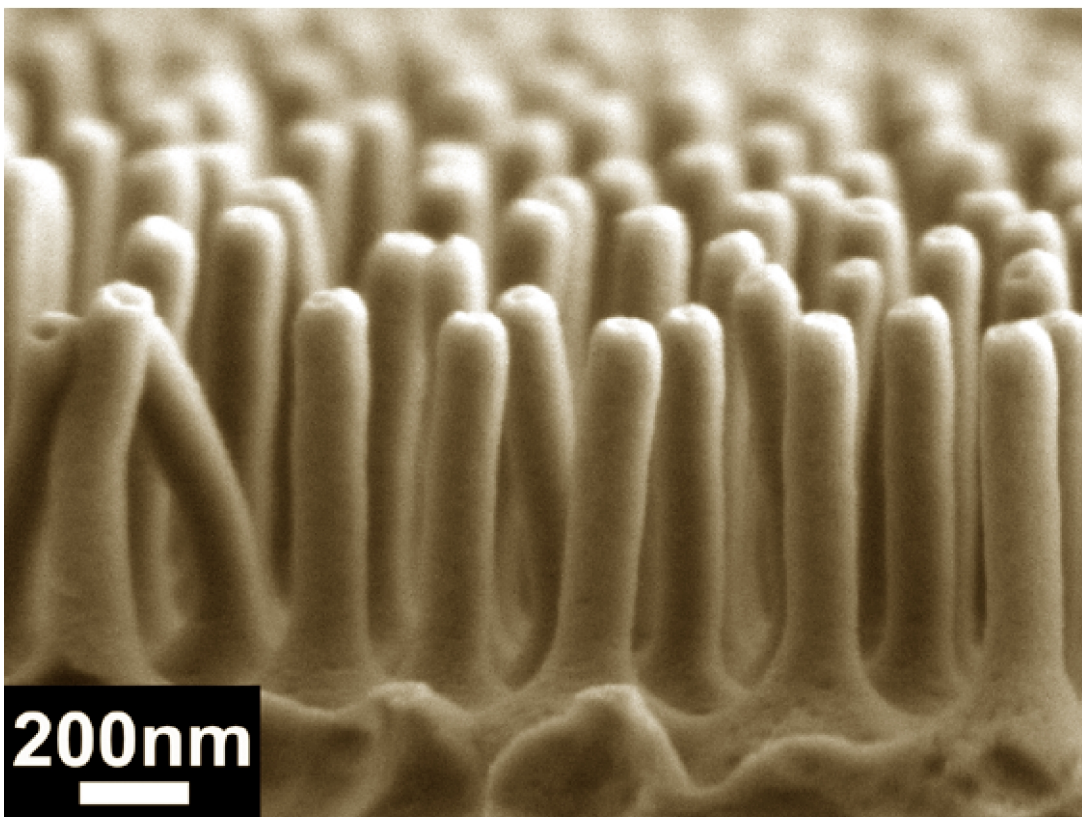
Gutachter: 1. Prof. R. B. Wehrspohn  
2. Prof. U. Wagenknecht

Halle den, 17. Mai 2010

Promotion: 10. Dezember 2010







*Polymer-Nanostabarray (Material: photovernetztes Poltyetheracrylat)*



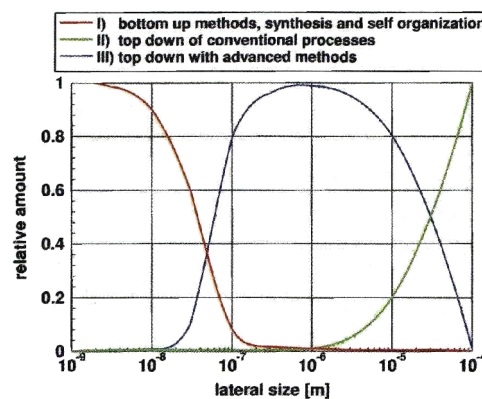
# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2. Stand der Technik</b>	<b>7</b>
2.1. Lithografiertechniken zur Strukturierung von Polymeren . . . . .	7
2.1.1. Strahlungslithografische Verfahren . . . . .	7
2.1.2. Diblockcopolymerlithografie (DBL) . . . . .	10
2.1.3. Nanoimprintlithografie (NIL) . . . . .	11
2.2. Strukturierung von Polymeren durch anorganische poröse Template . . . . .	12
2.2.1. Anorganische poröse Template . . . . .	13
2.2.2. Mikro- und Nanostäbe durch Abformung der Templatporen . . . . .	15
2.3. Extraktion von Mikrostabarrays – das Lift-off-Verfahren . . . . .	19
2.3.1. Oberflächenmodifikation der porösen Template . . . . .	20
2.3.2. Lift-off-Verfahren . . . . .	21
2.4. Zusammenfassung . . . . .	23
<b>3. Polymer-Nanostäbe und deren qualitative Anordnung im Array</b>	<b>25</b>
3.1. Polymer-Nanostäbe aus selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid . . . . .	25
3.1.1. Experimente . . . . .	28
3.1.2. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	30
3.2. Störung der Integrität der Stabarrays durch Knicken der Stäbe . . . . .	34
3.2.1. Knicken der Polymerstäbe durch eine Auflast . . . . .	36
3.2.2. Knicken der Polymerstäbe durch ihre Eigenlast . . . . .	38
3.2.3. Knicken der Polymerstäbe durch Wechselwirkung zum Stabnachbarn . . . . .	41
3.3. Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse . . . . .	43
3.3.1. Bildentstehung im Rasterelektronenmikroskop . . . . .	43
3.3.2. Realraum-basierende Bildanalyse . . . . .	48
3.4. Zusammenfassung . . . . .	58
<b>4. Bioabbaubare Polymer-Stabarrays für Tissue Engineering</b>	<b>59</b>
4.1. Organisches Gewebe – Die Zelle und die extrazelluläre Matrix . . . . .	60
4.2. Synthetische Extrazelluläre Matrices . . . . .	62
4.3. Polymer-Stabarrays als synthetische extrazelluläre Matrix . . . . .	64
4.3.1. Experimente . . . . .	64
4.3.2. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	67
4.4. Zusammenfassung . . . . .	75

<b>5. Replikation der porösen Aluminiumoxid-Struktur in anderen Materialien</b>	<b>76</b>
5.1. Der Sol-Gel Prozess . . . . .	77
5.2. Poröse Siliziumdioxid-Strukturen . . . . .	83
5.2.1. Experimente . . . . .	84
5.2.2. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	86
5.3. Zusammenfassung . . . . .	90
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>94</b>
<b>A. Danksagung</b>	<b>I</b>
<b>B. Symbole und Abkürzungen</b>	<b>III</b>
<b>C. Materialien und Geräte</b>	<b>VI</b>
C.1. Materialien . . . . .	VI
C.2. Geräte . . . . .	VIII
<b>D. Auszeichnungen</b>	<b>IX</b>
<b>E. Publikationen</b>	<b>X</b>
E.1. Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften . . . . .	X
E.2. Konferenzbeiträge . . . . .	XI
<b>F. Tabellarischer Lebenslauf</b>	<b>XIII</b>
<b>G. Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>XIV</b>

# 1. Einleitung

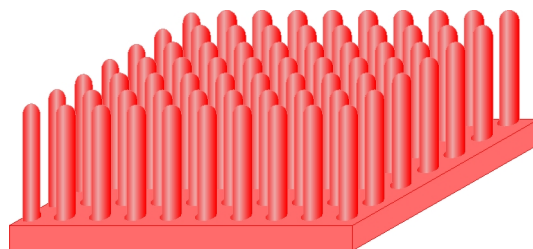
In den letzten Jahren erfuhr die Herstellung von Nanostrukturen einen enormen Aufschwung. Die ständige Weiterentwicklung der gängigen Verfahren in der Nanotechnologie und die Einführung von neuen Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen führen dazu, dass die erreichbaren Größendimensionen stetig verkleinert werden und so neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden. Für die Etablierung der Nanotechnologie in der Industrie ist die Entwicklung von wirtschaftlichen Verfahren, die einen hohen Produktionsdurchfluß bei geringen Kosten aufweisen, eine wesentliche Voraussetzung. Dabei stellt die industrielle Herstellung von kontrolliert angeordneten Nanoobjekten in definierten Überstrukturen eine besondere Herausforderung dar. Die konventionellen industriellen Verfahren zur Herstellung solcher angeordneten Nanostrukturen basieren weitestgehend auf dem Top-down-Ansatz (verfeinernd). Ausgehend von einem unbearbeitetem Werkstück werden durch verschiedene physikalische oder chemische Prozesse Strukturen im Sub-Mikrometerbereich in das Werkstück eingebracht. Geprägt durch diese mikromechanischen Bearbeitungsprozesse bzw. chemischen Auflösungsprozesse, gilt der Top-down-Ansatz als "subtraktiver" Prozess. Die verwendeten mechanischen Werkzeuge oder lithografischen Prozesse limitieren die Größendimensionen der Top-down-Verfahren, sodass eine ständige Weiterentwicklung und Optimierung der verwendeten Apparaturen und Werkzeuge notwendig ist.



**Abbildung 1.1.:** Limitierung der Größendimensionen von Bottom-Up- und Top-Down-Ansatz. Abbildung reproduziert aus D. Vollath, Nanomaterials, Wiley-VCH, 1. Auflage, 2008.<sup>1</sup>

Dem gegenüber stehen die Methoden des Bottom-up-Ansatzes (aufbauend). Unter diesem Begriff werden Methoden zusammengefasst, die durch Selbstassemblierung bzw. Selbstordnung von kleinen Teilchen, wie z. B. Atomen oder Molekülen, geordnete Architekturen konstruieren können. Durch diese "additive" Strategie können null-dimensionale (Partikel), ein-dimensionale (Stäbe oder Röhrchen) oder auch zwei-dimensionale (Schichten) Nanoobjekte in hierarchischen Strukturen erzeugt werden, deren Dimensionen ausgehend vom Angströmbereich Grö-

Benordnungen bis ca. 100 nm einnehmen können. Abbildung 1.1 zeigt die mit dem Bottom-Up-Ansatz erreichbaren Größendimensionen im Vergleich zum Top-down-Ansatz. Die Bottom-up-Verfahren decken demnach den Bereich  $< 10^{-7}$  m weitgehend ab, während die konventionellen Methoden des Top-down-Ansatzes ab Dimensionen von  $< 10^{-6}$  m versagen. Durch konsequente Weiterentwicklung der Methoden des Top-down-Ansatzes, beispielsweise durch die Einführung der EUV-Lithografie (engl.: *extreme ultra violet lithography*) oder der Nanoimprintlithografie können auch Strukturen im Größenbereich bis  $10^{-8}$  m erzeugt werden.<sup>1</sup> Dies ist jedoch mit einer zeitintensiven Entwicklung und hohen Kosten verbunden, was die Wirtschaftlichkeit der Verfahren verringert. Folglich wäre der nächste Schritt auf dem Weg zu immer kleiner werdenden Strukturen die Einführung des Bottom-up-Ansatzes in die industrielle Nanotechnologie. Dabei können die Vorzüge des Top-down-Ansatzes (hohe Ordnungsgrade, große Bandbreite an strukturierbaren Materialien) und des Bottom-up Ansatzes (hoher Durchsatz, kleine Größenordnungen) miteinander verknüpft werden. Die Diblockcopolymerlithografie ist ein herausragendes Beispiel, das die Vorzüge beider Ansätze in geeignete Weise miteinander verknüpft. Diblockcopolymere unterliegen aufgrund ihrer chemischen Natur einer Selbstorganisation. Einige dieser selbstgeordneten Systeme eignen sich dabei als Lithografiemaske, so dass deren Nanostruktur durch Ätzprozesse in unterliegende Substrate überführt werden kann.<sup>2</sup> Aufgrund ihrer abstimmbaren physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften, wird den Polymeren schon seit Beginn der Nano- und Mikrostrukturierung eine zentrale Bedeutung zugesprochen. Durch ihre Vielseitigkeit bilden nano- und mikrostrukturierte Polymere eine Basis für eine große und interdisziplinäre Bandbreite von Anwendungen. Oberflächenstrukturierte Polymerschichten werden beispielsweise seit mehreren Jahrzehnten als Ätzmasken in der Halbleiterindustrie zur Strukturierung von Siliziumwafern eingesetzt. Biokompatible Polymere mit Partikelgrößen im Sub-Mikrometerbereich sind dagegen für Anwendungen in der Medizintechnik interessant. So werden gewebte Matten aus biokompatiblen Polymer-Nanofasern für Wundheilungsprozesse verwendet.<sup>3</sup> Des Weiteren können Arzneistoffe in biokompatible Polymernanopartikel integriert werden. Diese Stoffe können dann kontrolliert freigesetzt werden.<sup>4</sup>



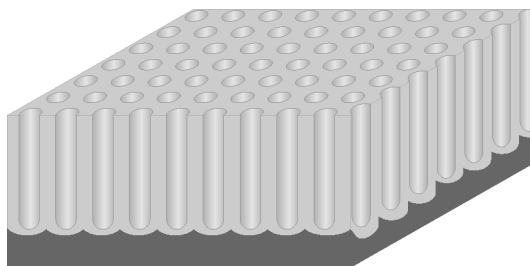
**Abbildung 1.2.:** Schematische Darstellung eines geordneten Polymer-Nanostabarrays

Werden Polymer-Nanostäbe in Arrays angeordnet (Abbildung 1.2), bieten diese Ensembles eine weitere Plattform für verschiedenste Anwendungen. Beispielsweise können Polymer-Nanostäbe mit einer besonders dichten Anordnung als Haftstrukturen verwendet werden, die ohne weitere haftvermittelnde Klebschicht auskommen.<sup>5-7</sup> Bei diesen Haftstrukturen lässt man sich von der Natur inspirieren und adaptiert Effekte, die es z. B. Geckos ermöglichen, an glatten Oberflächen zu haften. Polymer-Nanostabarrays können aber auch erfolgreich zur Oberflächenmo-

---

difizierung verwendet werden. Als funktionalisierende Beschichtung mit einstellbaren Benetzungseigenschaften<sup>8-10</sup> könnten beispielsweise selbstreinigende Oberflächen erzeugt werden. Die derzeit in der Industrie existierenden Verfahren zur Herstellung solcher Stabstrukturen basieren jedoch auf Top-down-Verfahren und sind deswegen in ihren Möglichkeiten in Bezug auf Aufskalierung, erreichbare Größendimensionen und Auswahl an verarbeitbaren Materialien begrenzt. Des Weiteren sind die bestehenden Verfahren zur Herstellung von Polymerstrukturen auf deren jeweilige Anwendung zugeschnitten. Somit müssen für neu erschlossene Anwendungen von Polymer-Nanostrukturen auch neue Technologien für deren Herstellung entwickelt werden, bzw. müssen bestehende Technologien aufwändig optimiert werden, was mit einem hohen Kostenaufwand verbunden ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein aufskalierbares Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanostabstrukturen zu entwickeln. Die hergestellten Polymerstrukturen sollen eine Basis für verschiedenste Anwendungen bilden. Das Verfahren sollte daher auf ein großes Spektrum an verschiedenen Polymeren anwendbar sein und Größendimensionen im Mikrometerbereich und 100 nm-Bereich abdecken. Für eine eventuelle Umsetzung in der Industrie sollte darauf geachtet werden, dass das Verfahren einen hohen Durchsatz bei niedrigen Herstellungskosten besitzt. Das Verfahren basiert daher auf der lithografischen Abformung von porösen Templates (Abbildung 1.3).



**Abbildung 1.3.:** Schematische Darstellung eines porösen Templates, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde.

Die Poren der Template sollten dabei senkrecht zur Templateoberfläche und parallel zueinander ausgerichtet sein. Weitere Voraussetzung ist die chemische und mechanische Stabilität der Template. Sie sollten gegenüber dem zu strukturierendem Polymer inert sein und während des Prozesses mechanischen Belastungen ohne Verformung standhalten. Dadurch ist die Möglichkeit zur Wiederverwendbarkeit der Template gegeben, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachhaltig unterstützt. Eine weitere Bedingung ist, dass das Verfahren sowohl die Vorteile eines Bottom-up-Ansatzes als auch die Vorteile des Top-down-Ansatzes nutzen sollte. Mit selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird auf ein Templatesystem zurückgegriffen, dessen Porosität und dessen Ordnungsgrad der Poren auf Selbstorganisationsprozessen während der elektrochemischen Herstellung basiert.

Um einen Eindruck über die technologische Einordnung des zu entwickelnden Verfahrens zu geben, wird in Kapitel 2 der Stand der Technik diskutiert. Es werden sowohl die konventionellen Technologien der Industrie beschrieben, als auch noch nicht in der Industrie etablierte Verfah-

ren zur Strukturierung von Polymeren vorgestellt. Des Weiteren werden die Grundlagen der Abformung von oxidischen Templaten vorgestellt und erste eigene Ergebnisse der Abformung von makroporösem Silizium gezeigt. Besonders wird dabei auf die Wiederverwendbarkeit der Templatsysteme eingegangen, die eine wichtige Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist. In Kapitel 3 wird die Strukturierung von Polymeren durch Abformung von porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templaten gezeigt, um so Polymerstrukturen im 100 nm-Bereich zu erhalten. Um die Grenzen des Verfahren aufzuzeigen, wird im weiteren Verlauf des Kapitels eine Berechnung der kritischen Stablänge der Polymerstäbe vorgestellt. Die kritische Stablänge bezeichnet dabei die Länge, bei der die Polymerstäbe, abhängig von den mechanischen Eigenschaften der verwendeten Modellpolymere, aufgrund von mechanischer Belastung knicken. Durch diese Theorie soll es möglich sein, das maximale Aspektverhältnis (Stablänge  $L_S$  geteilt durch Stabdurchmesser  $D_S$ ) vorherzusagen, bei dem die Ordnung der Stabstrukturen durch Ausknicken der Stäbe verringert wird. Zusätzlich wird, durch digitale Bildauswertung, eine zerstörungsfreie Methode eingeführt, die es ermöglichen soll die Anordnung der Polymerstäbe im Array zu bestimmen. Durch eine Erweiterung der Methode soll es ferner möglich sein, den Anteil an abgebrochenen Stäben zu bestimmen, um somit qualitative Aussagen über die strukturelle Integrität der Polymer-Stabarrays zu machen. Es folgen zwei Anwendungsbeispiele der hergestellten Polymer-Nanostabarrays. In Kapitel 4 wird die Herstellung von geordneten Nano- und Mikrostabarrays aus einem bioabbaubaren Polymer gezeigt. Solche Strukturen können in der medizinischen Forschung für Experimente zum Zellwachstum verwendet werden. Auf die Strukturen aufgebrachte Zellen zeigen abhängig von den Strukturdimensionen und der geometrischen Anordnung verschiedene Interaktionen mit dem bioabbaubaren Polymerstrukturen. Im folgenden Kapitel 5 wird die Anwendung der Polymer-Stabarrays als Nanostempel diskutiert. Dabei soll die Struktur durch einen Sol-Gel-Prozess in andere anorganische Materialien überführt werden. So könnte die Oberfläche von Materialien, in der keine geordnete Porosität durch Selbstorganisationsprozesse erzeugt werden kann, mit geordneten, parallel zueinander und senkrecht zur Oberfläche angeordneten Poren versehen werden. Es soll gezeigt werden, dass es möglich ist mit dieser Methode komplette Formkörper mit einer hochgeordneten porösen Oberfläche herzustellen. Es schließt sich eine Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick an.



## 2. Stand der Technik

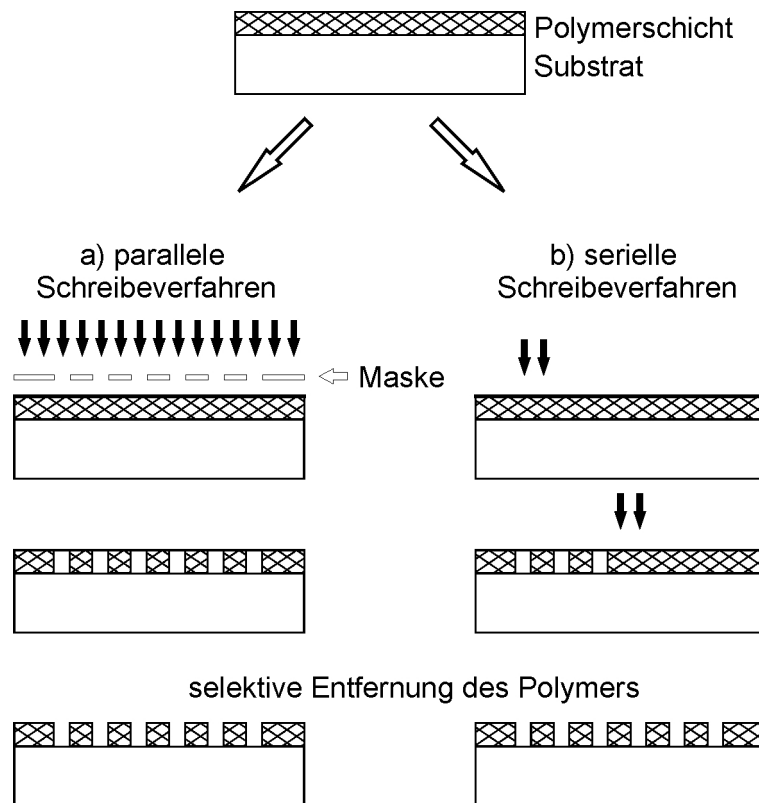
In diesem Kapitel wird zunächst der derzeitige Stand der Technik im Bereich der Nanostrukturierung von Polymeren aufgezeigt. Es werden die in der industriellen Praxis gängigen Methoden, wie z. B. Photolithografie, Elektronenstrahlithografie oder Nanoimprintlithografie vorgestellt und deren Einschränkungen und Nachteile beschrieben. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird ein Verfahren beschrieben, mit dem es möglich ist, durch Benetzung von oxidischen porösen Templaten Polymer-Nanoröhrchen und -stäbe in den Poren der Template zu erzeugen. Das Verfahren basiert auf der Benetzung von Polymeren auf oxidischen Oberflächen. Es werden die dafür notwendigen oxidischen porösen Templatsysteme (makroporöses Silizium und selbstgeordnetes nanoporöses Aluminiumoxid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vorgestellt und deren Benetzungseigenschaften gegenüber Polymeren zum besseren Verständnis des Verfahrens besonders hervorgehoben. Im dritten Teil des Kapitels wird das Lift-off-Verfahren eingeführt, mit dem es möglich ist, Polymer-Mikrostrukturen zerstörungsfrei aus makroporösen Silizium-Templaten herauszuziehen. Dabei fällt der Oberflächenfunktionalisierung der Silizium-Template eine Schlüsselrolle zu. Zuletzt werden Ergebnisse aus vorangegangenen eigenen Arbeiten zum Lift-off Verfahren präsentiert. Mit porösen Silizium-Templaten wurden Polymer-Mikrostruktarrays aus verschiedenen Modellpolymeren hergestellt, die aufgrund ihrer unterschiedlichen strukturellen und mechanischen Eigenschaften die Vielseitigkeit des Lift-off-Verfahrens aufzeigen.

### 2.1. Lithografiertechniken zur Strukturierung von Polymeren

#### 2.1.1. Strahlungslithografische Verfahren

Strahlungslithografische Methoden zur Nano- und Mikrostrukturierung von Polymeren sind schon seit einigen Jahrzehnten ein fester Bestandteil industrieller Prozesse und unterliegen einer ständigen Weiterentwicklung durch die Wissenschaft. Für die Halbleitertechnik beispielsweise werden Polymere lithografisch strukturiert, um als Ätzmasken für Siliziumwafer zu agieren. Als sogenannte Fotolackschichten (engl.: *Resist*) werden lichtempfindliche oder teilchenempfindliche Polymere (z. B. Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Epoxidharze) in dünnen Filmen auf die Substrate gebracht, typischerweise mit Schichtdicken von ca 1  $\mu\text{m}$ . Die gewünschte Struktur wird dann mittels Licht, Elektronen, Ionen oder Atomen in die Polymerschicht geschrieben. In den behandelten Bereichen des Polymers wird die chemische Struktur verändert und durch anschließende Ätzprozesse wird das Material selektiv abgetragen.<sup>11,12</sup> Abhängig von der Art der chemischen Veränderung werden entweder die behandelten Bereiche des Polymerfilms entfernt (Positiv-Fotolack) oder die unbehandelten Bereiche (Negativ-Fotolack). Prinzipiell unterschei-

det man dabei die strahlungslithographische Methoden in parallele und serielle Schreibverfahren (Abbildung 2.1).



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung von strahlungslithographischer Strukturierung. Parallele Schreibverfahren bilden die Struktur einer Maske auf die Polymerschicht ab. Dadurch besitzt diese Methode einen hohen Durchsatz. Limitierungen treten bei der lateralen Auflösung und bei dem Design komplexer Strukturen auf. Serielle Schreibverfahren schreiben die gewünschte Struktur ohne die Verwendung von Masken in die Polymerschicht. Dadurch können mit dieser Methode komplexe Strukturen mit hoher lateraler Auflösung erzeugt werden. Durch den niedrigen Durchsatz sind die Verfahren allerdings nicht wirtschaftlich. Nach der selektiven Entfernung der Polymerschicht kann die Struktur durch anschließende Ätzprozesse in das Substrat übertragen werden.

### Photolithografie (PL)

Parallele Schreibverfahren verwenden Masken, um die Struktur zu erzeugen (z. B. PL) und zeichnen sich dadurch aus, dass sie Mikrostrukturen in kürzester Zeit auf relativ große Polymerflächen übertragen können. Im Fall der Photolithografie wird die Polymerschicht durch monochromatisches Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von ca. 436 nm bzw. im ultravioletten Bereich von 365 nm – 193 nm bestrahlt. Eine strukturierte Maske, die sich in einen geringen Abstand über der Polymerschicht befindet, wird durch die Strahlung auf der Polymeroberfläche abgebildet (Abbildung 2.1a). In der Regel wird bei photolithografischen Prozessen sowohl mit Positiv-Fotolacken als auch mit Negativ-Fotolacken gearbeitet. Die entstandenen strukturierten Polymerschichten werden in der Industrie als Masken in weiteren Ätzschritten zur Strukturierung der unterliegenden Halbleitersubstrate verwendet. Das Verfahren zeichnet sich durch einen

## 2.1 Lithografiertechniken zur Strukturierung von Polymeren

---

hohen Durchsatz aus und ist ideal, um industriell Oberflächen im Mikrometermaßstab zu strukturieren. Die Strukturierung im 100 nm-Bereich ist allerdings durch limitierende Faktoren nicht möglich bzw. schwer zugänglich. Der am stärksten limitierende Faktor ist die wellenlängenabhängige Beugung der Strahlung am Maskenmaterial. Der minimale Abstand der Strukturen, der proportional zu  $\lambda$  ist, ist daher durch die Beugung begrenzt.<sup>11</sup> Um Strukturen kleiner 100 nm und im Nanometerbereich zu schreiben, müssen Strahlquellen mit einer geringeren Wellenlänge, beispielsweise im UV-Bereich ( $\lambda < 200$  nm) bzw. extremen UV-Bereich bis hin zur Röntgenstrahlung ( $\lambda \approx 1$  nm) eingesetzt werden. Derzeit für die Industrie am vielversprechendsten ist die EUV Lithografie, die mit einer Wellenlänge von 14 nm – 11 nm arbeitet und somit Strukturen im Größenbereich von 45 nm schreiben kann.<sup>11</sup> Durch die Verwendung solcher geringen Wellenlängen werden die Anforderungen an die Technologie der optische Bauelemente erhöht. Kurzwellige Strahlung unterliegt einer höheren Absorption in den optischen Materialien, so dass von transmittierenden Materialien auf reflektierende Materialien (z. B. dielektrische Spiegel) umgestellt werden muss. Aufgrund der hohen Leistungsdichten kann es zu Beschädigungen in den Bauelementen kommen. Diese Beschädigungen führen zu verstärkter Absorption der Strahlung, Verringerung der Lebensdauer der optischen Elemente und zu Abbildungsfehlern. Maskenmaterial und Fotolack müssen also an die hohen Leistungsdichten angepasst werden. Speziell der Fotolack ist hohen Beanspruchungen ausgesetzt. Durch die hohen Leistungsdichten kann es verstärkt zu Wärmetransport in die Umgebung kommen. Dieser Effekt führt wiederum zu einer Strukturverbreiterung.

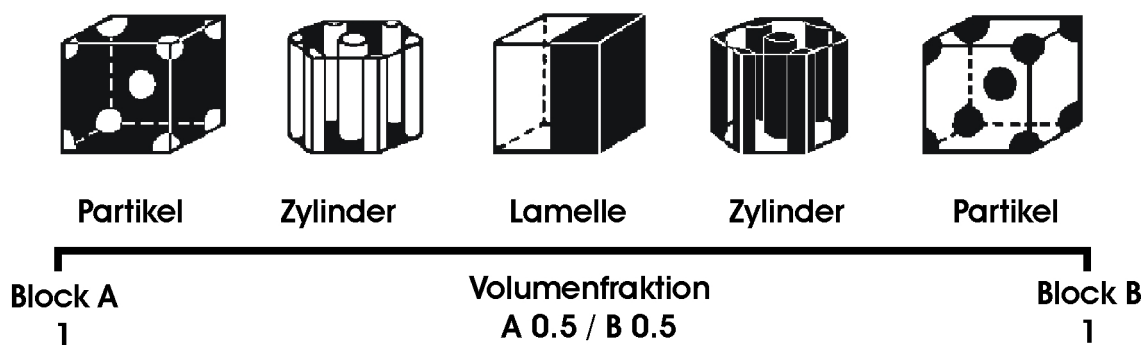
### Elektronenstrahlithografie (EBL)

Seriell schreibende Verfahren, wie die EBL arbeiten ohne Masken und Spiegeltechnologien. Die Struktur wird mit einem Elektronenstrahl (Energie: ca. 20 kV) in die Polymerschicht geschrieben (Abbildung 2.1b). Durch den fokussierten Elektronenstrahl können Strukturgrößen bis ca. 30 nm erreicht werden. Die Auflösung wird bei diesen Verfahren hauptsächlich durch Streuprozesse der Teilchen im Material bestimmt. Die energiereichen Teilchen bewirken im Polymermaterial verschiedene Anregungsprozesse. Zum einen können pro eingestrahltm Teilchen mehrere Bindungen aufgebrochen werden, zum anderen kommt es aber auch zur Erzeugung von Sekundärelektronen und zur Emission von Röntgenstrahlung. Sekundärelektronen und Röntgenstrahlen können weitere Bindungen im Material aufbrechen. Diese Prozesse innerhalb des Polymers vergrößern den Wechselwirkungsbereich der eingestrahltm Elektronen. Zum Rand des Anregungsvolumens hin entstehen Konzentrationsgradienten der aufgebrochenen Bindungen, dadurch werden die Strukturkanten unscharf abgebildet. Zusätzlich erhalten vor allem kleinere oder isolierte Strukturen eine zu geringe Elektronendosis und bei der selektiven Entfernung des behandelten Polymers können diese dann vollständig verloren gehen. Der beschriebene Effekt wird im Allgemeinen als Proximity-Effekt bezeichnet und kann durch Variation der Beschleunigungsspannung verringert werden. Beim Schreiben von Strukturen mit unterschiedlichen Dicken muss dann zunächst eine näherungsweise Berechnung der verschiedenen Elektronendosen durchgeführt werden.<sup>11,13</sup> Durch den seriellen Charakter der direkten

Schreibverfahren – die Strukturen werden nacheinander in die Polymerschicht geschrieben – verschleißt sich die EBL einer großtechnischen Anwendung. Die hohen Kosten und der hohe Zeitaufwand machen das Verfahren für die industrielle Strukturierung von Oberflächen mit hohem Durchsatz unrentabel. In der Industrie hat die EBL dennoch einen wichtigen Platz gefunden. So werden durch das Verfahren projektionsfähige Masken für die Photolithografie hergestellt, wobei hier mehr Wert auf hohe Präzision, als auf hohen Durchsatz gelegt wird.

### 2.1.2. Diblockcopolymerlithografie (DBL)

Die DBL ist ein relativ junges Verfahren, dem ebenfalls Potential zur großflächigen Strukturierung von Oberflächen zugesprochen wird.<sup>2</sup> Basierend auf der Selbstordnung von Polymerblöcken gehört dieses Verfahren zur Gruppe der Bottom-up-Verfahren. Die Bausteine der Blockcopolymer sind Polymerketten, die aus zwei verschiedenen Typen von Monomeren gebildet werden. Durch die kovalente Bindung der Polymerblöcke kommt es, anders als bei einfachen Polymermischungen, nicht zur makroskopischen Entmischung der Komponenten, sondern zu einer Mikrophasenseparation.



**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung der Mikrophasenstruktur von einem Diblockcopolymer. Die Blöcke A und B entmischen sich aufgrund ihrer kovalenten Bindung im mesoskopischen Bereich, Abbildung reproduziert aus Frank u.a., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:525, 1990.

Abhängig von verschiedenen Parametern wie beispielsweise den Volumenbrüchen der beteiligten Komponenten (Block A und Block B) oder dem Grad der Unverträglichkeit der Blöcke – angegeben durch den sogenannten Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter  $\chi$  – stellt sich eine nanoskopische Ordnung der mikrophasenseparierten Blöcke ein<sup>14</sup> (Abbildung 2.2). Durch selektive Entfernung der Polymerblöcke können dann Strukturen, z. B. geordnete nanoporöse Filme,<sup>15,16</sup> erzeugt werden. Um das Verfahren großflächig anzuwenden, wird ein dünner Film eines Diblockcopolymer auf ein Substrat gebracht. Nach der Mikrophasenseparation werden die gewünschten Blöcke selektiv entfernt. Der verbleibende Teil des Polymers bildet eine Maske, mit der die Struktur durch Ätzprozesse auf das unterliegende Substrat überführt werden kann. So können Strukturen  $< 45$  nm erzeugt werden, die auf anorganische Substrate wie Silizium, Siliziumnitrit oder Aluminium übertragen werden können.<sup>17,18</sup> Ein Nachteil der DBL für die industrielle Anwendung ist die Bereitstellung der teuren Blockcopolymer. Auch so-

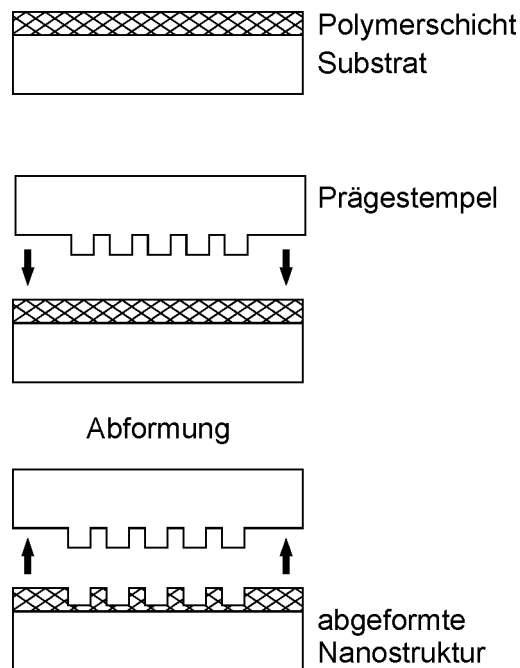
## 2.1 Lithografiertechniken zur Strukturierung von Polymeren

---

genannte Hochleistungspolymere, die sich durch besondere mechanische, elektrische, optische oder auch biokompatible Eigenschaften auszeichnen, sind als Diblockcopolymere für industrielle Anwendungen kaum oder nur schwer zu realisieren.

### 2.1.3. Nanoimprintlithografie (NIL)

Prägende Verfahren sind dagegen in der Lage, fast alle gängigen Polymere zu strukturieren. Die Strukturierung erfolgt über Stempel oder Formen, sogenannte Master, die unter anderen durch strahlungslithografische Prozesse strukturiert wurden. Das Heißprägen von Werkstücken ist in der industriellen Mikrotechnik eine kostengünstige und altbewährte Technik. Prägeformen lassen sich für mehrere Zyklen verwenden und die hergestellten Werkstücke bilden eine exakte Replika der verwendeten Prägeform.



**Abbildung 2.3.:** Schemabild der Strukturierung durch NIL. Das Polymer wird über seine Erweichungstemperatur  $T_M$  bzw. Glasübergangstemperatur  $T_G$  erhitzt. Der Stempel wird auf die Polymerschicht gepresst und die Struktur wird übertragen. Nach der Abformung verbleibende Polymerreste in der Struktur werden durch Ätzprozesse (z. B. Plasmaätzen) entfernt

Die Methode lässt sich durch die NIL einfach auf die Nanostrukturierung von Polymeren überführen (Abbildung 2.3). Mit der von Chou und Mitarbeitern eingeführten NIL lassen sich Strukturgrößen von 25 nm – 5 nm und mit Aspektverhältnissen von 6 – 10 erzeugen.<sup>12,19</sup> Diese Strukturbreiten rangieren weit unter der Auflösungsgrenze von optischen Lithografiemethoden. Die zu erreichende Strukturgröße ist praktisch nur durch die erzeugbaren Strukturgrößen im Stempel begrenzt. Abhängig von der Herstellungsmethode (z. B. EBL), liegen diese derzeit bei 5 nm – 10 nm. Polymere, die vorzugsweise in der NIL verwendet werden, besitzen eine geringe Wärmeausdehnung und zeichnen sich zusätzlich durch eine geringe Haftung zum Stempelmateriale aus. Geeignete Polymere sind aufgrund ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften,

aber auch durch ihre geringen Kosten PMMA und Polystyrol (PS).<sup>20,21</sup> Das zu strukturierende Polymer wird über die Erweichungstemperatur  $T_M$  bzw. die Glasübergangstemperatur  $T_G$  erhitzt und mit dem Stempel in Kontakt gebracht. Die Struktur des Stempels wird mit hohem Druck, typischerweise bis zu 20 bar, spiegelbildlich auf das Polymer übertragen. Nachdem das Polymer wieder abgekühlt wurde, wird der Stempel abgezogen. In der Struktur verbleibende Polymerreste können durch anschließende Ätzprozesse (z. B. Plasmaätzen) entfernt werden.

Der zeitliche Aufwand dieser Strukturierungsmethode liegt im Allgemeinen unter einer Sekunde, so können in kurzer Zeit strukturierte Flächen von einigen Quadratzentimetern hergestellt werden. Die industrielle Anwendung der NIL stellt jedoch hohe Anforderungen an die mechanische und thermische Stabilität der Prägestempel. Das Stempelmaterial muss temperatur- und druckbeständig sein, um die Nanostruktur defektfrei auf das Polymer zu überführen. Das Verfahren der UV-Nanoimprintlithografie umgeht die hohen mechanischen und thermischen Beanspruchungen. Vernetzbare Monomere oder Präpolymere werden im flüssigen Zustand durch den Stempel in die gewünschte Form gepresst und anschließend einer UV-Strahlung ausgesetzt. Die hochmolekularen Flüssigkeiten polymerisieren bzw. vernetzen miteinander und erhärten. Die Oberflächentopografie der vernetzten Polymerschicht adaptiert dabei die Stempelstruktur.<sup>22</sup> Um die Stempel zerstörungsfrei vom strukturierten Polymer trennen zu können, dürfen die Prägeformen keine hinterschnittenen Kanten aufweisen. Dadurch ist das NIL-Verfahren auf einfache drei-dimensionale Formen, wie Stäbe oder Stege beschränkt. Limitierungen treten auch bei dem erreichbaren Aspektverhältnis der Strukturen auf. Vor allem Strukturen  $< 100$  nm erfordern Prägeformen oder Stempel, deren Struktur mechanisch stabil ist, um diese dann ohne Zerstörung der Stempel und der Strukturen abzuziehen.

## 2.2. Strukturierung von Polymeren durch anorganische poröse Template

Eine Möglichkeit, diese Limitierungen durch die mechanische Belastung zu umgehen, ist die Verwendung von Templatsystemen als Stempelmaterialien. Dabei werden die Nanostrukturen nicht unter hohem Druck in das Polymer gepresst, sondern das flüssige Polymer gelangt durch Kapillarkräfte und Benetzungsphänomene in die Strukturen der Templatsysteme und formt diese dadurch ab. Voraussetzung ist, dass die Strukturen für das Polymer frei zugänglich sind. Zusätzlich bedarf es auch bei den verwendeten Templatsystemen einfacher Strukturen ohne hinterschnittene Kanten, damit das verwendete Templat wieder vom Polymer getrennt werden kann. Eine einfache Geometrie zeigen z. B. poröse Template mit zylindrischen und senkrecht zur Templatoberfläche verlaufenden Porenstrukturen. Solche Templatsysteme sind aus organischen und auch anorganischen Materialien kommerziell erhältlich und werden in der wissenschaftlichen Forschung schon seit längeren zur Herstellung von ein-dimensionalen Nanostrukturen verwendet. So nutzten beispielsweise Martin und Mitarbeiter sowohl anorganische als auch organische Templatsysteme zur Synthese von Polymerstäben oder -röhrchen.<sup>23,24</sup> Letztere eignen sich je-

## 2.2 Strukturierung von Polymeren durch anorganische poröse Template

doch nur bedingt für die wirtschaftliche Herstellung von Polymer-Mikro- und Nanostabarrays. Die Templatsysteme sind, vor allem in Verbindung mit der Strukturierung von Polymeren mit hohen Erweichungs- bzw. Glasübergangstemperaturen, hohen thermischen Beanspruchungen ausgesetzt und können durch Erweichung und thermischer Zersetzung zerstört werden.

### 2.2.1. Anorganische poröse Template

Mit makroporösem Silizium und porösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  existieren dagegen zwei anorganische Templatsysteme, die Temperaturen bis  $1400^\circ\text{C}$  (makroporöses Silizium) und bis  $600^\circ\text{C}$  (poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) widerstehen können. Die Templatsysteme besitzen Porendurchmesser  $D_p$  vom Mikrometerbereich bis zu 20 nm und das Aspektverhältnis der Poren (Porenlänge  $L_p$  / Porendurchmesser  $D_p$ ) kann bis zu 400 (makroporöses Silizium) bzw. bis 5000 (poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) variiert werden. Beide Templatsysteme weisen Poren auf, die senkrecht zur Oberfläche und parallel zueinander ausgerichtet und untereinander nicht verbunden sind. Parameter wie Durchmesser, Aspekverhältnis und Ausrichtung der Poren zueinander können zu einem hohen Grad maßgeschneidert werden. Dabei zeichnen sich sowohl poröses Silizium als auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch eine enge Porendurchmesser- und Porenlängenverteilung aus. Abbildung 2.4 zeigt eine Übersicht über die derzeit erreichbaren Durchmesser und Gitterkonstanten  $D_{int}$  (Abstände der Poren gemessen von deren Mittelpunkt). Während mit porösem Silizium  $D_p$  und  $D_{int}$  mit Größenordnungen im Mikrometerbereich und Sub-Mikrometerbereich zugänglich sind, werden mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturen Größenordnungen von einigen 100 nm bis zu 20 nm abgedeckt.

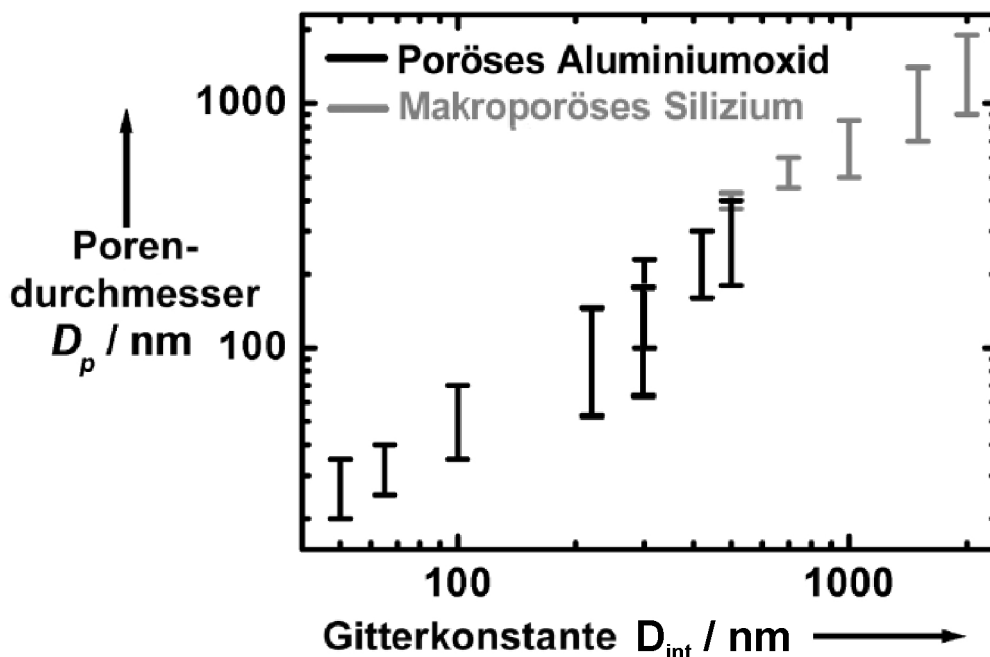
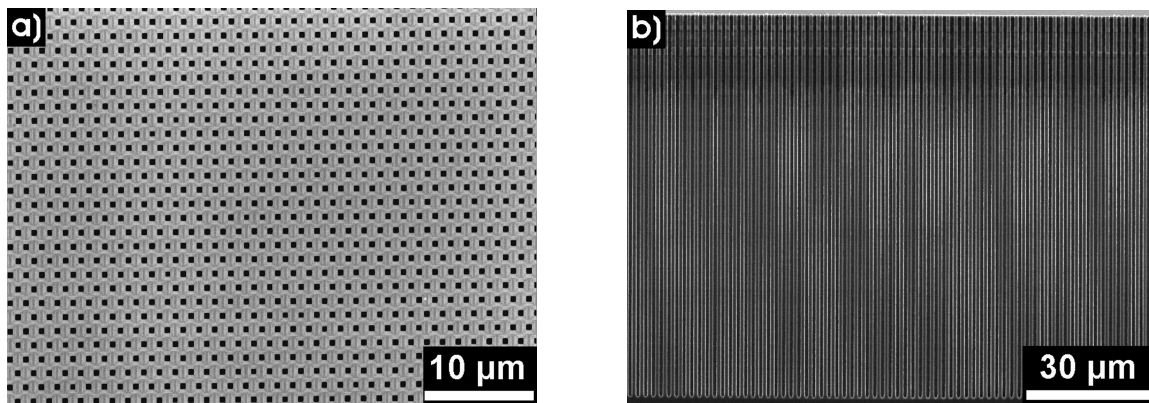


Abbildung 2.4.: Übersicht über die derzeit realisierbaren Gitterkonstanten und Porendurchmesser von makroporösem Silizium und porösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Herstellung von porösem Silizium erfolgt über eine photolithographische Vorstrukturierung eines  $n$ -dotierten Silizium-Wafers (Orientierung: (100)) und einen photoelektrochemischen Ätzprozess, um die Poren zu bilden. Durch die Vorstrukturierung werden Ätzgruben im Silizium erzeugt. Gleichzeitig werden dabei die (quadratische oder hexagonale) Anordnung der Poren und  $D_{int}$  festgelegt. Die Ätzgruben wirken im folgenden photoelektrochemischen Anodisationsprozess als Keime für die Poren, die in Form von senkrechten Kanälen in das Silizium wachsen. Dabei ist  $D_P$  direkt proportional zur anliegenden Stromdichte.<sup>25</sup> Abbildung 2.5a zeigt die Oberfläche eines porösen Silizium-Templates aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Aufgrund des monokristallinen Charakters des makroporösen Siliziums liegen Dispersitäten bei  $D_P$ ,  $L_P$  und  $D_{int}$  unter 1 %.



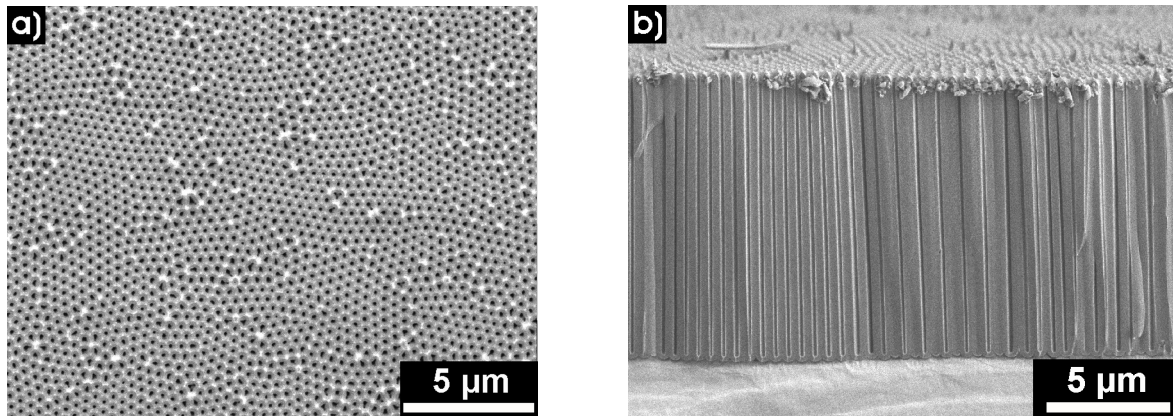
**Abbildung 2.5.:** REM-Aufnahmen von makroporösen Silizium-Templaten mit hexagonal angeordneten Poren. a) Draufsicht und b) Seitenansicht der Poren (Aufnahme von Dr. Andreas Langner)

Poröse  $Al_2O_3$ -Template sind über eine elektrochemische Oxidationsreaktion zugänglich. Dieses Verfahren ist schon seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Eine Aluminiumoberfläche wird dabei mit einer mehreren 100 µm dicken Oxidschicht überzogen. Wird ein Elektrolyt verwendet, der die Oxidschicht während der Anodisation langsam auflöst, bilden sich Poren im Oxid. Durch diese Poren wird der Elektrolyt an die Grenzfläche Aluminiumoxid/Aluminium geführt, wo die Reaktion fortgeführt wird. So ist es möglich solche dicken Schichten aus  $Al_2O_3$  herzustellen.<sup>26,27</sup> Die Poren entstehen durch lokale Erhöhung der Stromdichten. Durch topografische Ungleichmässigkeiten auf der Aluminiumoberfläche kommt es stellenweise zur Fokussierung der Stromdichten und zu lokaler Erwärmung. Dadurch wird die Oxidschicht an diesen Stellen schneller aufgelöst. Die topografischen Unebenheiten sind auf der Aluminiumoberfläche statistisch verteilt, somit sind auch die entstehenden Poren ungeordnet. Mit zunehmender Porentiefe richten sich die Poren jedoch aufgrund von Selbstorganisationsprozessen hexagonal zueinander aus. 1995 nutzten Masuda und Mitarbeitern diesen Effekt, um geordnete poröse  $Al_2O_3$ -Template herzustellen.<sup>28</sup> In einen Zweistufenprozess wurde zunächst eine Oxidschicht mit ungeordneten Poren erzeugt. Aufgrund des Selbstordnungsprozesses ordneten sich die Poren an der Grenzfläche Aluminiumoxid/Aluminium hexagonal aus. Diese erste Oxidschicht wurde anschließend nasschemisch entfernt und im Aluminium blieben die Abdrücke der hexagonal angeordneten Poren zurück. Die geordneten Abdrücke wirkten im zweiten Anodisationsschritt als Keime für die Porenbildung, so dass den Poren die energetisch günstigste



## 2.2 Strukturierung von Polymeren durch anorganische poröse Template

Anordnung vorgegeben war. Parameter wie  $D_{int}$  und  $D_P$  sind abhängig vom verwendeten Elektrolyten, dessen Konzentration und der angelegten elektrischen Spannung. Durch chemisches Aufweiten kann  $D_P$  nachträglich kontrolliert vergrößert werden. Zusätzlich spielen auch die Temperatur im Elektrolyten und die Rührgeschwindigkeit bei der Porenbildung eine wichtige Rolle. Nach Stand der Technik sind die gängigsten Elektrolyten in Verbindung mit der von Masuda eingeführten "milden" Anodisation Schwefelsäure,<sup>29,30</sup> Oxalsäure<sup>28</sup> und Phosphorsäure.<sup>31</sup> Abbildung 2.6 zeigt eine poröse  $Al_2O_3$ -Struktur ( $D_P = 180$  nm,  $D_{int} = 500$  nm), wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden.



**Abbildung 2.6.:** REM-Aufnahmen von nanoporösen  $Al_2O_3$ -Template mit hexagonal angeordneten Poren. a) Draufsicht und b) Seitenansicht der Poren (Aufnahme von Kornelia Sklarek)

Aufgrund der Selbstordnungsprozesse der Poren im  $Al_2O_3$  entstehen Domänen in denen die Poren hexagonal zueinander ausgerichtet sind. Diese Porendomänen besitzen Dimensionen im Mikrometerbereich und sind in der Abbildung 2.6a zu sehen. Am Rand der einzelnen Domänen kommt es vermehrt zu Defekten in der hexagonalen Anordnung der Poren. Deshalb belaufen sich die Dispersitäten der Porenverteilung auf ca. 8 %. Durch lithographische Methoden kann die Struktur der Porenanordnung in Monodomänen vorgegeben werden und es können Dispersitäten von ca. 2 % erreicht werden.<sup>32</sup>

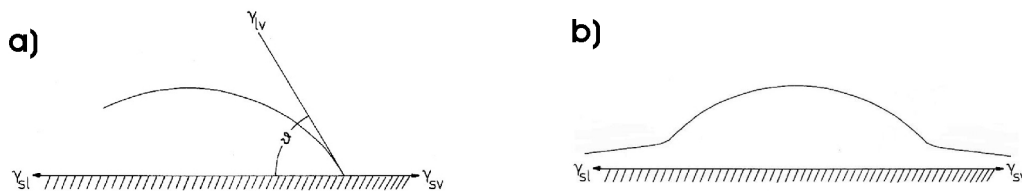
Im Jahr 2006 wurde durch Lee und Koautoren die so genannte "harte" Anodisation<sup>33</sup> von Aluminium eingeführt. Bei diesen Prozess werden im Vergleich zur "milden" Anodisation von Masuda sehr hohe Stromdichten eingesetzt. Dadurch kommt es zu, um einen Faktor 30 höheren Wachstumsraten, was den Prozess auch für die Industrie interessant machen könnte. Die höheren Stromdichten haben ebenfalls Einfluß auf Parameter wie Gitterkonstanten, Porendurchmesser und Porosität, so dass die Verbindung von "milder" und "harter" Anodisation maßgeschneiderte Porenstrukturen zugänglich macht. So können beispielsweise Porenstrukturen mit modulierten Porendurchmessern und Gitterabständen hergestellt werden.<sup>34</sup>

### 2.2.2. Mikro- und Nanostäbe durch Abformung der Templatporen

Die Verwendung von porösem Silizium und porösem  $Al_2O_3$  als formgebende Materialien wurde in der Literatur in den letzten Jahren ausführlich beschrieben und diskutiert. Als erster

zeigten Martin u. a. unter Verwendung von nanoporösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Herstellung von Polymer-Nanoröhrchen in den Poren.<sup>24</sup> Die porösen Template wurden in eine monomerhaltige Lösung getaucht, die anschließend polymerisiert wurde. Durch gezielten Abbruch der Polymerisation konnte die Wandstärke der erhaltenen Polymer-Nanoröhrchen definiert eingestellt werden. So konnten auch massive Polymer-Nanostäbe hergestellt werden.<sup>35</sup> Neben der Strukturierung von Polymeren wurde auch erfolgreich die Strukturierung von anorganischen Materialien gezeigt. So konnten Metall-Nanoröhrchen durch elektrochemische Abscheidung<sup>36,37</sup> oder auch stromlose Abscheidung hergestellt werden. Nanoröhrchen aus Halbleitermaterialien oder Metalloxiden sind über Sol-Gel-Verfahren zugänglich.<sup>38,39</sup>

Eine weitere Methode zu Herstellung von Polymer-Nanoröhrchen bzw. -stäben unter Verwendung von anorganischen Templatsystemen wurde von Steinhart<sup>40</sup> eingeführt. Eine wesentliche Voraussetzung dabei ist die Spreitung eines flüssigen Polymers auf der Porenwand. Von Spreitung spricht man bei vollständiger Benetzung eines festen und ebenen Substrates durch eine Flüssigkeit (Abbildung 2.7a).



**Abbildung 2.7.:** a) Partielle Benetzung und b) vollständige Benetzung von Flüssigkeiten auf ebenen Oberflächen.

Der Spreitungsparameter  $S$  beschreibt diesen Zusammenhang in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie der Flüssigkeit  $\gamma_{s,l}$ , der Oberflächenenergie des Substrates  $\gamma_{s,v}$  und der ausgebildeten Grenzflächenenergie  $\gamma_{l,v}$  zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit.

$$S = \gamma_{s,v} - (\gamma_{s,l} + \gamma_{l,v}) \quad (2.1)$$

Nimmt  $S$  einen negativen Wert an, kommt es zur partiellen Benetzung der Oberfläche. Zwischen dem benetzenden Tropfen und der Oberfläche bildet sich ein Kontaktwinkel  $\vartheta$  aus (Abbildung 2.7b). Erreicht dieser Winkel einen Wert  $\vartheta > 90^\circ$  spricht man von Nichtbenetzung. Die Beziehung der Grenz- bzw. Oberflächenenergien und dem Kontaktwinkel wird durch die Young-Gleichung (2.2) beschrieben.

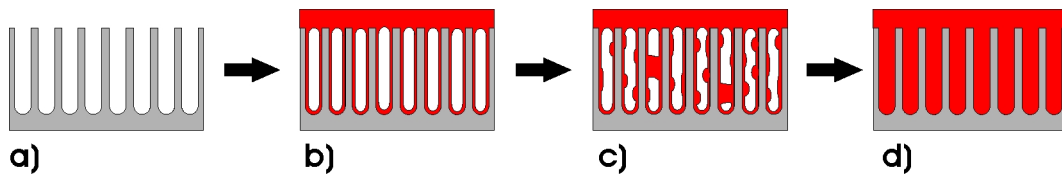
$$\gamma_{s,v} = \gamma_{s,l} + \gamma_{l,v} \cos \vartheta \quad (2.2)$$

In Verbindung mit der Adhäsionsarbeit  $W_{Ad} = \gamma_{s,v} + \gamma_{l,v} - \gamma_{s,l}$  nach Dupré ergibt sich die Young-Dupré-Gleichung.

$$W_{Ad} = \gamma_{l,v}(1 + \cos \vartheta) \quad (2.3)$$

## 2.2 Strukturierung von Polymeren durch anorganische poröse Template

Wird  $S$  positiv, so ist die Young-Gleichung (2.2) nicht mehr erfüllt und es kommt spontan zur vollständigen Benetzung der Oberfläche. Der Kontaktwinkel  $\vartheta$  wird dabei 0 und die Adhäsionsarbeit  $W_{Ad}$  (2.3) wird gleich der Kohäsionsarbeit  $W_K = 2\gamma_{l,v}$ . Folglich muss bei Spreitung die Adhäsion der Flüssigkeit zur Oberfläche größer sein als die Kohäsion in der Flüssigkeit. Dies ist bei der Verwendung von oxidischen Templaten als Substrat gegeben. Oxidische Oberflächen besitzen im Vergleich zu Polymermaterialien sehr hohe Oberflächenenergien,<sup>41</sup> sodass Polymere bereitwillig auf diesen spreiten. Bei der Spreitung der flüssigen Polymere kommt es zur Ausbildung so genannter Vorläuferfilme (engl.: *precursor*).<sup>42,43</sup> Solche Filme bilden sich um den benetzenden Tropfen herum aus und können Dicken von mehreren 100 pm bis einigen 10 nm annehmen und sich über mehrere Quadratmeter ausdehnen. Es konnte gezeigt werden, dass solche *precursor*-Filme auch in die Poren poröser Oberflächen dringen.<sup>40</sup> Ein dünner Film des flüssigen Materials, gespeist aus dem benetzenden Tropfen, schiebt sich an den Porenwänden entlang bis eine komplette Beschichtung der Poren vorliegt (Abbildung 2.8b).

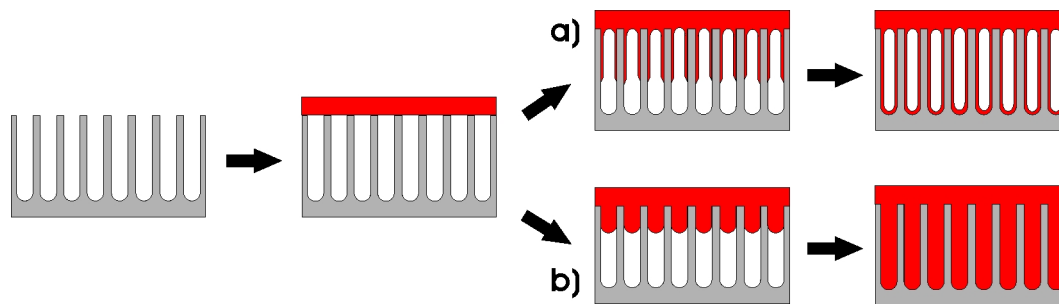


**Abbildung 2.8.:** Benetzung von porösen Templaten durch niedermolekulare Flüssigkeiten. a) Das poröse Template wird mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht. b) Es bilden sich *precursor*-Filme in den Poren aus. c) Durch Unebenheiten in der Porenwand kommt es zu Defekten in den *precursor*-Filmen. *Snap-off* Bereiche treten auf.<sup>44</sup> d) Durch den weiteren Zufluss von Flüssigkeit füllen sich die Poren mit der Flüssigkeit.

Besteht das benetzende Material aus einer niedermolekularen Flüssigkeit, so kann es durch weiter zugeführtes Material zu Defekten im *precursor*-Film kommen. An Unebenheiten in der Porenwand treten dann sogenannte *Snap-offs*<sup>44</sup> auf, durch die sich in Poren kleine Menisken bilden können (Abbildung 2.8c). Bei weiterem Materialzufluss durch das Flüssigkeitsreservoir füllt sich die Pore langsam (Abbildung 2.8d).

Werden dagegen Polymerschmelzen als benetzende Materialien verwendet, entstehen kinetisch stabile Polymerfilme an den Porenwänden (Abbildung 2.9a). Die Polymermaterialien werden im flüssigen Zustand infiltriert, dafür werden sie über die Schmelztemperatur  $T_M$  bzw. bei amorphen Polymeren über die Glasübergangstemperatur  $T_G$  erhitzt und auf das Template aufgebracht. Nach Verfestigung des Polymers, durch Abkühlung, entstehen Arrays von Polymerröhrchen mit Durchmessern, Gitterkonstanten und Aspektverhältnissen vorgegeben durch das verwendete Template.<sup>45</sup> Die Polymerröhrchen sind mit einem Volumenreservoir des Polymers verbunden, das sich auf der Oberfläche des Templates befindet. Experimentell konnte gezeigt werden, dass die Benetzung mittels *precursor*-Filmen nur wenige Sekunden in Anspruch nimmt.<sup>45</sup> Der ebenfalls auftretende Effekt der Kapillarität, durch den das Polymer in die Poren gezogen wird, kann aufgrund der sehr schnellen Ausbildung der *precursor*-Filme vernachlässigt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor dieser Methode ist das viskose Fließen des Polymermaterials und die Zeitskala, in der Moleküle aus ihren Verschlaufungen in dem spreitenden Tropfen

entfernt werden können. So müssen hochviskose Materialien wie Polytetrafluorethylen (Teflon) an die Templatoberfläche angepresst werden, damit die Benetzung durch *precursor*-Filme stattfinden kann.



**Abbildung 2.9.:** Befüllung von porösen Templaten durch Polymere. a) Befüllung durch *precursor*-Filme. Es entstehen kinetisch stabile *precursor*-Filme. Nach der Erhärtung des Polymers bleiben feste Röhren in den Poren zurück. b) Befüllung der Poren durch die Kapillarität der Poren. Wird die Ausbildung von *precursor*-Filmen unterdrückt füllt sich die Pore durch die Kapillarkraft. Es entstehen feste Polymerstäbe.

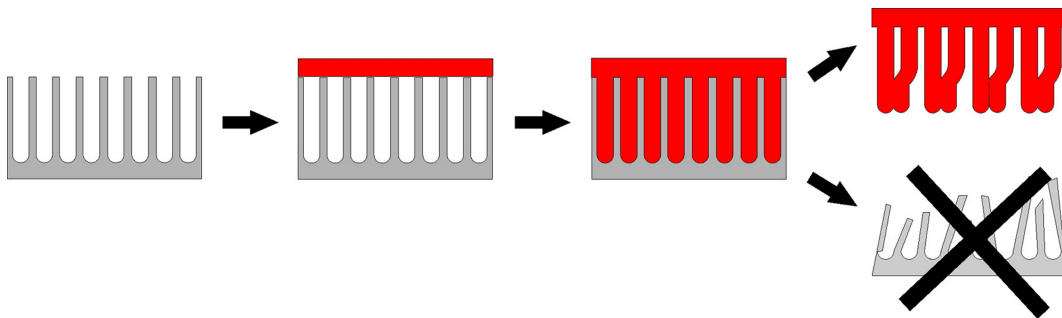
Erhitzt man das amorphe Polymer nur sehr leicht über  $T_G$  oder verwendet man Polymere mit einer hohen molekularen Masse, so wird die Bildung von *precursor*-Filmen durch die hohe Viskosität unterdrückt. Dadurch dominiert der Kapillareffekt und ein Polymerfaden mit vorangehenden Meniskus wird langsam in die Poren gezogen, so dass komplette Polymerstäbe entstehen<sup>46</sup> (Abbildung 2.9b). Dieser Prozess läuft unter erheblich höherem Zeitaufwand ab und kann, abhängig vom Molekulargewicht des verwendeten Polymers, bis zu mehreren Tagen dauern.

Die Herstellung von Polymer-Röhrenarrays oder -Stabarrays durch die Benetzung von porösen Templaten ist mit einer sehr großen Bandbreite von Polymeren durchführbar. Auch flüssige Monomere bzw. Präpolymere, die innerhalb der Poren vernetzt bzw. polymerisiert werden, können auf diese Weise strukturiert werden.<sup>24</sup> Durch Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren, in den durch die Porenwände beschränkten Systemen, ergeben sich neue funktionelle Strukturen mit intrinsischen Morphologien.<sup>47</sup> Das anschließende selektive Entfernen von einzelnen Blöcken erzeugt beispielsweise Strukturen, die wiederum als Template für komplexe drei-dimensionale anorganische Nanopartikel wirken können.<sup>48</sup> Mechanische, optische und elektrische Eigenschaften können durch Parameter wie Durchmesser und Aspektverhältnis der porösen Template maßgeschneidert eingestellt werden. Zusätzlich ist es möglich, die Eigenschaften der Polymerröhren und -stäbe durch Beimischungen wie Additive<sup>49</sup> oder Nanopartikel<sup>50</sup> ebenfalls maßzuschneidern. Um die Polymerröhren für die jeweilige Anwendung aufzuarbeiten, müssen diese zunächst noch aus dem porösen Templat befreit werden. Nach derzeitigen Stand der Technik geschieht das durch die Zerstörung des Templates mit Säuren bzw. Laugen. Dieser Aufbereitungsprozess ist letztlich der Faktor, der die templatbasierende Herstellung der Polymerstäbe für die Industrie unrentabel macht. Die in Abschnitt 2.2.1 beschriebene Herstellung der porösen Template ist kostenintensiv und gerade die Zerstörung dieser Template ist durch die Verwendung von Laugen und Säuren zusätzlich zeitintensiv und sicherheitstechnisch aufwändig. Des Weiteren wirkt sich dieser Aufbereitungsprozess nachteilig auf die Qualität der

### 2.3 Extraktion von Mikrostabarrays – das Lift-off-Verfahren

---

Polymer-Stabarrays aus. Diese kommen während des Vorgangs mit aggressiven Flüssigkeiten in Kontakt. Beim späteren Trocknen unterstützt der auftretende Kapillareffekt zwischen den Stäben deren Zusammenkleben durch Agglomeration. Die Polymer-Stabarrays verlieren so ihre hochgeordnete Struktur (Abbildung 2.10). Die Anordnung der Stäbe muß über aufwändige Verfahren (z. B. überkritisches Trocknen) wieder hergestellt werden, was jedoch nur bei kleineren Aspektverhältnissen möglich ist.<sup>51</sup> Werden Template mit geringeren  $D_{int}$  und kleineren Aspektverhältnissen gewählt, kann die Ordnung weitestgehend erhalten bleiben. Aufgrund der kleineren Gitterkonstante ist die Verschiebung, die die Stäbe erfahren, nur gering und die Ordnung wird nicht zerstört.<sup>52</sup>



**Abbildung 2.10.:** Freisetzung der Polymerstäbe aus den porösen Templates durch Zerstörung der porösen Strukturen mittels Säuren oder Laugen.

Trotzdem verhindert der Verlust der teuren porösen Template und die aufwändige Aufarbeitung der Polymerstrukturen eine Aufskalierung des Verfahrens.

### 2.3. Extraktion von Mikrostabarrays – das Lift-off-Verfahren

Um die Strukturierung von Polymeren, durch Abformung von porösen Templates, für die Industrie interessant zu machen, muss deshalb eine zerstörungsfreie Möglichkeit gefunden werden, um die porösen Template zu recyceln. Dadurch können diese für weitere Abformprozesse wiederverwendet werden und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kann verbessert werden. Eine in früheren eigenen Arbeiten vorgestellte Möglichkeit ist das Herausziehen der Strukturen aus makroporösem Silizium-Templates durch das Lift-off Verfahren.<sup>53</sup> Die verwendeten Silizium-Templates wurden beim Herausziehen der Polymer-Mikrostäbe nicht zerstört und konnten somit wiederverwendet werden. Kleinere Verunreinigungen, z. B. Polymerreste, die auf der Templateoberfläche verblieben sind, konnten durch geeignete Lösungsmittel beseitigt werden. Neben der Wiederverwendbarkeit der Silizium-Templates ist ein weiterer Vorteil der Methode, dass die Polymerstrukturen nicht mit einer aggressiven Flüssigkeit in Berührung kommen. Dadurch entfällt die aufwändige Aufarbeitung der Strukturen.

Die Verwendung von oxidischen Templates zur Bildung von Nano- und Mikrostrukturen beruht auf einer sehr starken Adhäsion. In Abschnitt 2.2.2 wurde dargestellt, dass die Adhäsion des Polymermaterials zu den Porenwänden gleich der Kohäsion im Polymer ist,  $W_{Ad} = W_K$ . Folglich

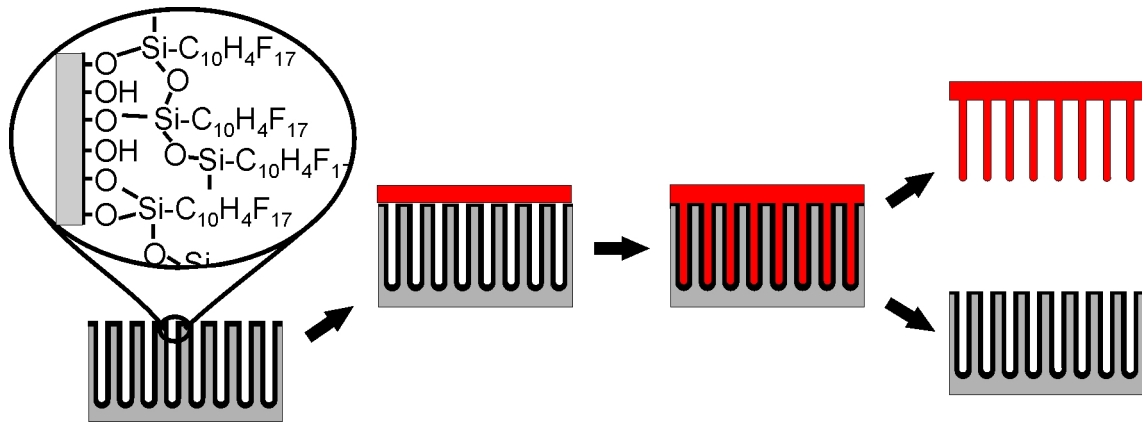
konnten die Polymerstrukturen nur bis zu einem sehr geringen Aspektverhältnis aus den Poren gezogen werden.<sup>53,54</sup> Wird das Aspektverhältnis erhöht, kommt es wegen der starken Adhäsion zum Verstrecken und zum Abreißen der Polymerstrukturen.

### 2.3.1. Oberflächenmodifikation der porösen Template

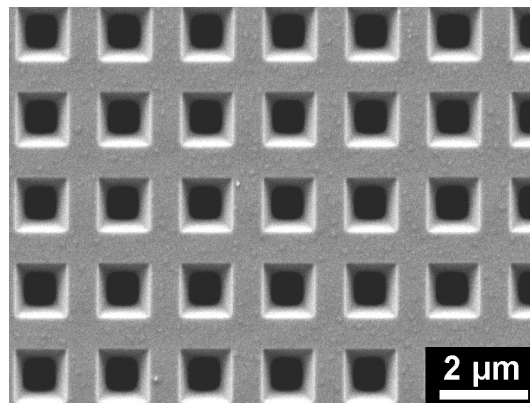
Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Verringerung der Oberflächenenergie der Porenwand. Dadurch wird die Adhäsion der Polymere zur Porenwand verringert und es wird möglich, Polymerstäbe mit höheren Aspektverhältnissen aus den porösen Templaten zu ziehen. In den vorangegangenen eigenen Arbeiten wurden Organosilane zur Funktionalisierung von porösen Silizium-Templaten eingesetzt.<sup>53</sup> Solche Organosilane sind Siliziumverbindungen, die über ein bis drei hydrolysierbare Gruppen (z. B. Alkoxygruppen oder Halogene) verfügen und einen organischen Rest besitzen, dessen Polarität einstellbar ist. Durch Hydrolysereaktionen werden die Liganden des nukleophil angreifbaren Siliziumatoms gegen Hydroxidionen substituiert und durch anschließende Kondensationsreaktionen über ein Sauerstoffatom an die Silizium-Oberfläche des porösen Templates gebunden. Abhängig von der Struktur des Silans, der Reaktionstemperatur und der Höhe des Wassergehaltes während der Reaktion, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Homokondensation und Heterokondensation ein.<sup>55</sup> Eine wesentliche Rolle spielt dabei das auf der Silizium-Oberfläche physisorbierte Wasser. Für die Hydrolysereaktionen ist die Anwesenheit von Wassermolekülen notwendig. Ist der Anteil an Wasser auf der Oberfläche zu hoch, kommen die Silanmoleküle nicht mit den, auf der Silizium-Oberfläche gebundenen, Hydroxidgruppen in Kontakt und das Gleichgewicht zwischen Homo- und Heterokondensation wird in Richtung der ersteren Kondensationsreaktion verschoben. Dadurch entstehen dicke Multischichten von polymerisierten Silanmolekülen auf dem Substrat.<sup>56</sup> Für die Funktion als adhäsionsvermindernde Schicht wurde die Polarität des organischen Restes des Silans durch fluorterminierte Kohlenwasserstoffe herabgesetzt. Arbeiten von Chen und Koautoren haben gezeigt, dass es möglich ist, poröses Silizium mit einer Multischicht 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilan zu überziehen.<sup>57</sup> Anschließend in den Poren synthetisierte Siliziumdioxid-Mikrostäbe mit einer Länge von bis zu 40  $\mu\text{m}$  konnten ohne weiteres aus den porösen Silizium-Templaten herausgezogen werden. Die verwendeten Silizium-Template blieben intakt und konnten zur Herstellung weiterer Siliziumdioxid-Mikrostäbe wiederverwendet werden.

Solche modifizierten Silizium-Template konnten in eigenen Arbeiten auch erfolgreich mit verschiedenen Modellpolymeren befüllt werden.<sup>53</sup> Abbildung 2.11 zeigt schematisch die Befüllung der modifizierten Silizium-Template mit einem Polymer und den anschließenden Lift-off der entstandenen Polymer-Mikrostäbe. Aufgrund des Porendurchmessers im Mikrometerbereich ist der Einfluß der Schichtdicke der Silanmodifizierung auf den Porendurchmesser zu vernachlässigen. In Abbildung 2.12 ist beispielhaft ein modifiziertes Silizium-Template ( $D_P = 1 \mu\text{m}$ ) dargestellt, welches für die Herstellung von Polymer-Mikrostabarrays verwendet werden kann.





**Abbildung 2.11.:** Herausziehen der Polymer-Stabarrays aus oberflächenmodifizierten Templaten. Die Oberfläche der Porenwände wird mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilan beschichtet. Die Beschichtung verringert die Oberflächenenergie der porösen Template und somit die Adhäsion des Polymeres zu den Porenwänden. Dadurch lassen sich die Polymerstrukturen leichter aus den Poren herausziehen.



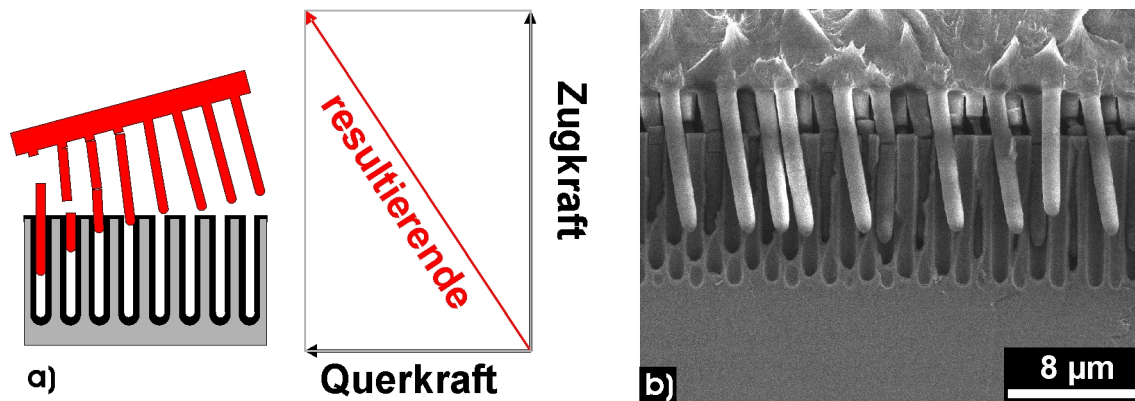
**Abbildung 2.12.:** REM-Aufnahme eines makroporösen Silizium-Templates ( $D_P = 1 \mu\text{m}$ ,  $L_P = 10 \mu\text{m}$ ,  $D_{int} = 2 \mu\text{m}$ ) nach der Oberflächenmodifizierung.

Allerdings finden, durch die Veränderung der Polarität der Templatoberfläche, Benetzungphänomene, wie die Ausbildung von *precursor*-Filmen und der Kapillareffekt nicht mehr spontan statt. Es bilden sich somit keine Polymerröhrchen mehr in den Poren. Stattdessen muß eine äußere Kraft aufgebracht werden, um die Poren mit einem Polymer zu befüllen. Bei zähflüssigen Polymerschmelzen kann dies durch einen leichten Druck erreicht werden.

### 2.3.2. Lift-off-Verfahren

Das in früheren eigenen Arbeiten entwickelte Lift-off-Verfahren beschreibt das Herausziehen der Polymerstäbe aus dem porösen Silizium-Templat, wobei die Einleitung der Zugkraft einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Polymer-Mikrostabarrays besitzt. Bei vergangenen Versuchen wurde zum Herausziehen der Polymer-Mikrostäbe aus den Poren eine Zugprüfmaschine verwendet. Der Vorteil dieser Maschine ist die Krafteinleitung während des Lift-offs.

Durch den Aufbau der Zugprüfmaschine kann gewährleistet werden, dass die Kraft homogen auf der Templatoberfläche verteilt und parallel zu der Stablängsachse in die Proben geleitet wird. Durch diese Konfiguration kann das Einwirken von Kräften senkrecht zur Stablängsachse weitestgehend ausgeschlossen werden. Trotz der zur Stablängsachse parallelen Krafteinleitung ist das Auftreten von Biegemomenten in den Polymerstäben während des Lift-offs nicht auszuschließen.



**Abbildung 2.13.:** Biegemomente und Querkräfte beim Herausziehen der Polymerstäbe aus porösen Silizium-Templaten. a) Beginnt die Extraktion der Polymerstäbe am Rand der Probe, so treten Querkräfte senkrecht zur Stablängsachse auf. Diese Querkräfte nehmen während der Extraktion zu. b) Polystyrol-Mikrostäbe während der Extraktion aus makroporösem Silizium. Die hinteren Stäbe sind aufgrund von Querkräften abgebrochen.

Dadurch, dass die Trennung der Polymer-Stabarrays vom porösen Templat lokal am Rand der Probe beginnt, ist die Krafteinleitung an diesen Stellen inhomogen und es kommt zu Biegemomenten im Polymermaterial. Im weiteren Verlauf des Lift-offs nehmen diese zu und die resultierenden Querkräfte wirken auf die Polymerstäbe. Es kommt zur Verstreckung und zum Bruch der Stäbe. Abbildung 2.13a zeigt schematisch die Wirkung der Querkräfte. In Abbildung 2.13b sind PS-Mikrostäbe zu sehen, die noch in den Poren des porösen Siliziums stecken. Es ist zu erkennen, dass die hinteren Stäbe aufgrund der Querkräfte an den Porenöffnungen abgebrochen sind. Eine dickere Polymerschicht auf dem porösen Templat, die sich auf den Stäben befindet, kann den Biegemomenten entgegenwirken und die resultierenden Querkräfte verringern. Dennoch sind diese Biegemomente ein wesentlicher Faktor, der die erreichbaren Aspektverhältnisse begrenzt.

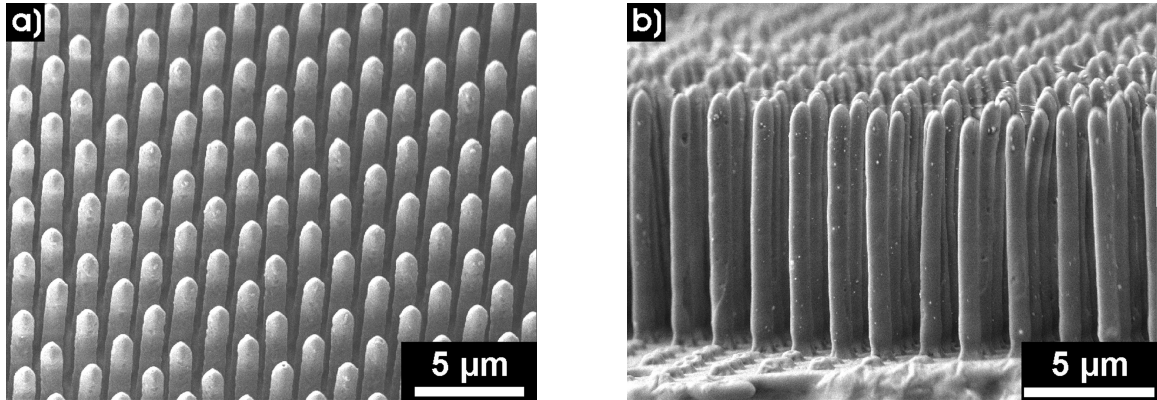
Mit der Methode des Herausziehens von Polymer-Mikrostäben aus oberflächenmodifizierten Silizium-Templaten konnten bisher eine Vielzahl von verschiedenen Polymeren im Mikrometerbereich strukturiert werden.<sup>53</sup> Mit PS konnten beispielsweise PS-Mikrostabarrays mit einem Stabdurchmesser  $D_S$  von  $1\ \mu\text{m}$  und einer Stablänge  $L_S$  von  $2\ \mu\text{m}$  hergestellt werden.<sup>53</sup> Die PS-Mikrostäbe besaßen die Anordnung, die vom verwendeten Silizium-Templat vorgegeben war und zeigten keine Defekte wie Verstreckung oder Bruch. Bei Erhöhung des Aspektverhältnisses wurde die Anordnung der PS-Mikrostäbe durch Verstreckung, Bruch und Zusammenfallen der Stäbe gestört. Durch Verwendung eines Polymers mit duktileren Eigenschaften konnten geordnete Polymer-Mikrostabarrays mit höheren Aspektverhältnissen hergestellt werden. So



## 2.4 Zusammenfassung

---

konnte gezeigt werden, dass Polymer-Mikrostabarrays aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) ( $D_S = 1 \mu\text{m}$ ) bis zu einem Aspektverhältnis von 6 hergestellt werden konnten, ohne dass die Integrität der Anordnung der Mikrostäbe gestört wurde.<sup>53</sup> Bei höheren Aspektverhältnissen kommt es jedoch auch bei PVDF, durch Zusammenfallen der Mikrostäbe, zur Störung der Ordnung in den PVDF-Mikrostabarrays.



**Abbildung 2.14.:** Mikrostabarrays aus photovernetztem Polyetheracrylat (PO 77F) herausgezogen aus porösen Silizium ( $D_S = 1 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ ) a) Draufsicht und b) Seitenansicht.

Neben der Verwendung von Thermoplasten konnte auch die Strukturierung von flüssigen Präpolymeren gezeigt werden. Photovernetztable Polyetheracrylate, wie die verwendeten Präpolymere der *LAROMER*-Reihe (z. B: PO 77F) besitzen nach der Vernetzung durch UV-Licht elastische Eigenschaften. Dadurch konnten Polymer-Mikrostabarrays aus diesem Material mit einem hohen Aspektverhältnis hergestellt werden, ohne dass die Anordnung der Polymer-Mikrostäbe verloren ging. Die REM-Aufnahmen in der Abbildung 2.14a zeigen, dass das PO 77F-Mikrostabarray auch bei einem Aspektverhältnis von 10 eine hohe Ordnung aufweist und eine exakte Replik des verwendeten Silizium-Templates ist. Die Seitenansicht in Abbildung 2.14b zeigt, dass die Mikrostäbe mit einem Aspektverhältnis von 10 gerade stehen und nicht aneinander lehnen. Es wurde gezeigt, dass unabhängig von dem Modellpolymeren die verwendeten porösen Silizium-Templates nach dem Herausziehen der Strukturen keine Beschädigungen aufwiesen.<sup>53</sup> Sie waren noch intakt und konnten in weiteren Versuchen erfolgreich wiederverwendet werden.

## 2.4. Zusammenfassung

Die Abformung von porösen Templates ist eine elegante und effektive Methode zur Strukturierung verschiedenster Polymere, die die in Abschnitt 2.1 angesprochenen Probleme der konventionellen lithografischen Methoden umgeht. Ähnlich wie bei der NIL werden Stempelformen zur Übertragung der Strukturen verwendet. Die porösen Templates, die im Kapitel 2.2.1 vorgestellt wurden, sind aus festen anorganischen Stoffen. Dadurch sind diese weniger anfällig für Beschädigungen und länger haltbar. Des Weiteren bieten sie Strukturen in einem breiten Größenbereich vom Mikrometer- bis zu 20 nm an. Abstände, Durchmesser und Aspektverhältnisse der Strukturen können an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Durch die Ausnutzung

der in 2.2.2 beschriebenen Benetzungsphänomene von flüssigen Materialien auf oxidischen Oberflächen können im Vergleich zur NIL größere Aspektverhältnisse der Strukturen erreicht werden, ohne die Stempelmaterialien einer großen mechanischen Belastung auszusetzen. Mit der Einführung des Lift-off-Verfahrens, für Polymer-Mikrostabarrays aus makroporösem Silizium-Templaten, in Abschnitt 2.3.2 wird eine Möglichkeit zur Hochskalierung der Herstellung von hochgeordneten freistehenden Polymer-Mikrostäben eröffnet. Die Oberfläche der makroporösen Silizium-Templates wird mit einem perfluorierten Silan modifiziert, sodass die Adhäsion der Polymerstäbe an den Porenwänden verringert wird und diese einfach aus den Poren herausgezogen werden können. Durch die Oberflächenmodifizierung werden auch die beschriebenen Benetzungsmechanismen, wie die Ausbildung von *precursor*-Filmen, verändert. Statt der Polymerröhrchen werden nun feste Polymerstäbe in den Poren erzeugt. Zusätzlich ist es möglich, die Fläche der Strukturen durch eine Makrostrukturierung der porösen Templates individuell zuzuschneiden.<sup>58</sup> Die verwendeten makroporösen Silizium-Templates werden bei diesem Verfahren nicht zerstört und können nach einer geringen Aufarbeitung wiederverwendet werden. Dadurch könnte dieses Verfahren für die industrielle Strukturierung von Polymeren interessant werden.

Es ist daher sinnvoll, das hier beschriebene Verfahren zu optimieren und auch auf selbstgeordnetes poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem Durchmesser im 100 nm-Bereich anzuwenden. Des Weiteren ist es zweckmäßig, die Grenzen des Verfahrens zu bestimmen und die Qualität der hergestellten Polymer-Stabarrays zu beschreiben. Die Verwendung von Modellpolymeren mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften hat gezeigt, dass abhängig von diesen Eigenschaften ein maximales Aspektverhältnis der Polymerstäbe existiert, bei dem die Stäbe aufgrund von unterschiedlichen Belastungen (z. B.: Eigengewicht des Polymerstabes, Wechselwirkung der Polymerstäbe untereinander), knicken können. Dadurch wird die Integrität der Polymerstäbe im Array gestört und die Qualität der Polymer-Stabarrays verringert.

## 3. Polymer-Nanostäbe und deren qualitative Anordnung im Array

Im folgenden Kapitel wird der zuvor eingeführte Lift-off-Prozess auf selbstgeordnetes nanoporöses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überführt und optimiert. Dadurch wird die Herstellung von geordneten Polymerstäben auch im 100 nm-Bereich zugänglich. Es schließt ein theoretischer Teil über das Knicken von Stäben unter verschiedenen Belastungen an. Ziel ist es dabei, eine theoretische Aussage über das kritische Aspektverhältnis der Polymerstäbe zu machen, bei dem diese ausknicken. Im dritten Teil des Kapitels wird eine Methode, basierend auf digitaler Bildverarbeitung, zur Untersuchung der Ordnung und der Qualität der Polymerstäbe vorgestellt. Dabei wird besonderes auf die Bildentstehung am Rasterelektronenmikroskop eingegangen, da die Entstehung des Bildkontrastes im Rasterelektronenmikroskop wesentlich zum Verständnis der Methode beiträgt.

### 3.1. Polymer-Nanostäbe aus selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid

Die Herstellung von Polymer-Nanostabarrays aus porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfordert eine Optimierung des in Kapitel 2.3 vorgestellten Lift-off-Verfahrens. Zunächst muss bei der Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templaten ebenfalls deren Oberflächenenergie verringert werden, um die Polymer-Nanostäbe zerstörungsfrei aus den Poren ziehen zu können. Während der Modifizierung der in Kapitel 2.3.1 verwendeten Silizium-Template wurden zum einen Reinigungsschritte mit starken Säuren (z. B. konzentrierte Schwefelsäure) durchgeführt. Zum anderen erzeugte das eingesetzte Silan durch Homokondensation Multischichten, deren Dicke nur schwer zu kontrollieren ist. Beide Effekte rufen erhebliche Probleme bei der Überführung des Verfahrens auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hervor.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist gegenüber Säuren chemisch nicht stabil und die erzeugten Silansichten könnten die Poren aufgrund ihrer Schichtdicke verstopfen. Zur Modifizierung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template müssen somit entweder kontrollierte dünne Silansichten, ohne die Verwendung von sauren Lösungen erzeugt werden, oder auf alternative Moleküle zur Oberflächenmodifizierung zurückgegriffen werden. Die Verwendung von monofunktionellen Silanen, die nur eine reaktive Halogengruppe aufweisen, wäre eine Möglichkeit zur Erzeugung von dünnen Silansichten. Alkylgruppen, die die beiden anderen Bindungen im Silanmolekül besetzen sind im Vergleich zu den Halogenen weniger reaktiv und neigen nicht zur Hydrolyse. Die Homokondensation der Silanmoleküle wird somit verringert. Jedoch ist dadurch auch die Reaktionsfähigkeit der Monochlorsilane beeinträchtigt. Es muß in der Regel mit Katalysatoren, wie Triethylamin, Butylamin oder Pyri-

din gearbeitet werden, um die Reaktion zu unterstützen.<sup>56</sup> Eine weitere Möglichkeit, dünnere Multischichten des Silans herzustellen, ist die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Homokondensation und Heterokondensation des Silanes in Richtung der Heterokondensation. Das Gleichgewicht wird unter anderen von der Temperatur und dem Wassergehalt während der Reaktion beeinflusst.<sup>55,59,60</sup> Um die Heterokondensation zu unterstützen, sollte die Feuchtigkeit in der Reaktionsumgebung ausgeschlossen und die Menge an physisorbierten Wasser reduziert werden. Dadurch wird verhindert, dass die Silanmoleküle schon vor dem Kontakt mit der Templatoberfläche hydrolysiert werden. Dennoch sollte darauf geachtet werden, dass das auf der Oberfläche physisorbierte Wasser nicht vollständig entfernt wird, da ansonsten keine Hydrolyse stattfinden kann.

Eine weitere Optimierung sollte bei der Extraktion der Polymer-Nanostäbe erfolgen. In vorangegangenen Experimenten mit makroporösen Silizium-Templaten, wurde der Lift-off der Polymerstabarrays in einer gängigen Zug-Prüfmaschine durchgeführt. Dabei sind deren Prüfstempel in der Regel lose gelagert und Biegemomente, die beispielsweise durch Inhomogenitäten der Klebeschicht entstehen werden direkt auf die Polymerstäbe übertragen. Dies führt bei hohen Aspektverhältnissen und Stabdurchmessern im 100 nm-Bereich zum Bruch der Polymerstäbe. Es sollte deswegen darauf geachtet werden, dass eine Zugprüfmaschine mit fest gelagerten Prüfstempeln für das Herausziehen der Polymer-Nanostabarrays verwendet wird. Neben der Lagerung der Prüfstempel sind beim Einbau der Proben in die Zugprüfmaschine und beim Lift-off noch folgende Dinge zu beachten.

- **Zugfestigkeit des Klebstoff:** Die Zugfestigkeit des verwendeten Klebstoffs sollte die Verbundfestigkeit an der Polymer/Templatgrenzfläche überschreiten.
- **Gleichmäßige Klebschicht:** Bei ungleichmäßigen Schichtdicken des Klebstoffes kommt es zu inhomogenen Spannungsverteilungen während des Lift-offs.
- **Position der Probe:** Durch nichtkonzentrische Position der Probe auf dem Prüfstempel können zusätzliche mechanische Momente an den Polymerstäben auftreten.
- **Kraftübertragung auf Umgebungsfläche:** Durch die Kohäsionfestigkeit im Polymer werden Spannungen vom Prüfstempel in die umgebende Fläche der auf der Templatoberfläche befindlichen Polymerschicht übertragen. Dadurch kann es in dieser Polymerschicht ebenfalls zu mechanischen Momenten kommen.
- **Biegemomente:** Die Trennung des Polymer-Stabarrays vom Templat vollzieht sich nicht gleichzeitig über die gesamte Probenfläche. Sie beginnt vorzugsweise lokal am Rand des Polymer/Templatsystems. Infolge der Beanspruchung können jedoch an diesen Stellen mechanische Momente im Templat und in der Polymerschicht auftreten, die im Laufe des Lift-offs größer werden.

Alle diese Effekte können die Qualität der herausgezogenen Polymer-Stabarrays wesentlich beeinflussen. Vor allem die auftretenden mechanischen Momente führen zu senkrecht auf die Polymerstäbe wirkenden Querkräften. Die homogene Schichtdicke des Klebstoffs und die kon-

### 3.1 Polymer-Nanostäbe aus selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid

zentrische Positionierung der Probe auf dem Prüfstempel können durch genaues Arbeiten gewährleistet werden. Eine Anpassung der Fläche des herauszuziehenden Polymer-Stabarrays an die Fläche des verwendeten Prüfstempel, verringert zusätzlich die mechanischen Momente und die resultierenden Querkräfte.

Um die Vielseitigkeit des Verfahrens zur Herstellung von Polymer-Stabarrays auch im 100 nm-Bereich beizubehalten, wurden verschiedene Modellpolymere mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften in die Poren der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template gebracht. PS wurde als Modellpolymer für spröde und bruchempfindliche Thermoplaste ausgewählt. Das verwendete ataktische PS (1440) ist ein steifes, sprödes und hartes Polymer mit einer hohen Bruchempfindlichkeit. Als zweites Modellpolymer wurde Polyvinylidenfluorid (PVDF, Solef-1008) verwendet. PVDF ist ein teilkristalliner, elastischer Thermoplast und wurde als Vertreter von weichen und duktilen Polymeren ausgewählt. Als drittes Modellpolymer wurden photovernetzbare Polyetheracrylate verwendet. Diese flüssigen Präpolymere besitzen in ihren Monomereinheiten eine Doppelbindung. Über diese Doppelbindung ist es möglich diese Polymere miteinander zu vernetzen. Die Vernetzung kann durch indirekte photoinduzierte Reaktionen geschehen. Dabei wird dem unvernetzten Polyetheracrylat ein Photoinitiator beigemischt. Dieser wird durch die Belichtung aktiviert und es kommt zur Aufspaltung der Doppelbindung im Acrylatmolekül und zur Vernetzung des Polymers. Nach der Vernetzung ist das Polymer erhärtet und zeigt Eigenschaften eines Duroplasten. Diese Polymere werden daher oft als Beschichtungs- und Bindemittel für Lacke verwendet. Als vernetzbares Polymer diente ein Polyetheracrylat (PO 77F) der LAROMER Reihe. PO 77F ist ein mit Aminogruppen modifiziertes Polyetheracrylat mit einer dynamischen Viskosität  $\eta = 1\text{-}3 \text{ Pa s}$  bei Normaldruck und  $22^\circ\text{C}$ . Alle verwendeten Polymere sind kommerziell erhältlich und wurden vor der Bearbeitung chemisch nicht verändert. Eine Auswahl an mechanischen Eigenschaften und die Dichte der verwendeten Modellpolymere sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Eigenschaften	PS <sup>61</sup>	PVDF <sup>62</sup>	PO 77F <sup>63</sup>
Zugfestigkeit $\sigma_Z$ [MPa]	55	40	10
Reißdehnung $\varepsilon_R$ [%]	3	20	9.6
Zug E-Modul $E$ [MPa]	3200	2500	221
Dichte $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1030	1780	1200
Poissonzahl $\nu$	0,143	0,225	0,49
Oberflächenenergie $\gamma_{s,l}$ [mN/m]	39,3	34	50,1

**Tabelle 3.1.:** Mechanischer Eigenschaften der verwendeten Modellpolymere. Die Daten wurden aus der Literatur übernommen. Die Oberflächenenergie von PO 77F wurde durch Kontaktwinkelmessung erhalten (Sandra Günther, Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Halle)

#### 3.1.1. Experimente

##### Oberflächenmodifizierung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Template

Für die Versuche zur Herstellung von Polymer-Nanostabarrays mit  $D_S$  im 100 nm-Bereich wurden poröse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Template mit  $D_P = 180$  nm und  $L_P = 1$   $\mu$ m und 4  $\mu$ m, was Aspektverhältnissen von 5 bzw. 22 entspricht, verwendet. Die Oberflächenmodifizierung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Template wurde mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilan durchgeführt. Bei den Versuchen wurde, zum Schutz der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Template, auf säure- oder basehaltigen Lösungen verzichtet. Die Reinigung der Oberfläche wurde daher bei 50°C in einer Wasserstoffperoxidlösung (30 %) durchgeführt. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Templat wurde für zwei Stunden in die Lösung getaucht und anschließend mit destillierten Wasser gespült. Danach wurde das Templat für 15 Minuten bei 120°C getrocknet. Dadurch sollte auf der Oberfläche der Porenwand adsorbiertes Wasser verringert werden. Das so behandelte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Templat wurde anschließend in einer Abdampfschale in einen Ofen auf zunächst 90 °C erhitzt und ca 0.05 ml des 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilans wurden neben der Probe in der Abdampfschale platziert. Danach wurde die Probe für vier Stunden bei 90°C gehalten und für weitere vier Stunden auf 130°C erhitzt.

##### Befüllung der modifizierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Template

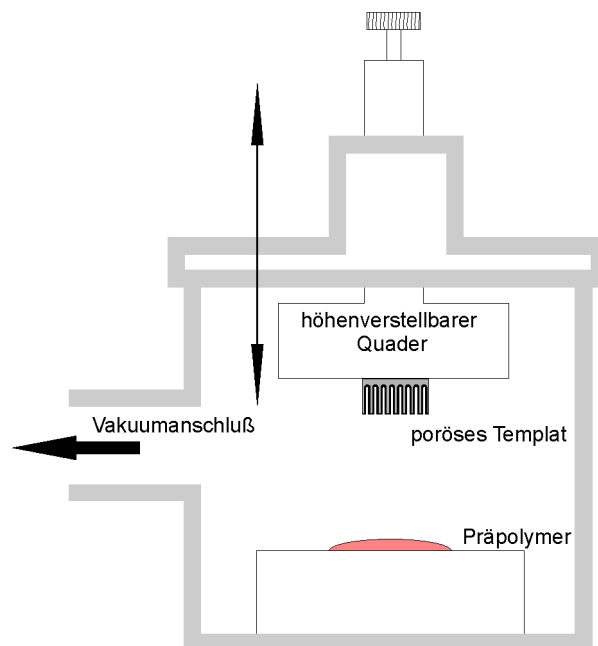
Die modifizierten porösen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Strukturen wurden mit den verschiedenen Modellpolymeren befüllt. Zur Befüllung mit amorphen PS ( $T_G = 90^\circ\text{C}$ ) wurden die Template auf 250°C erhitzt und ein Partikel des Materials wurde auf der Templatoberfläche geschmolzen. Im Fall des teilkristallinen PVDF ( $T_M = 175^\circ\text{C}$ ) wurde das Templat wegen des höheren Schmelzpunktes von PVDF auf eine Temperatur von ca. 300°C erhitzt. Aufgrund der Oberflächenmodifizierung fand die spontane Benetzung der porösen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Template nicht mehr statt. Deswegen wurden die Schmelzen der Polymere mit einem Druck  $P = 0,01$  bar in Poren gedrückt. Nach der Abkühlung bei Raumtemperatur konnten die entstanden Polymer-Nanostabarrays aus den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Templaten gezogen werden.

Das unvernetzte Polyetheracrylat PO 77F wurde durch Vakuuminfiltration<sup>64</sup> in die Poren der Template gebracht (Abbildung 3.1). Dafür wurde das poröse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Templat an einem höhenverstellbaren Quader befestigt. Der Aufbau wurde in einer Vakuumkammer platziert, sodass das poröse Templat mit den Porenöffnungen nach unten in der Kammer hing. Auf den Boden der Kammer befand sich ein Tropfen des flüssigen Präpolymers. In der Kammer wurde ein Unterdruck von ca.  $1.1 \cdot 10^{-4}$  bar erzeugt und die poröse Templatoberfläche mit dem flüssigen Präpolymer in Kontakt gebracht. Durch die anschließende Belüftung der Kammer wurde das Material in die Poren gezogen. Anschließend erfolgte die Belichtung der Probe mit UV-Licht (Fusion UV Curing F300 lamp D-type mit 130 W/cm<sup>2</sup>) mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von 250 - 450 nm, für 10 Sekunden. Dabei kam es zur Vernetzung des Polyetheracrylats. Bei der Vernetzungsreaktion des Präpolymers handelt es sich um eine radikalinitiierte Vernetzungsreaktion. Als

### 3.1 Polymer-Nanostäbe aus selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid

---

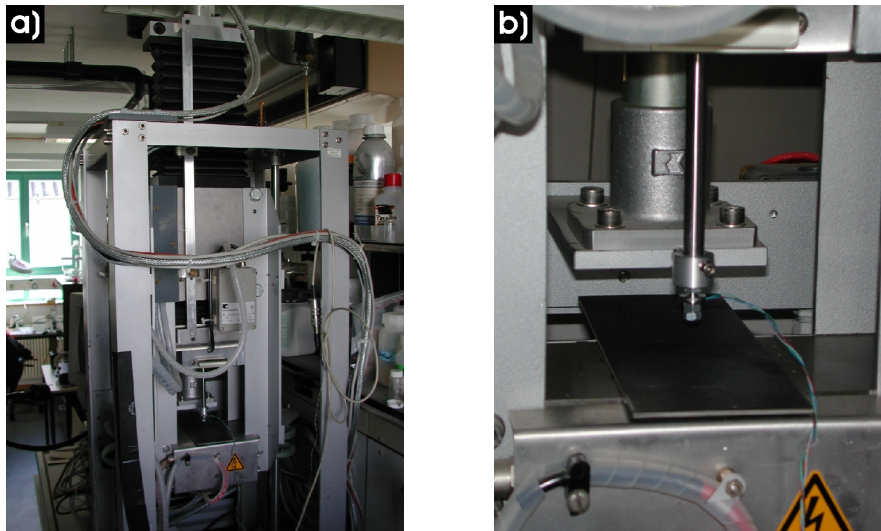
Initiator wurde 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on zu dem unvernetzten Präpolymer zugegeben.



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung der Vakuumbefüllung eines porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templates mit einem photovernetzbaaren Präpolymer. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat hängt kopfüber an einem höhenverstellbaren Quader. Ein Tropfen des Präpolymers wird gegenüber platziert. Die Vakuunkammer wird evakuiert und das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat mit dem Präpolymer in Kontakt gebracht. Bei der anschließenden Belüftung wird das Präpolymer in die Poren gedrückt.

#### Extraktion von Polymer-Nanostabarrays

Für die Extraktion der Polymer-Nanostäbe aus den porösen Templaten wurde ein Eigenbau der Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie 1 der Universität Bayreuth verwendet, bei der die Polymer/Templatsysteme fest fixiert werden konnten (Abbildung 3.2). Die Prüfstempel dieser Anlage waren fest eingespannt. Durch die feste Fixierung der Prüfstempel in dem verwendeten Eigenbau konnten die auf die Nanostäbe wirkenden Biegemomente verringert werden. Die Proben wurden in der Maschine mit doppelseitigen Klebeband befestigt. Dadurch konnte zusätzlich eine homogene Schichtdicke des Klebers gewährleistet werden. Der Prüfstempel der Zugmaschine – am oberen Ende mit einer 100 N Kraftmessdose verbunden – wurde auf die Polymerseite der Probe mit einer Kraft von 40 N gedrückt. Dadurch wurde die Verbindung vom Polymer zum Klebeband und zum Prüfstempel verbessert. Danach wurden die Polymer-Nanostabarrays mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mm/min und einer Kraft von ca. 0,4 N aus dem porösen Templat gezogen.

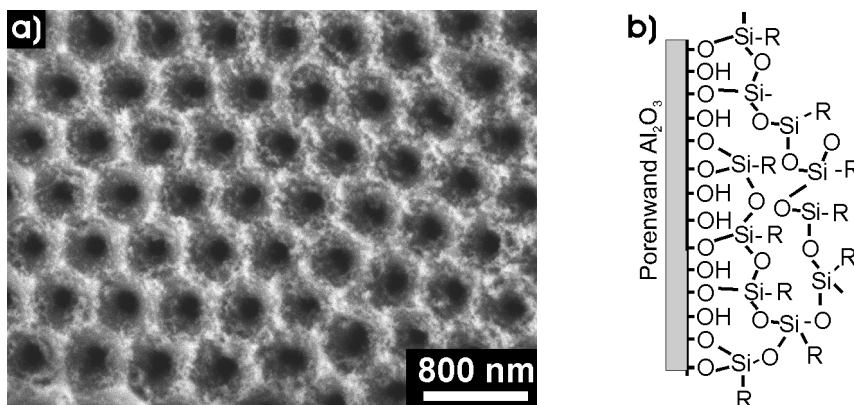


**Abbildung 3.2.:** Fotografie der verwendeten Zugprüfmaschine aus der Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie 1 der Universität Bayreuth. a) Gesamtaufbau der Zugprüfmaschine; b) vergrößerte Darstellung des fest montierten Prüfstempels. Die Proben wurden mit der Templatseite auf die flache Platte geklebt. Die Polymerseite wurde mit doppelseitigen Klebeband an dem Prüfstempel befestigt.

#### 3.1.2. Ergebnisse und Diskussion

##### Oberflächenmodifizierung der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template

Die Abbildung 3.3a zeigt eine REM-Aufnahme eines modifizierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templates. Die Silanschicht besitzt eine Dicke von ca. 30 nm und es ist zu erkennen, dass die Silanschicht die Poren nicht verstopft.



**Abbildung 3.3.:** a) REM-Aufnahme eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templates ( $D_p = 120$  nm,  $L_p = 1$  µm) dessen Oberfläche mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilan modifiziert wurde.  $D_p$  wurde durch die Modifizierung auf 120 nm verkleinert. b) Schematische Darstellung der homokondensierten Silanschicht auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Porenwand.

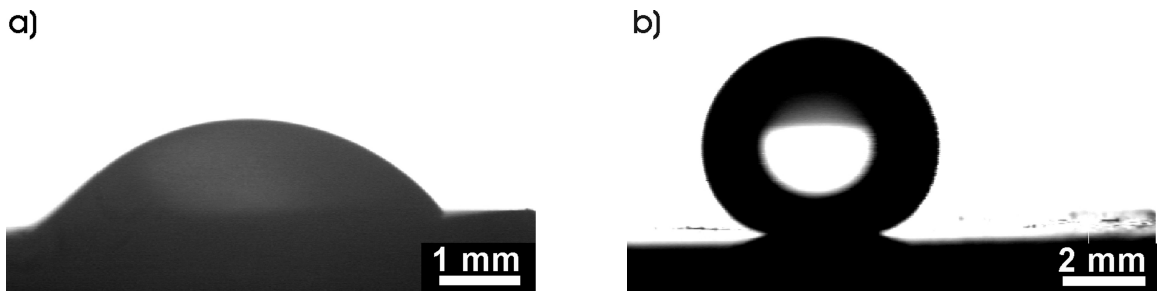
Allerdings wurde durch die Modifizierung der Porendurchmesser von 180 nm auf 120 nm erheblich verkleinert. Dadurch wurde auch das Aspektverhältnis der Poren verändert. Für Poren mit  $L_p = 1$  µm wurde das Aspektverhältnis auf 8,3 und für Poren mit  $L_p = 4$  µm auf 33 erhöht.



### 3.1 Polymer-Nanostäbe aus selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid

---

Die Silanschicht sollte aus polymerisierten Silanmolekülen aufgebaut sein und diese sollten, wie in Abbildung 3.3b schematisch dargestellt, kovalent auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gebunden sein. Durch die Dicke der Silanschicht, die ca. 33 % des ursprünglichen Porendurchmessers einnimmt, ist davon auszugehen, dass auch die mechanischen Eigenschaften der Silanschicht einen Einfluß auf die Extraktion der Polymer-Nanostäbe haben. Eine polymerisierte Silanschicht mit elastischen Eigenschaften sollte die Extraktion der Nanostäbe zusätzlich begünstigen. Die Änderung der Polarität der Oberfläche wurde in der vorliegenden Arbeit durch eine Kontaktwinkelmessung nachgewiesen. Eine mikroskopische Aufnahme eines Tropfens destilliertem Wassers auf einem unmodifiziertem und einem modifiziertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

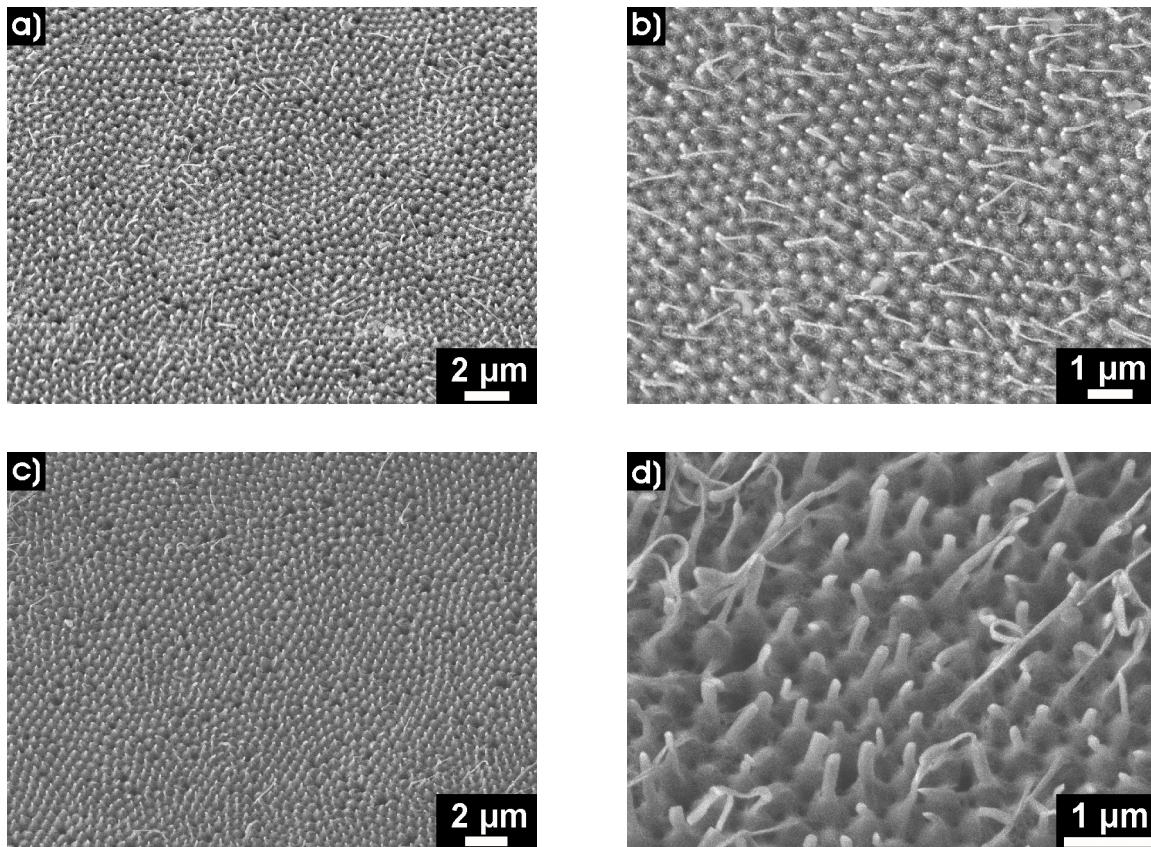


**Abbildung 3.4.:** Kontaktwinkelmessung von Wasser auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . a) Unmodifiziertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_P = 180$  nm,  $L_P = 1$   $\mu\text{m}$ ); b) modifiziertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_P = 120$  nm,  $L_P = 1$   $\mu\text{m}$ )

Die Auswertung der Tropfenkontur und die daraus resultierende Berechnung des Kontaktwinkels  $\vartheta$  erfolgte über das 1. Tangentenverfahren. Dabei wird die gesamte Kontur des Tropfens an eine Kegelschnittgleichung angepasst. Die 1. Ableitung der resultierenden Gleichung ergibt im Kontaktpunkt der drei Phasen den Kontaktwinkel. Wie Abbildung 3.4b zeigt, wird der Kontaktwinkel der benetzenden Flüssigkeit signifikant erhöht. Die Berechnung des Kontaktwinkels wurde mit der Software *Drop Shape Analysis* (DSA 1.10.0.13) durchgeführt und ergab eine Erhöhung von  $52,3^\circ$  auf  $145^\circ$ .

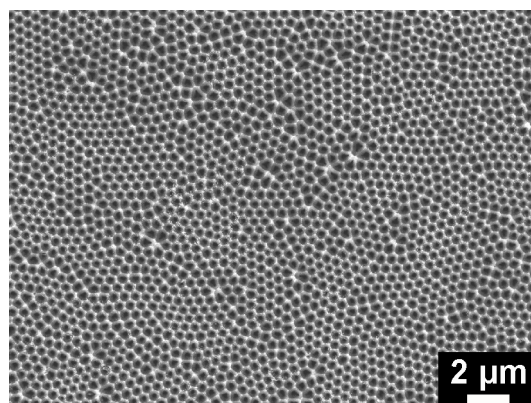
#### Extraktion von Polymer-Nanostabarrays

In Abbildung 3.5 sind Ensembles von freistehenden PS-Nanostäben (Abbildung 3.5a und b) bzw. PVDF-Nanostäben (Abbildung 3.5c und d) zu sehen. Die Stäbe haben einen Durchmesser  $D_S$  von ca. 120 nm und eine Länge  $L_S$  von ca. 1  $\mu\text{m}$ . Die Anordnung der PS-Nanostäbe und der PVDF-Nanostäbe entspricht der hexagonalen Anordnung der verwendeten Porenarrays. Die halbrunden Spitzen der PS- bzw. PVDF-Nanostäbe zeigen, dass das Polymer die Poren der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template vollständig befüllt hat. Aufgrund der hohen Bruchempfindlichkeit sind einige der PS-Nanostäbe beim Lift-off abgebrochen (Abbildung 3.5b), während im Fall des duktilen Polymers PVDF ein Teil der Stäbe durch den Lift-off verstreckt wurden (Abbildung 3.5d).



**Abbildung 3.5.:** REM-Aufnahmen der extrahierten Polymer-Nanostabarrays a) PS-Nanostabarray ( $D_S = 120$  nm,  $L_S = 1$   $\mu$ m,  $D_{int} = 500$  nm). b) Vergrößerte Darstellung, einige der PS-Nanostäbe sind aufgrund der hohen Bruchempfindlichkeit abgebrochen c) PVDF-Nanostabarray ( $D_S = 120$  nm,  $L_S = 1$   $\mu$ m,  $D_{int} = 500$  nm). d) Vergrößerte Darstellung, durch die Duktilität des PVDF wurden einige der PVDF-Nanostäbe verstreckt.

Die Poren des verwendeten  $Al_2O_3$ -Templates sind nach dem Lift-off Verfahren leer und es zeigen sich kaum Verunreinigungen von abgebrochenen Polymerstäben. Das  $Al_2O_3$ -Templat kann somit nach einigen Reinigungsschritten mit Aceton oder Ethanol zur Entfernung von eventuellen Polymerresten für einen weiteren Replikationsprozess verwendet werden.

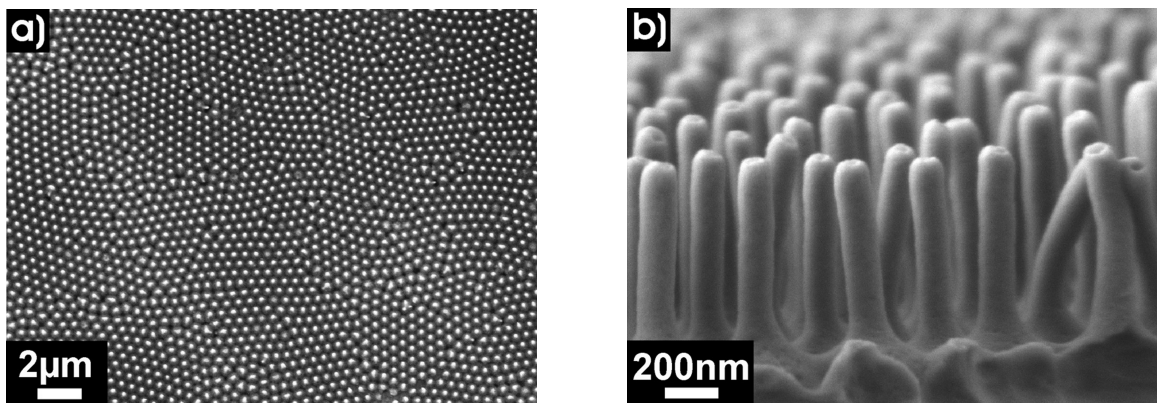


**Abbildung 3.6.:** Beispiel eines für die Abformung verwendetes  $Al_2O_3$ -Templat ( $D_P = 120$  nm,  $L_P = 1$   $\mu$ m,  $D_{int} = 500$  nm) nach der Extraktion eines PVDF-Nanostabarrays

### 3.1 Polymer-Nanostäbe aus selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid

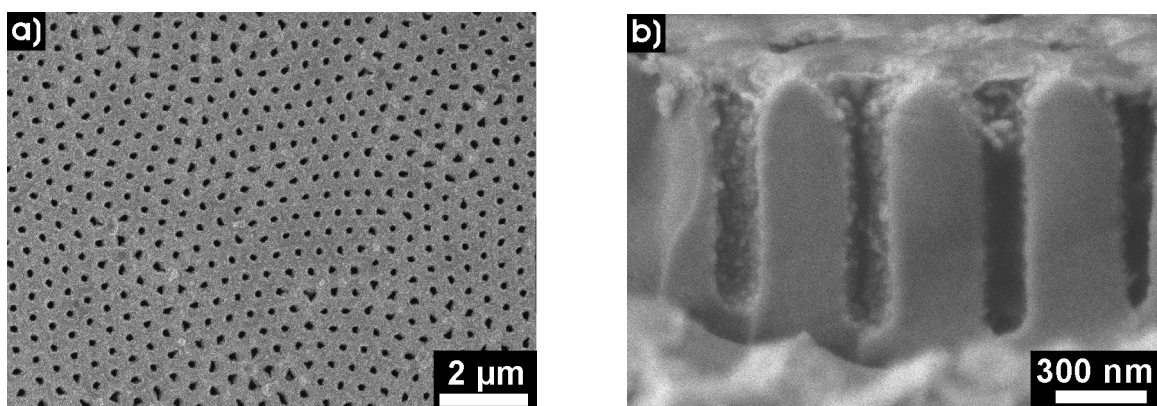
In Abbildung 3.6 ist beispielhaft ein zur Abformung eines PVDF-Nanostabarrays verwendetes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat, nach dem Lift-off der PVDF-Nanostäbe zu sehen.

Im Vergleich zu den verwendeten Thermoplasten konnte mit den photovernetzbaeren Polyetheracrylaten bessere Ergebnisse erzielt werden. Das verwendete Polyetheracrylat (PO 77F) weist nach der Vernetzung sehr gute elastische Eigenschaften auf. Es konnte den auftretenden Querkraften widerstehen und aufgrund der untereinander vernetzten Polymermoleküle nicht verstreckt werden. PO 77F-Nanostabarrays ( $D_S = 120 \text{ nm}$ ) mit einen Aspektverhältnis von 8,3 konnten deswegen sehr gut aus den porösen Templaten herausgezogen werden. Die Ergebnisse in der Abbildung 3.7 zeigen eine exakte Replik der verwendeten porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur.



**Abbildung 3.7.:** REM-Aufnahmen eines Polymer-Nanostabarrays aus PO 77F herausgezogen aus porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_S = 120 \text{ nm}$ ,  $L_S = 1 \text{ µm}$ ,  $D_{int} = 500 \text{ nm}$ ), a) Draufsicht und b) Seitenansicht.

Die Nanostäbe stehen senkrecht zur Polymeroberfläche und sind parallel zueinander ausgerichtet. Die Länge der Stäbe von  $1 \text{ µm}$  und deren halbrunde Spitzen sind eindeutige Anzeichen dafür, dass das Polyetheracrylat in den Poren vollständig vernetzt wurde und dass die Nanostäbe während des Lift-offs nicht abgebrochen sind.

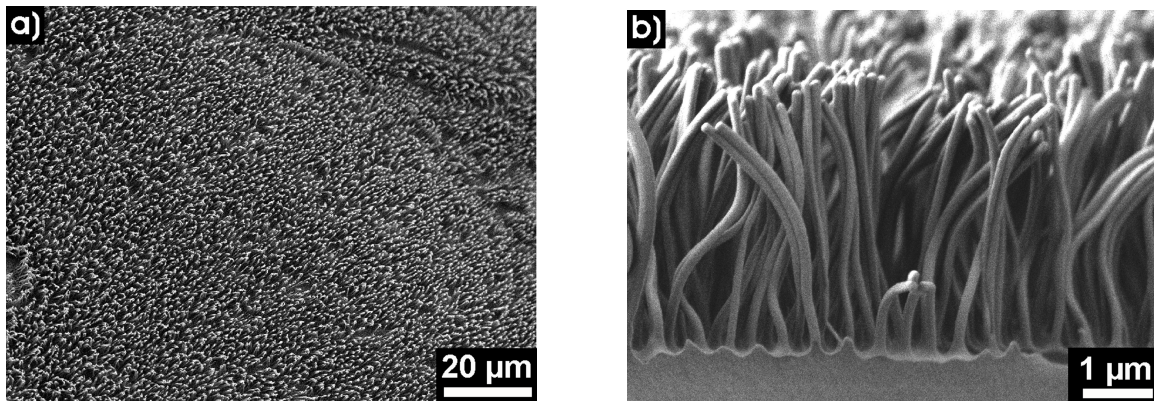


**Abbildung 3.8.:** REM-Aufnahmen des verwendeten porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templates ( $D_P = 120 \text{ nm}$ ,  $L_P = 1 \text{ µm}$ ,  $D_{int} = 500 \text{ nm}$ ), a) Draufsicht und b) Seitenansicht.

In Abbildung 3.8 ist das verwendete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat dargestellt. Die Draufsicht verdeutlicht, dass alle PO 77F-Nanostäbe aus dem porösen Templat herausgezogen wurden. Es sind keine Reste des Polymers in den Poren zu erkennen. Die Seitenansicht der Poren in Abbildung 3.8b



zeigt, dass die Poren nach dem Lift-off noch immer ein Durchmesser von 120 nm besitzen. Die Silanschicht wurde durch den Lift-off nicht beschädigt. Des Weiteren konnte das Aspektverhältnis der PO 77F-Nanostäbe bis auf 33 erhöht werden, ohne dass dabei die Stäbe aufgrund von Biegemomenten beschädigt wurden (Abbildung 3.9). Auch in diesen Fall konnten die verwendeten porösen Template ohne zusätzliche Reinigungsschritte wiederverwendet werden. Die REM Aufnahme in Abbildung 3.9 zeigt PO 77F-Nanostäbe mit einem Durchmesser von 120 nm und einer Länge von 4  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 3.9.:** REM-Aufnahmen eines Polymer-Nanostabarrays aus PO 77F herausgezogen aus porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_S = 120 \text{ nm}$ ,  $L_S = 4 \mu\text{m}$ ,  $D_{int} = 500 \text{ nm}$ ), a) Draufsicht und b) Seitenansicht.

Die hexagonale Anordnung der herausgezogenen PO 77F-Nanostäbe ist gestört. Die Seitenansicht in Abbildung 3.9b zeigt, dass die Nanostäbe gebogen und aneinander angelehnt sind. Es ist anzunehmen, dass durch das hohe Aspektverhältnis von ca. 33 die PO 77F-Nanostäbe unter der Last ihres Eigengewichtes bzw. Wechselwirkungen (z. B. Adhäsion zu den Stabnachbarn) untereinander einknicken.

## 3.2. Störung der Integrität der Stabarrays durch Knicken der Stäbe

Sowohl die Polymer-Nanostäbe, als auch die Polymer-Mikrostäbe unterliegen während des Lift-off-Prozesses auftretenden Biegemomenten, Querkräften und Längs Kräften. Dadurch wird deren kontrollierte Anordnung gestört und die Qualität der Polymer-Stabarrays verringert. In Abhängigkeit von den mechanischen Eigenschaften der Polymere werden die Polymerstäbe zunächst im linear-elastischen und nicht-linearelastischen Bereich reversibel verformt. Bei größer werdenden Belastungen geht die Verformung in den plastischen Bereich über. Die Polymerstäbe werden, beispielsweise durch Verstreckung, irreversibel verformt. Können die Stäbe den auftretenden Kräften nicht mehr standhalten, kommt es zum Bruch der Stäbe. Bei PS- bzw. PVDF-Nanostabarrays sind diese Probleme aufgrund von Querkräften während des Lift-offs zu beobachten. Im Fall von PO 77F-Nanostabarrays können die Probleme, durch die in Ab-

## 3.2 Störung der Integrität der Stabarrays durch Knicken der Stäbe

---

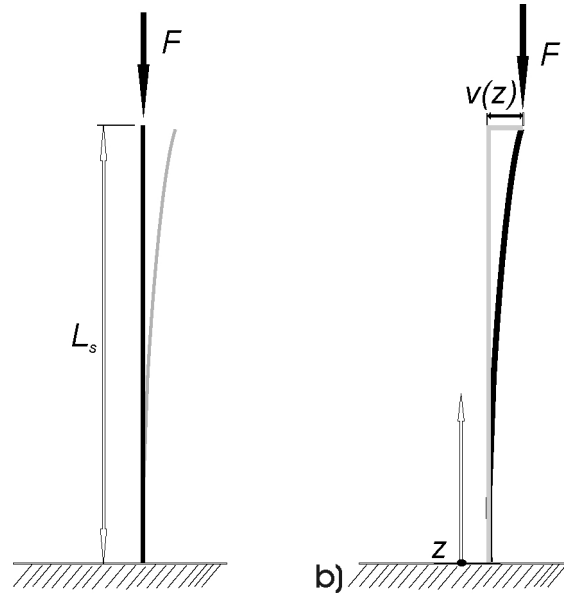
schnitt 3.1 beschriebenen Optimierungen, weitestgehend verringert bzw. vermieden werden und es können PO 77F-Nanostabarrays mit Aspektverhältnissen von bis zu 33 hergestellt werden.

Dennoch zeigen Arrays von Polymerstäben mit solchen hohen Aspektverhältnissen Störungen in der definierten Anordnung der Stäbe (Abbildung 3.9). Folglich unterliegen die Polymerstäbe auch nach dem Lift-off-Prozess verschiedenen Belastungen. Dazu gehören beispielsweise das Eigengewicht  $F_{Eig}(z)$  der Stäbe, das entlang der Stabachse wirkt und die Wechselwirkungen zwischen den Polymerstäben, z. B. durch Adhäsionskräfte  $F_{Ad}$ . Erreichen die Belastungen, abhängig von der Länge  $L_S$  und des Durchmesser  $D_S$  der Polymerstäbe, deren Stabilitätsgrenze, weichen diese seitlich aus (Abbildung 3.9). Demnach sollte ein kritisches Aspektverhältnis der Polymerstäbe existieren – bei festem  $D_S$ , eine kritische Länge  $L_{S,kri}$  – bei dem die Polymerstäbe aufgrund ihres Eigengewichtes bzw. der Wechselwirkung untereinander ausknicken und die Anordnung im Array nicht mehr erfüllen können. Diese kritische Länge  $L_{S,kri}$  ist von den geometrischen Eigenschaften der Polymerstäbe (Durchmesser,  $D_S$ ; Distanz zwischen den Stäben,  $2w = D_{int} - D_S$ ; Flächenmoment 2. Ordnung,  $J$ ), deren mechanischen Eigenschaften (Elastizitäts-Modul,  $E$ ), den Randbedingungen und der Art der auftretenden Last abhängig und können somit theoretisch beschrieben werden. Um die Grundlagen dieses Stabilitätsproblems zu vermitteln, wird im folgenden zunächst die Stab-Knickung durch eine kritische Auflast  $F_{kri}$  beschrieben. Im weiteren Verlauf wird dann das Knicken der Stäbe im Array durch ihr Eigengewicht bzw. unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zu ihren nächsten Nachbarn diskutiert.

Betrachtet man die geknickten PO 77F-Nanostäbe in Abbildung 3.9 wird deutlich, dass das Material nur elastisch verformt ist. Es sind weder verstreckte noch abgebrochene Polymerstäbe zu erkennen. Des Weiteren blieben die Querschnitte bei der Knickung der Stäbe eben, was an den unverändert halbrunden Spitzen erkennbar ist. Für die Untersuchung der Stabilität der Stäbe kann somit nach Dankert<sup>65</sup> angenommen werden, dass das Hooke'sche Gesetz und die Bernoulli-Hypothesen ihre Gültigkeiten behalten. Es kann zusätzlich vorausgesetzt werden, dass die Biegeachse, um die der Stab gebogen wird, mit einer Hauptachse des Querschnittes identisch ist. Somit wird die Schwerpunktfaser im Zentrum des Stabes bei der Verformung nicht gedehnt. Als Vereinfachung wird  $D_S$  über den gesamten Stab als konstant angesehen. Aufgrund des kreisrunden Querschnittes des Stabes, ist auch das Flächenmoment 2. Ordnung  $J$  über die gesamte Länge des Stabes konstant. Die Änderung des Querschnittes durch die halbrunden Spitzen an den oberen Enden der Stäbe wird vernachlässigt. Des Weiteren kann durch die verwendeten Modellpolymere vorausgesetzt werden, dass sich das Material im Polymerstab nicht ändert. Somit sind Parameter, wie Elastizitäts-Modul oder die Dichte  $\rho$  des Polymerstabes über dessen gesamte Länge ebenfalls konstant. Das Produkt aus  $E * J$  wird in diesen Zusammenhang als konstante Biegesteifigkeit des Stabes bezeichnet.

### 3.2.1. Knicken der Polymerstäbe durch eine Auflast

Abbildung 3.10a zeigt die schematische Darstellung eines Polymerstabes mit der Länge  $L_S$ , wie er im Array vorzufinden ist. Die Lagerung des unteren Stabendes entspricht einem dreiwertigen Lager. Durch diese starre Einspannung werden alle drei Bewegungsmöglichkeiten in der Ebene verhindert und bei Belastung müssten dementsprechend drei Lagerreaktionen (zwei Kraftkomponenten, eine Momentenkomponente) auftreten.



**Abbildung 3.10.:** Schematische Darstellung eines Polymerstabes mit einer Auflast  $F$

An der Spitze wird der Stab dagegen lose gelagert. Die Lagerreaktion ist eine Längskraft, die den Stab im Gleichgewicht hält. Trotz aller erfüllten Gleichgewichtsbedingungen befindet sich der Stab in einem instabilen Gleichgewicht, da die lose Lagerung der Spitze des Stabes noch Bewegungsmöglichkeiten erlaubt. Wirkt eine Last  $F$  auf den Stab, so bleibt dieser solange im Gleichgewicht, wie die Bedingung  $F < F_{kri}$  erfüllt ist. Wird die kritische Auflast  $F_{kri}$  überschritten, kommt es zu einer Biegebeanspruchung und der Stab knickt aus (Abbildung 3.10b). Als Konsequenz erhält der Stab an der Stelle  $z$  des Stabes ( $z \in 0 - L_S$ ) eine Durchbiegung  $v = f(z)$ . Diese lässt sich mechanisch über die Theorie 2. Ordnung (am Körper im stabilen Gleichgewicht) beschreiben. Durch die Erfüllung des Hooke'schen Gesetzes und der Bernoulli-Hypothesen kann die Verformung des ursprünglich geraden Stabes auf ein Biegemoment  $M_b(z)$  zurückgeführt werden. Das Momentengleichgewicht  $M_b(z) = F * v(z)$  kann daher zur Beschreibung von  $v(z)$  herangezogen werden. Zusammen mit der Differentialgleichung der Biegelinie 2. Ordnung (3.1) lässt sich die Differentialgleichung für die Durchbiegung (3.2) des Stabes aufstellen

$$EJv'' + Fv = 0 \quad (3.1)$$

$$v''(z) + \frac{F}{EJ}v(z) = 0 \quad (3.2)$$

### 3.2 Störung der Integrität der Stabarrays durch Knicken der Stäbe

---

Durch Lösen der Differentialgleichung und Festlegung der Randbedingungen, gegeben durch die Lagerung des Stabes, erhält man die Integrationskonstanten  $C_1$  und  $C_2$  und die zum Stabilitätsproblem zugehörige Eigenwertgleichung (3.4).

$$v(z) = C_1 * \cos\left(\sqrt{\frac{F}{EJ}} * z\right) + C_2 * \sin\left(\sqrt{\frac{F}{EJ}} * z\right) \quad (3.3)$$

$$0 = \cos\left(\sqrt{\frac{F}{EJ}} L_S\right) \quad (3.4)$$

Von der resultierenden Eigenwertgleichung ist für die Stabilität des Stabes nur der kleinste von Null verschiedene Wert beachtenswert, da der Stab bei diesen Wert erstmals ausknickt. In diesem Fall erfüllt

$$\sqrt{\frac{F}{EJ}} L_S = \frac{\pi}{2} \quad (3.5)$$

die Bedingung, so dass sich die kritische Länge  $L_{S,kri}$  bei einer Auflast  $F$  bzw. die kritische Auflast  $F_{kri}$  für einen Polymerstab der Länge  $L_S$  durch folgende mathematische Ausdrücke bestimmen lassen

$$L_{S,kri} = \frac{\pi}{2} * \sqrt{\frac{EJ}{F}} \quad (3.6)$$

$$F_{kri} = \frac{\pi^2 EJ}{4L_S^2} \quad (3.7)$$

Die hier vorgestellte Berechnung der kritischen Länge  $L_{S,kri}$  bzw. der kritischen Auflast  $F_{kri}$  eines Stabes mit einem fest eingespanntem und einem lose gelagertem Ende beschreibt den ersten Lagerungsfall der Euler'schen Knickstäbe. Die vier Euler'schen Knickstäbe umfassen die in der Praxis wichtigsten Lagerungsfälle für Knickstäbe und sind in Abbildung 3.11 dargestellt.<sup>65</sup> Mit der Differentialgleichung (3.1) kann für jeden dieser Fälle die kritische Länge  $L_{S,kri}$  bzw. die Euler'sche Knickkraft  $F_{kri}$  berechnet werden. In der Praxis ist es üblich mit  $S_K = F_{kri}/F$  zusätzlich eine Knicksicherheit  $S_K$  anzugeben, die üblicherweise einen Wert von 2 – 5 besitzt. Die Knickkraft nach Euler gilt jedoch nur, wenn die Last als reine Auflast auf den Stab wirkt. Die Beschreibung von  $L_{S,kri}$ , bei der ein Stab unter seinem Eigengewicht ausknickt, wie es bei den Stäben in Abbildung 3.9 der Fall sein könnte, kann nicht über die Euler'sche Knickkraft erfolgen.

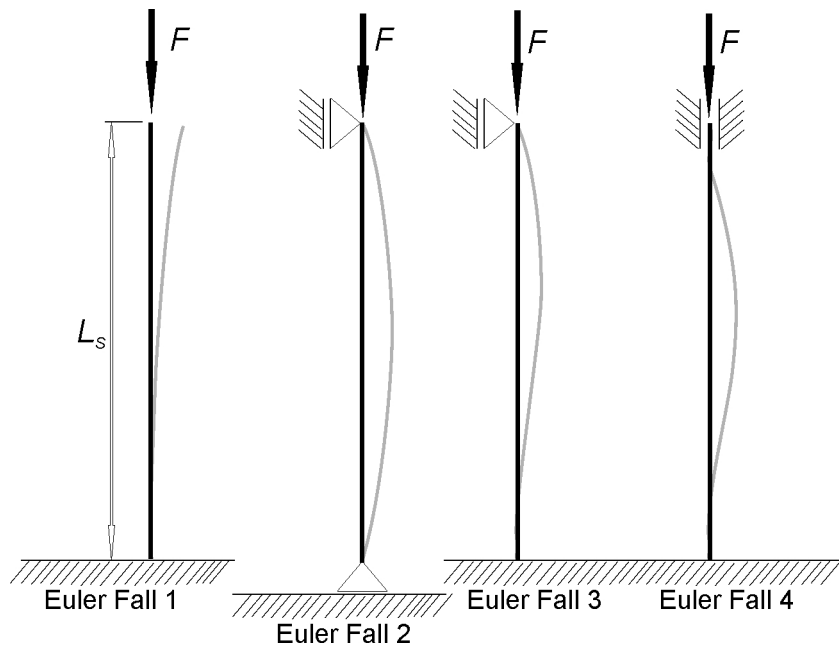


Abbildung 3.11.: Schematische Darstellung der 4 Knickfälle nach Euler

#### 3.2.2. Knicken der Polymerstäbe durch ihre Eigenlast

Im Gegensatz zu den Knickfällen nach Euler ist die Belastung eines Stabes durch sein Eigengewicht  $F_{Eig}(z)$  (Abbildung 3.12a) ein mechanisch komplexeres Problem. Der Biegemomentenverlauf kann ebenfalls am verformten System beschrieben werden, wobei die Lösung des Stabilitätsproblems im wesentlichen nur über numerische Verfahren, wie beispielsweise die Differenzenmethode,<sup>65</sup> das Ritz-Verfahren<sup>66</sup> oder die finiten Elemente Methode, zugänglich ist. Die Verfahren liefern neben einigen wenigen Sonderfällen nur näherungsweise Lösungen.

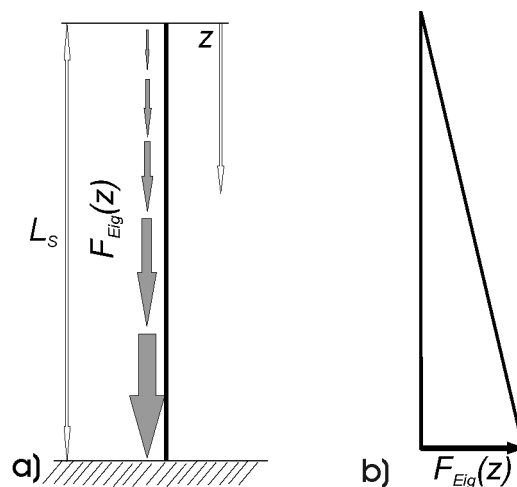


Abbildung 3.12.: a) Schematische Darstellung eines Polymerstabes unter Einwirkung seiner Eigenlast  $F_{Eig}(z)$  b) Schematische Darstellung der Erhöhung der Eigenlast entlang der Stablänge



### 3.2 Störung der Integrität der Stabarrays durch Knicken der Stäbe

---

Abbildung 3.12a zeigt schematisch, dass das Eigengewicht des Stabes eine auf dessen Länge verteilte Last ist, die im Verlauf des Polymerstabes zunimmt. Die Funktion lässt sich durch folgenden Ausdruck darstellen

$$F_{Eig}(z) = A\rho g(L_S - z) \quad (3.8)$$

Durch die getroffenen Voraussetzungen, dass  $D_S$  und  $\rho$  über die Stablänge konstant sind, ist  $F_{Eig}(z)$  des Polymerstabes also nur von dessen  $L_S$  und der betrachteten Stelle im Stab  $z$  ( $z \in 0 - L_S$ ) abhängig. Wird  $L_S > L_{S,kri}$ , überschreitet  $F_{Eig}(z)$  dessen Stabilitätsgrenze und der Polymerstab knickt seitlich aus. Die durch die Belastung von  $F_{Eig}(z)$  resultierende Biegelinie der Stäbe wird durch eine Differentialgleichung 4. Ordnung – der Biegelinie 4. Ordnung – beschrieben.<sup>65,66</sup>

$$[EJv''(z)]'' - [F_{Eig}(z)v'(z)]' = 0 \quad (3.9)$$

Aufgrund der einfachen Geometrie und der Annahme der konstanten Eigenschaften wie Elastizitäts-Modul und der Querschnittsfläche bzw. des daraus folgenden Flächenmoment 2. Ordnung, kann die Differentialgleichung durch folgende Schritte vereinfacht werden. Zunächst wird die Differentialgleichung durch die konstante Biegesteifigkeit dividiert.

$$v''''(z) - \left[ \frac{A\rho g(L_S - z)}{EJ} v'(z) \right]' = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{d^4 v}{dz^4} - \frac{d}{dz} \left[ \frac{A\rho g(L_S - z)}{EJ} \frac{dv}{dz} \right] = 0 \quad (3.11)$$

Die Funktion wird auf beiden Seiten mit  $L_S$  erweitert und für die Position  $z$  und die Durchbiegung  $v$  können dann zur Vereinfachung folgende Ausdrücke verwendet werden

$$z = \bar{z} * L_S \quad (3.12)$$

$$v = \bar{v} * L_S \quad (3.13)$$

Durch die Variablensubstitution können die konstanten Variablen zusammengefasst werden. Die Differentialgleichung wird dadurch vereinfacht und man erhält für die Biegelinie 4. Ordnung (3.9) des untersuchten Polymerstabes unter Eigengewicht, folgenden Ausdruck

$$\frac{L_S}{L_S^4} \frac{d^4 \bar{v}}{d\bar{z}^4} - \frac{1}{L_S} \frac{d}{d\bar{z}} \left[ \frac{A\rho g(L_S - \bar{z}L_S)}{EJ} \frac{L_S}{L_S} \frac{d\bar{v}}{d\bar{z}} \right] = 0 \quad (3.14)$$

### 3 Polymer-Nanostäbe und deren qualitative Anordnung im Array

$$\frac{d^4 \bar{v}}{dz^4} - \frac{L_S^3 A \rho g}{EJ} \frac{d}{dz} \left[ (1 - \bar{z}) \frac{d\bar{v}}{d\bar{z}} \right] = 0 \quad (3.15)$$

$$\bar{v}(\bar{z})'''' - a^2 [(1 - \bar{z}) \bar{v}'(\bar{z})]' = 0 \quad (3.16)$$

Unter der Variable  $a^2$  gehen die konstanten mechanischen und geometrischen Parameter des Polymerstabes in die Differentialgleichung ein. Dabei entspricht  $a^2$  der Eigenwertgleichung, die zur Lösung der Differentialgleichung (3.16) herangezogen werden kann.

$$\frac{L_S^3 A \rho g}{EJ} = a^2 \quad (3.17)$$

Bei bekanntem Eigenwert von (3.17), der die Differentialgleichung erfüllt, lässt sich  $L_{S,kri}$  berechnen. Für das Stabilitätsproblem ist nur die erste von Null verschiedene Lösung von (3.17) interessant, da dieser Wert der Stabilitätsgrenze des Polymerstabes entspricht. Mit dem mathematischen Programm Maple (*Maple 11*) wurde die Differentialgleichung (3.16) untersucht und die Lösungen für die zugehörige Eigenwertgleichung (3.17) bestimmt. Der Null am nächsten liegende Eigenwert für  $a^2$  beträgt 7,838, wobei diese Lösung des Eigenwerts auch in der Literatur Bestätigung findet.<sup>67</sup>

$$\left( \frac{7,838 EJ}{A \rho g} \right)^{1/3} = L_S \quad (3.18)$$

Mit diesem Eigenwert wurde die kritische Länge  $L_{S,kri}$  der Polymer-Nano- und Mikrostäbe für die verwendeten Modellpolymere berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

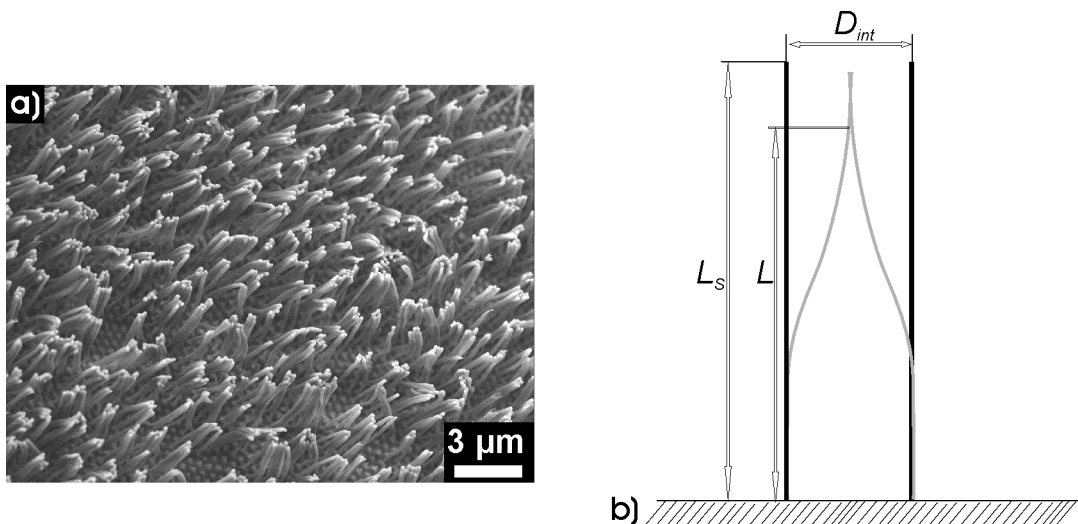
Polymer	PS	PVDF	PO 77F
$L_{S,kri}$ ( $D_S$ : 120 nm) [ $\mu\text{m}$ ]	1307	1003	510
Aspektverhältnis ( $L_{S,kri}/D_S$ )	10894	8361	4248
$L_{S,kri}$ ( $D_S$ : 1 $\mu\text{m}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	5373	4124	2095
Aspektverhältnis ( $L_{S,kri}/D_S$ )	5373	4124	2095

**Tabelle 3.2.:** Kritische Längen  $L_{S,kri}$  und Aspektverhältnisse bei denen Polymer-Nanostäbe ( $D_S$ : 120 nm) und Polymer-Mikrostäbe ( $D_S$ : 1  $\mu\text{m}$ ) aufgrund ihres Eigengewicht einknicken.

Die Tabelle zeigt, dass sowohl die Stäbe aus Polymeren mit spröden und bruchempfindlichen Eigenschaften als auch die Polymerstäbe aus Materialien mit duktilen Eigenschaften erst ab einem Aspektverhältnis von über 2000 einknicken. Die PO77F-Nanostäbe in Abbildung 3.9 zeigen jedoch, dass das Versagen der Polymerstäbe schon bei kleineren Aspektverhältnissen auftritt.

### 3.2.3. Knicken der Polymerstäbe durch Wechselwirkung zum Stabnachbarn

Neben der Belastung durch ihr Eigengewicht müssen die Polymerstäbe im Array noch eine weitere Kraft erfahren, die sie aus ihren instabilen Gleichgewicht drängt. Kommen sich zwei Polymerstäbe nahe genug, so kann sich zwischen ihnen eine laterale Adhäsionskraft  $F_{Ad}$  ausbilden, die die Stabspitzen zusammenzieht und in den Stäben wiederum ein Biegemoment hervorruft. Bei schlanken Polymerstäben, die im Array nur eine sehr kleine Distanz  $2w$  zueinander haben, kann dies der Fall sein. Abbildung 3.13a zeigt die Draufsicht auf ein PO 77F-Nanostabarray ( $D_S = 120$  nm,  $L_S = 4$   $\mu$ m,  $D_{int} = 500$  nm). Die Spitzen der Polymer-Nanostäbe haften mit ihren Nachbarn zusammen und die Stäbe sind aufgrund der daraus resultierenden Biegemomenten geknickt. Das beschriebene Phänomen ist aus der Technologie des Mikrokontaktdruckens bekannt.<sup>68,69</sup> Mikrokontaktdrucken ist ein lithografisches Verfahren, bei dem mit mikrostrukturierten Stempeln Strukturen auf flachen Substraten generiert werden.<sup>70</sup> Die verwendeten Stempel bestehen aus Polymeren mit einem besonders geringem  $E$ , vorzugsweise Elastomeren wie Polydimethylsiloxan. Durch die Verwendung von solchen Materialien treten schon bei geringen Aspektverhältnissen Störungen in der Integrität der Struktur auf. Glassmaker und Koautoren haben zur besseren Dimensionierung der Stempel ein mathematisches Model entwickelt, mit dem es möglich ist, die kritische Länge  $L_{S,kri}$  zweier zusammengefallener Stäbe abhängig von den geometrischen und mechanischen Eigenschaften zu bestimmen.<sup>69</sup> Es konnte gezeigt werden, dass sich das Model ohne weiteres auf andere Polymere übertragen lässt.<sup>51,71</sup>



**Abbildung 3.13.:** Polymer-Nanostäbe mit einer Länge  $L_S > L_{S,kri}$  fallen aufgrund von Adhäsionskräften untereinander zusammen. a) REM-Aufnahme von einem PO 77F-Nanostabarray ( $D_S = 120$  nm,  $L_S = 4$   $\mu$ m,  $D_{int} = 500$  nm), die aufgrund von Adhäsionskräften zusammengelassen sind. b) Schematische Darstellung zweier Polymerstäbe und deren Verformung durch Adhäsion der Stäbe

Dieses Model beruht auf der Bestimmung der resultierenden Knickenergie  $U_K$ , die im Stab aufgrund der lateralen Belastung gespeichert wird.

$$U_K = \frac{12EJw^2}{L^3} \quad (3.19)$$

Die Distanz  $2w$  zwischen den benachbarten Stäben berechnet sich durch  $2w = D_{int} - D_S$ . Die Länge  $L$  beschreibt den Bereich der Stäbe, die nicht mit ihren Nachbarn in Kontakt stehen. Aus Abbildung 3.13b ist ersichtlich, dass die Stäbe, die eine Länge  $L_S < L$  aufweisen, der lateralen Adhäsionskraft widerstehen können und nicht ausknicken. Somit entspricht  $L = L_{S,kri}$  und kann durch eine Energiebilanz bestimmt werden. Wird  $L$  um die infinitesimale Länge  $dL$  verlängert, so muß die Knickenergie  $U_K$  im Stab abnehmen.

$$-\frac{dU_K}{dL} = \frac{36EJw^2}{L^4} \quad (3.20)$$

Unter der Voraussetzung, dass die beiden Stäbe nur durch die laterale Adhäsionskraft aus ihrem instabilen Gleichgewicht verschoben werden, kann die Änderung der Knickenergie  $dU_K$  mit der Energie  $(2\gamma_{s,l}2r_c - U_{Ad})dL$ , die benötigt wird um die Stäbe um die Länge  $dL$  auseinander zu ziehen, gleichgesetzt werden. Die Adhäsionsenergie  $U_{Ad}$  berechnet sich durch

$$U_A = \frac{\pi ER_S^2}{32(1-\mu^2)} * \left(\frac{r_C}{R_S}\right)^4 \quad (3.21)$$

$$r_C = \left(\frac{32R_S^2\gamma_{s,l}(1-\mu^2)}{\pi E}\right)^{1/4} \quad (3.22)$$

Der Radius  $r_c$  entspricht dabei dem Radius der Kontaktfläche, die sich zwischen den beiden Stäben ausbildet,  $R_S = D_S/2$  dem Radius des Stabquerschnittes und  $\gamma_{s,l}$  der Oberflächenenergie des verwendeten Polymers. Daraus ergibt sich für die Energiebilanz 3.20 und die kritische Länge  $L_{S,kri}$

$$36EJw^2\frac{dL}{L^4} = (2\gamma_{s,l}2r_c - U_A)dL \quad (3.23)$$

$$L_{S,kri} = \left(\frac{36EJw^2}{2\gamma_{s,l}2r_c - U_A}\right)^{1/4} \quad (3.24)$$

Unter Berücksichtigung von (3.21) und (3.22) ergibt sich nach Glassmaker u.a.<sup>69</sup> für das betrachtete System eines schlanken Polymerstabes mit runden Querschnitt (Flächentmoment 2. Ordnung  $J = \pi R_S^4/4$ ) folgender mathematischer Zusammenhang für  $L_{S,kri}$ .

$$\left(\frac{\pi^4 \frac{E}{(1-\nu^2)} R_S}{2^{11} \gamma_{s,l}}\right)^{1/12} \left(\frac{12ER_S^3 w^2}{\gamma_{s,l}}\right)^{1/4} = L_{S,kri} \quad (3.25)$$

### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse

Für die verwendeten Modellpolymere wurden die kritischen Längen  $L_{S,kri}$ , bei der Polymerstäbe durch die Adhäsionskraft untereinander knicken, nach 3.25 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Polymer	PS	PVDF	PO 77F
$L_{S,kri}$ ( $D_S$ : 120 nm, $D_{int}$ : 500 nm) [ $\mu\text{m}$ ]	4,25	4,12	1,64
Aspektverhältnis ( $L_{S,kri}/D_S$ )	35,4	34,3	13,7
$L_{S,kri}$ ( $D_S$ : 1 $\mu\text{m}$ , $D_{int}$ : 2 $\mu\text{m}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	35,2	34,1	13,6
Aspektverhältnis ( $L_{S,kri}/D_S$ )	35,2	34,1	13,6

**Tabelle 3.3.:** Kritische Länge  $L_{S,kri}$  bei der Polymer-Nanostäbe ( $D_S$ : 120 nm) und Polymer-Mikrostäbe ( $D_S$ : 1  $\mu\text{m}$ ), aufgrund der Wechselwirkung einknicken.

Die Ergebnisse in Tabelle 3.3 zeigen, dass die Wechselwirkung der Stäbe untereinander die ausschlaggebende Belastung für das Ausknicken der Stäbe darstellt. Würde man die Distanz  $2w$  zwischen den Stäben erhöhen, so würden die Wechselwirkungen zwischen den Stäben abnehmen und es könnten Arrays mit längeren Stäben hergestellt werden. Die nächste Limitierung des Aspektverhältnisses würde sich dann durch das Eigengewicht der Polymerstäbe ergeben.

Im Realfall ist allerdings davon auszugehen, dass, abhängig von der Anwendung der Polymer-Stabarrays, die Polymerstäbe mit hohen Aspektverhältnissen schon vor Erreichen der kritischen Belastung, durch  $F_{Eig}(z)$  oder  $F_{Ad}$  ausknicken werden. Während der Bearbeitung und der Nutzung der Stabarrays können immer wieder Belastungen auftreten, die die Stabilität der Stäbe überschreiten und damit die Integrität der Stabarrays stören. Des Weiteren zeigen teilkristalline Polymermaterialien, abhängig von der Porenstruktur und dem Porendurchmesser, andere Kristallstrukturen.<sup>72</sup> Dies hat ebenfalls Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Polymerstäbe. Ein nächster Schritt wäre deswegen die experimentelle Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Polymerstäbe im Array. Mit diesen Ergebnissen können die Polymer-Stabarrays abhängig von deren Anwendung und unter der Berücksichtigung einer Knicksicherheit  $S_K$ , nach Abschnitt 3.2.1 so dimensioniert werden, dass sie Belastungen zu einem gewissen Grad widerstehen können.

### 3.3. Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse

#### 3.3.1. Bildentstehung im Rasterelektronenmikroskop

Um die hergestellten Polymerstäbe und deren Anordnung im Array zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit unter anderen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist schematisch in Abbildung 3.14 dargestellt.

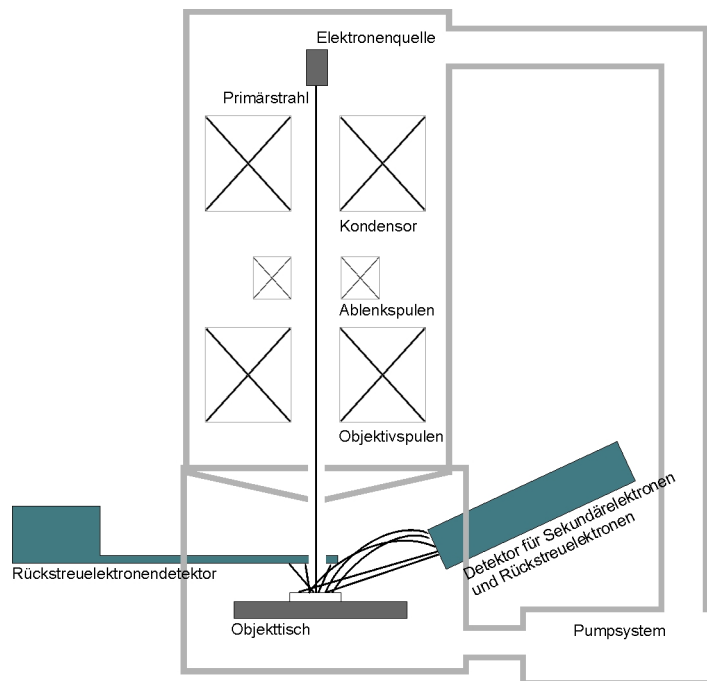
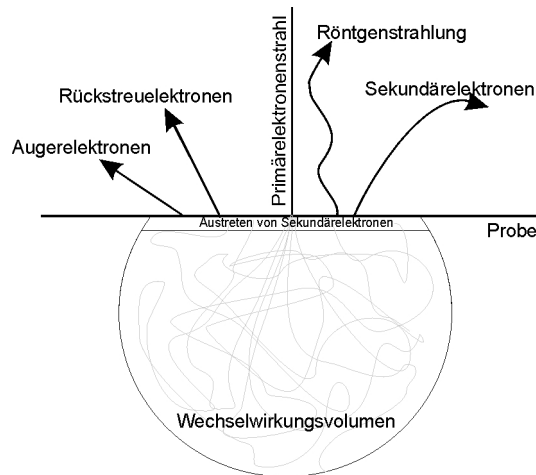


Abbildung 3.14.: Schema eines Rasterelektronenmikroskopes

Die Elektronenquelle besteht in der Regel aus einer Glühkathode. Dies ist ein dünner Wolframdraht oder ein spitzer Lanthanhexaboridkristall, aus dem bei Erwärmung Elektronen austreten. In neueren Geräten werden zunehmend Feldemissionkathoden aus dünnen Wolframspitzen verbaut. Bei diesen Elektronenquellen wird durch das Anlegen von hohen elektrischen Feldern eine Feldemission durch den Tunneleffekt ermöglicht. Die erzeugten Elektronenstromdichten sind ca.  $10^9$  mal größer als bei einer klassischen Wolframkathode.<sup>73</sup> Dadurch lassen sich auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen qualitativ hochwertige REM-Abbildungen erzeugen. Die Kondensorlinse, die sich hinter der Elektronenquelle befindet, ist für die weitere Fokussierung des Elektronenstrahls zuständig. Das Ablenkensystem ist für das Abrastern der Probe zuständig. Dabei kann der Strahlfleck durch die Ablenkspulen in verschiedenen Geschwindigkeiten über die Probe geführt werden. So wird die Probenfläche Punkt für Punkt abgerastert. Die letzte Linse ist die Objektivlinse. Durch sie wird der Primärstrahl auf die, im Abstand von einigen Millimetern bis Zentimetern unter dem Polschuh der Objektivspule befindliche, Probe fokussiert.<sup>74</sup> Trifft der Primärelektronenstrahl auf die Probenoberfläche, dringen die Elektronen in die Probe ein und wechselwirken mit den Atomen. Die Eindringtiefe und somit das Wechselwirkungsvolumen der Elektronen des Primärstrahls ist abhängig von dessen Energie und der Dichte des untersuchten Materials. Ein schematisches Beispiel des Wechselwirkungsvolumens ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Im Wechselwirkungsvolumen finden elastische und inelastische Stöße der eingebrachten Primärelektronen (PE) mit den Atomen statt. Die Rückstreuelektronen (RE) entstehen durch elastische Stöße der PE mit den Atomkernen im Material. Sie besitzen eine hohe Energie, ähnlich der Energie der PE und können über weitere elastische oder inelastische Stöße die Probe wieder verlassen.

### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse



**Abbildung 3.15.:** Schematische Darstellung des Wechselwirkungsvolumens. Der Primärelektronenstrahl dringt in die Probe ein. Durch elastische und inelastische Stöße mit den Atomen in der Probe werden verschiedene Wechselwirkungsprodukte erzeugt

Durch inelastische Stöße der PE oder auch der RE in der Elektronenhülle der Atome werden weitere Wechselwirkungsprodukte, wie Sekundärelektronen (SE), Röntgenstrahlung oder Augerelektronen, erzeugt. SE besitzen eine sehr geringe Energie ( $< 50$  eV) und können die Probe aus tieferen Bereichen des Wechselwirkungsvolumens nicht verlassen. SE, die die Probe verlassen, kommen demnach nur aus oberflächennahen Bereichen des Wechselwirkungsvolumens.

Die energiereichen RE werden im allgemeinen durch einen Halbleiterdetektor detektiert. Er besteht aus einem p-dotierten Siliziumsubstrat, auf dem ein p-n-Übergang abgeschieden wurde. RE erzeugen Elektronenlochpaare in dem p-n-Übergang und somit ein verarbeitbares Signal. Halbleiterdetektoren sind in ihren Ausmassen sehr klein und können deswegen in unmittelbarer Nähe zur Probe positioniert werden. Dadurch erfassen sie einen Großteil der RE, die die Probe verlassen. In der Regel wird auf der Oberfläche des p-n-Übergangs noch eine Metallschicht aufgedampft. Diese hat den Vorteil, von der Probe emittierte Photonen zu reflektieren, so dass diese die Messung nicht verfälschen. SE können nicht durch den Halbleiterdetektor erfasst werden. Durch ihre relativ niedrige Energie müssten sie nochmals beschleunigt werden, um Elektronenlochpaare im Halbleiterdetektor zu erzeugen. Mit dem Everhart-Thornley-Detektor können sowohl RE als auch SE detektiert werden. Der Aufbau dieses Detektors basiert auf der Kombination eines Szintillators und eines Photomultipliers. Vor dem Szintillator befindet sich ein Kollektor. Dieser kann mit einem positiven Potential  $U \approx 100$  V die energiearmen SE förmlich ansaugen. Dadurch können auch SE erfasst werden, die eine vom Detektor abgewandte Seite der Probe verlassen. Deswegen erscheinen in SE-Bildern Seiten, die vom Detektor abgewandt sind, nicht schwarz.<sup>75</sup> Vom Kollektor werden die SE, durch ein Potential von ca. 10 kV, auf den Szintillator beschleunigt, indem dann durch die SE Photonen erzeugt werden. Diese werden über einen Lichtleiter zu einem Photomultiplier geführt und verstärkt. Das Signal des Photomultipliers wird anschließend digitalisiert und als Bildpunkt bzw. Pixel in der REM-Abbildung ausgegeben. Wird das Potential am Kollektor ausgeschaltet, werden nur noch die zum Detektor hin gestreuten energiereichen RE von Szintillator erfasst. Aufgrund der größeren

Bauweise befindet sich der Everhart-Thornley Detektor im Vergleich zum Halbleiterdetektor in einen größeren Abstand zur Probe und die Ausbeute an detektierten RE ist kleiner. Die in den REM-Abbildungen entstehenden Kontrastunterschiede sind im wesentlichen auf 4 verschiedene Kontrastarten zurückzuführen.<sup>73</sup>

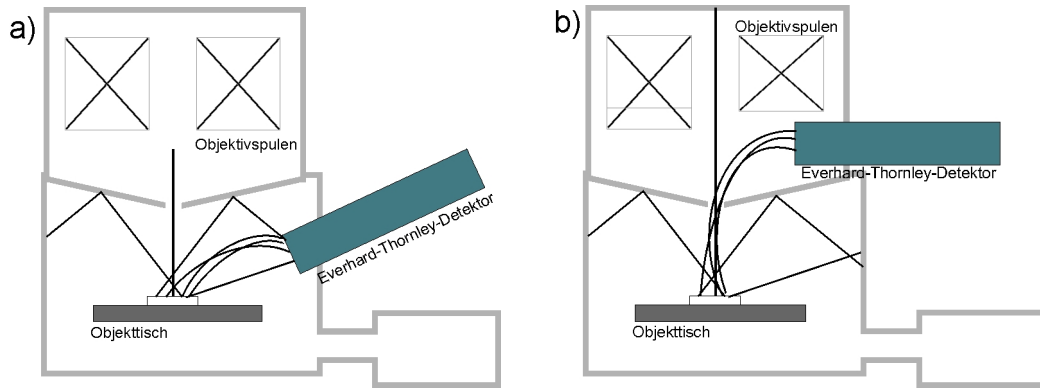
- **Materialkontrast:** Die Streuprozesse des Primärstrahls in der Probe sind abhängig von der Ordnungszahl der in der Probe befindlichen Atome. Größere Atome streuen die eingebrachten PE häufiger und erscheinen in der resultierenden REM-Abbildung heller. Deswegen liefern RE vor allem Informationen über die elementarische Zusammensetzung der Probe.
- **Topografiekontrast:** Die aus dem Probenmaterial austretenden SE stammen aus einer dünnen Schicht des Wechselwirkungsvolumens in der Nähe der Probenoberfläche (Dicke:  $\approx 10$  nm). Dadurch besitzen diese Elektronen Informationen über den topografischen Aufbau der Probenoberfläche.
- **Potentialkontrast:** Der Potentialkontrast resultiert aus Bereichen, die auf einen negativen oder positiven Potential liegen. Bei negativen Potential wird die Austrittsarbeit der Elektronen verringert und diese Bereiche erscheinen heller in der REM-Abbildung. Umgedreht ist es bei positiven Potentialen. Diese Bereiche erhöhen die Austrittsarbeit der Elektronen, sodass diese Bereiche dunkel erscheinen.
- **Kristallografiekontrast:** Durch diesen Effekt können Kristallorientierungen der Probe untersucht werden. Dieser Effekt ist sehr gering und wird durch den Einfall der PE unter unterschiedlichen Winkeln erzeugt. Voraussetzung ist jedoch, dass die Probenoberfläche sehr glatt ist, sonst wird die entstehende REM-Abbildung vom Topografiekontrast dominiert.

Für die qualitativen Untersuchungen der Polymer-Stabarrays sind die topografischen Informationen, die die SE liefern von besonderer Bedeutung. Deswegen sollten die anderen Kontrasteffekte weitestgehend ausgeschlossen werden. Aufgrund ihrer hohen Energie verlassen die RE die Probenoberfläche auf geradlinigen Bahnen und können nicht wie die energieärmeren SE von einem Potential zum Everhart-Thornley Detektor abgelenkt werden (Abbildung 3.16a). Deswegen ist die Ausbeute der RE bei einem Everhart-Thornley Detektor ohnehin geringer, als die Ausbeute der SE. Sollen nur SE erfasst werden muß der Detektor außer Sichtweite der Probe platziert werden. Wird der Detektor im Polschuh der Objektivlinse platziert (Inlens-Detektor, Abbildung 3.16b), ist er für die RE unerreichbar. Die SE dagegen können durch die Öffnung im Polschuh mittels eines elektrischen Feldes zum Detektor geführt werden. Durch den Inlens-Detektor wird nicht das gesamte Spektrum der SE erfasst. Insbesondere SE, die durch Wechselwirkungen der RE mit der Wand der Probenkammer erzeugt werden, bleiben vom Detektor ungesehen. Die REM-Abbildung wird nur durch SE, die das Material in der Nähe des Primärstrahls verlassen gebildet und besitzt daher eine bessere Auflösung.

Jedoch fehlen den REM-Abbildungen der Inlens Anordnung, im Gegensatz zu REM-Abbildungen mit der konventionellen Anordnung, der räumliche Eindruck. Dieser entsteht bei der konven-



### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse



**Abbildung 3.16.:** Schematische Anordnung des Everhard-Thornley-Detektors im REM. a) Konventionelle Anordnung; b) Platzierung des Detektors über dem Polschuh der Obejektivlinse (Inlens-Detektor)

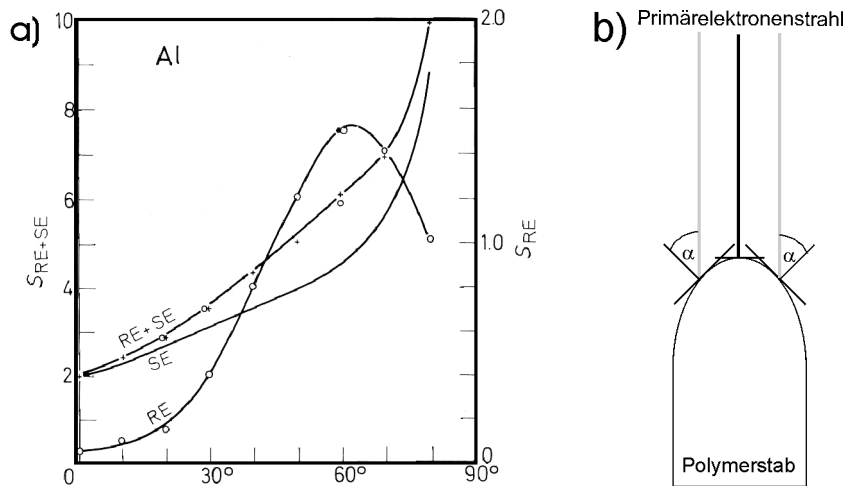
tionellen Anordnung, durch die Erfassung des gesamten Spektrums der SE, der Erfassung der RE und der Anordnung in einen Winkel zur Probenoberfläche. Deswegen wurden die Proben mit einer konventionellen Anordnung des Everhard-Thornley-Detektors untersucht.

Die Kontrastentstehung der SE durch die Topografie der Probenoberfläche ist im wesentlichen auf die Abhängigkeit der Signalintensität  $S_{SE}$  der SE zum Einfallswinkel  $\alpha$  des Primärstrahls zurückzuführen. Die Abhängigkeit der der Signalintensität  $S_{SE}$  von  $\alpha$  ist durch folgenden Ausdruck gegeben.

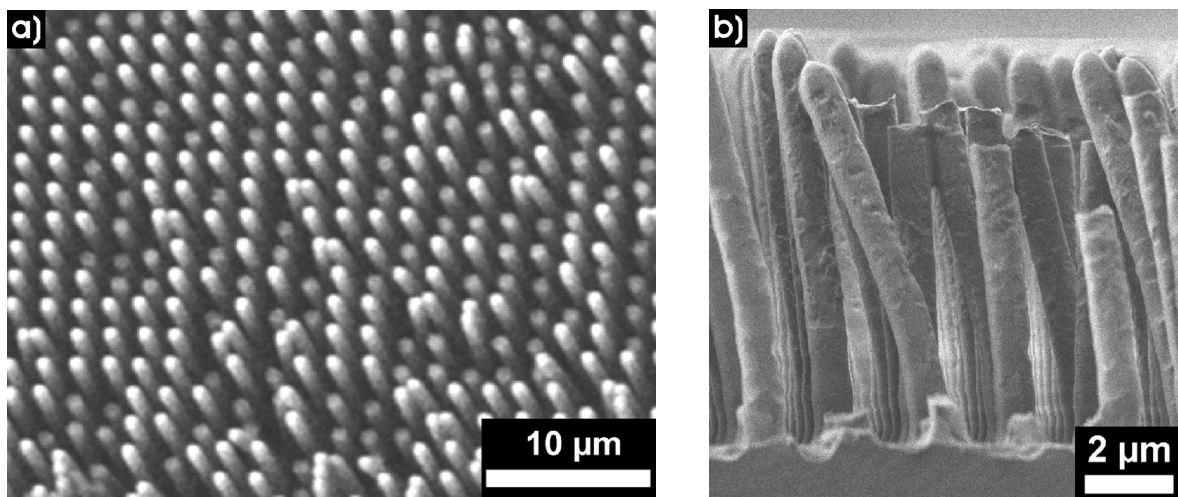
$$S_{SE} \approx \frac{1}{\cos\alpha} \quad (3.26)$$

Dadurch wird verständlich, dass bei einen kleiner werdenden Einfallswinkel  $\alpha$  die Intensität abnimmt und minimal wird. Geht der Wert für  $\alpha$  dagegen gegen  $90^\circ$ , wird die Intensität maximal. Dadurch kommt es bei REM-Abbildungen mittels SE, vor allem an den Rändern und Kanten der Objekte, zu sehr hellen Bereichen. Dieser Effekt wird als Kanteneffekt bezeichnet. Abbildung 3.17a zeigt die Abhängigkeit von  $S_{SE}$  zu  $\alpha$ .<sup>75</sup> Es ist zu erkennen, dass auch die RE eine Abhängigkeit der Signalintensität  $S_{RE}$  von  $\alpha$  zeigen. Jedoch ist dieses Verhalten der RE vernachlässigbar klein. Das Signal der RE wird im Diagramm fünfmal erhöht dargestellt. Abbildung 3.17b verdeutlicht die Kontrastentstehung mittels SE an den Spitzen der Polymerstäbe. Die Abbildung zeigt schematisch die Abrasterung einer Polymerstabspitze mit dem Primärelektronenstrahl und die Änderung von  $\alpha$ . Demnach sollten die halbrunden Spitzen der Polymerstäbe sehr hell in der REM-Abbildung erscheinen, während abgebrochene Spitzen mit einer flachen Oberfläche lediglich an den Grenzen der Oberfläche etwas heller erscheinen sollten. Die flache Oberfläche dagegen sollte dunkler sein. Betrachtet man eine REM-Aufnahme der Polymer-Mikrostäbe, z. B. Abbildung 3.18a, erkennt man deutlich die oben beschriebenen Eigenschaften der Entstehung von Topografiekontrast und Helligkeit in der Aufnahme.

Aufgrund des überwiegend hohen Einfallswinkels des Primärelektronenstrahls auf den halbrunden Spitzen der Polymerstäbe besitzen die Pixel, die in der REM-Abbildung diesem Bereich entsprechen, ebenfalls eine hohe Intensität für die Helligkeit (Pixelintensität  $I$ ). Die abgebro-



**Abbildung 3.17.:** a) Signal-Neigungskurve für die Signalintensität der SE, RE und SE+RE in Abhängigkeit zum Einfallswinkel  $\alpha$  des Primärstrahles. Reproduziert aus L. Reimer u.a., Rasterelektronenmikroskopie, Springer, 1. Auflage, 1977.;<sup>75</sup> b) Schematische Darstellung der Änderung des Einfallswinkels  $\alpha$  während der Abrasterung eines Polymerstabes mit halbrunder Spitze



**Abbildung 3.18.:** REM-Aufnahmen eines PO 77F-Mikrostabarrays herausgezogen aus makroporösen Silizium ( $D_S = 1 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ ), a) Draufsicht mit abgebrochenen Stäben (dunkle Stäbe) und b) Seitenansicht mit intakten Stäben (runde Enden) und abgebrochenen Stäben (flache Enden).

chenen Stäbe erscheinen im Gegensatz dazu dunkler, was auf einen geringeren Wert für  $\alpha$  zurückzuführen ist. Die Seitenansicht in Abbildung 3.18b verdeutlicht, dass die abgebrochenen Stäbe eine andere Oberflächentopografie besitzen und diese Bereiche in der REM-Abbildung folglich eine geringere Pixelintensität  $I$  haben sollten.

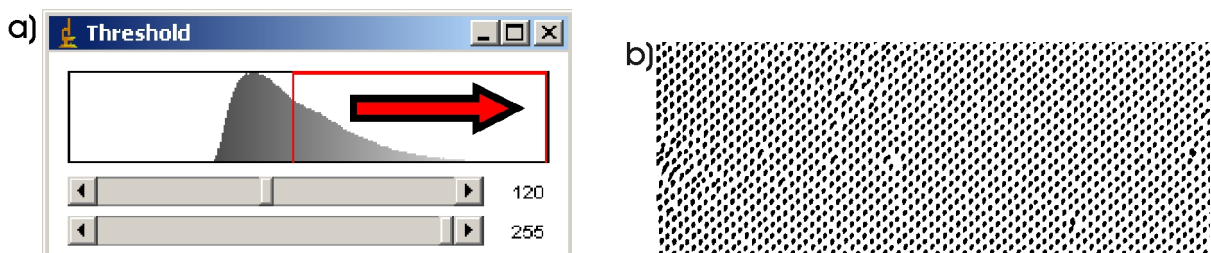
### 3.3.2. Realraum-basierende Bildanalyse

Der Unterschied der Pixelintensitäten  $I$ , der sich auf die Beschaffenheit der Polymerstäbe zurückführen lässt, kann für eine statistisch-morphometrische Auswertung der Bildinhalte im Realraum genutzt werden. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Polymer-Stabar-

### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse

rays wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop des Types JEOL 7500F durchgeführt. Die erzeugten REM-Aufnahmen sind digitale 8 bit Graustufen-Bilder mit einer Größe von 1280\*1000 Pixel. Die Einteilung der Graustufen bzw. der Helligkeit der REM-Aufnahmen erfolgte in 256 Stufen, von  $I = 0$  (schwarz) bis  $I = 255$  (weiß).

Das Verfahren der Realraum-basierenden Bildanalyse beruht auf der zahlenmäßigen Erfassung von Objekten (Stäben, Poren), die sich aufgrund von unterschiedlichen Werten für  $I$  vom Hintergrund abheben. Dadurch können ihre Größe, Form und Anordnung zueinander bestimmt werden. Die Schwierigkeit dieser Methode liegt in der fehlerfreien Definition der Objektgrenzen. Dafür wird, durch ein geeignetes Bildverarbeitungsprogramm, ein Schwellenwert  $I_T$  für die Pixelintensität  $I$  im Helligkeits-Histogramm festgelegt (Abbildung 3.19a). Nur Bereiche mit  $I > I_T$  werden dann vom Programm zur Auswertung erfasst. Mit einem entsprechend gewählten  $I_T$  ist es somit möglich, die Nano- oder Mikrostäbe, die in der jeweiligen REM-Aufnahme dargestellt werden, vom Hintergrund des Bildes eindeutig zu trennen. Für die Auswertung der REM-Aufnahmen, die Festlegung von  $I_T$  und die Datenextraktion wurde das Bildbearbeitungsprogramm *Image J* (Image J 1.42q) verwendet.



**Abbildung 3.19.:** a) Helligkeits-Histogramm einer REM-Aufnahme von Polymer-Mikrostäben. Der eingestellte Schwellenwert  $I_T$  beträgt 120. Der rote umrahmte Bereich entspricht dem Bereich der Pixelintensitäten  $I$ , die über dem Schwellenwert  $I_T$  liegen. b) Bearbeitete REM-Aufnahme. Die schwarzen Bereiche entsprechen den Bereichen, deren Pixelintensität  $I$  über dem Schwellenwert  $I_T = 120$  liegt.

Zusammenhängende Pixelbereiche, die über dem Schwellenwert liegen, werden von dem Bildbearbeitungsprogramm als ein Objekt gesehen, dessen Mittelpunkt, durch das Bildbearbeitungsprogramm, als geometrisches Zentrum definiert wird (Abbildung 3.19b). So lässt sich die Anzahl der Objekte, deren Form, Größe, Position und deren Abstände zueinander bestimmen.

#### Quantifizierung des Ordnungsgrades der Polymer-Nano- und Mikrostabarrays

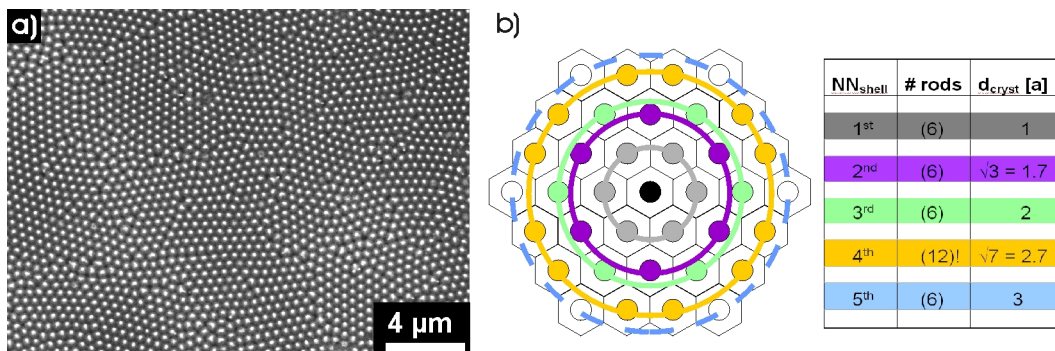
Diese Daten sind die Grundlage für die Berechnung von Häufigkeitsverteilungen, wie Paarverteilungsfunktionen (PDF, engl.: *Pair distribution function*) und Winkelverteilungsfunktionen (ADF, engl.: *Angle distribution function*).<sup>17,76</sup> Die PDF ist eine Verteilung der Stababstände und beinhaltet Informationen über die Abstände zum nächsten Nachbarn und über die Korrelation der Abstände zu weiter entfernten Stäben. Durch die bekannte Vergrößerung der REM-Aufnahme und die Möglichkeit, diese Größenskalierung im Bildbearbeitungsprogramm auf die REM-Aufnahmen anzuwenden, können die Abstände zu dem nächsten Nachbarn bestimmt werden. Dafür werden die relativen Häufigkeiten der Stababstände gegenüber dem Ab-

### 3 Polymer-Nanostäbe und deren qualitative Anordnung im Array

stand der Stäbe zueinander aufgetragen. Die relativen Häufigkeiten der Stababstände lassen sich aus den absoluten Häufigkeitswerten der Abstände geteilt durch die Gesamtzahl der Stäbe ( $counts\_D_{int}/rods$ ) ermitteln. Der Verlauf der resultierenden Kurve und deren Form liefert somit Aussagen über die Qualität der im REM untersuchten Stabarrays. Bei der ADF werden Aussagen über die Häufigkeiten der Winkel, die zwischen einem Stab und zwei direkten Nachbarn aufgespannt werden, gemacht. Hierfür werden die relativen Häufigkeiten der Winkel – in diesen Fall aus den absoluten Häufigkeitswerten der Winkel geteilt durch die Gesamtzahl der Stäbe ( $counts\_Angle/rods$ ) bestimmt – gegen den Winkel aufgetragen. Aus der resultierenden Kurve der Verteilung lässt sich der häufigste Winkel bestimmen, wobei dieser charakteristisch für den Gittertyp ist. Die Güte und Qualität dieser Verteilungsfunktionen lässt sich durch die Halbwertsbreite der PDF bzw. ADF bestimmen. Die Auswertung der Halbwertsbreite der jeweiligen Maxima der Häufigkeitsverteilungen erlaubt eine quantitative Aussage über die Güte der Stabarrays. Als Gütefaktor wird die relative Halbwertsbreite  $\varepsilon$  eingeführt. Die Berechnung von  $\varepsilon$  erfolgt über

$$\varepsilon = \frac{A_H}{A_{Max}} * 100\% \quad (3.27)$$

$A_H$  entspricht dabei der Halbwertsbreite des betrachteten Maximums der PDF bzw. ADF und  $A_{Max}$  dem Abstand bzw. Winkel des betrachteten Maximums.<sup>17</sup> Die Paarverteilungsfunktionen bzw. Winkelverteilungsfunktionen wurden mit den Fortran-Programmen PDF\_B.exe und ANG\_B.exe<sup>77</sup> berechnet.



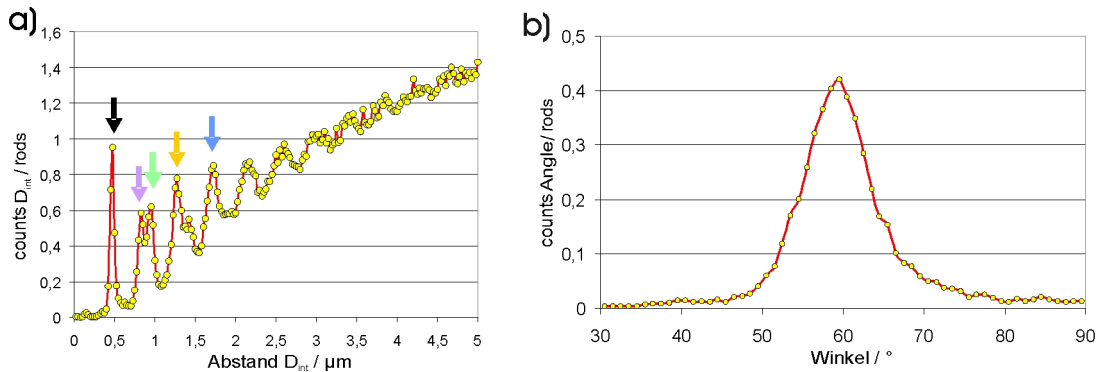
**Abbildung 3.20.:** a) REM-Aufnahme eines Polymer-Nanostabarrays aus PO 77F ( $D_S = 120$  nm,  $L_S = 1 \mu\text{m}$ ) mit hexagonaler Anordnung der Nanostäbe. b) Schematische Darstellung der Verteilung der nächsten Nachbarn in einem idealen hexagonalen Gitter und die Berechnung der Abstände der nächsten Nachbarn

Abbildung 3.20 zeigt eine REM-Aufnahme eines PO 77F-Nanostabarrays, wie sie für die Bildanalyse im Realraum verwendet wurde ( $D_S = 120$  nm,  $L_S = 1 \mu\text{m}$ ). Die Gitterkonstante  $D_{int}$ , vorgegeben durch das abgeformte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat der untersuchten Stabarrays, betrug ca. 500 nm. Die schematische Darstellung zeigt die Verteilung der nächsten Nachbarn in einem idealen hexagonalen Gitter. Die nächsten Nachbarn befinden sich demnach auf Kreisbahnen  $NN_{shell}$  mit Abständen, die sich mit  $D_{int} * d_{cryst} [a]$  berechnen lassen. Der Wert für  $d_{cryst} [a]$  entspricht

### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse

dabei dem relativen Abstand der Kreisbahn  $NN_{shell}$  zum betrachteten Polymerstab. Mit dem auferlegten  $I_T$  konnten 2103 Stäbe in der REM-Aufnahme indentifiziert werden.

Die berechnete PDF in Abbildung 3.21a zeigt die Verteilung der relativen Häufigkeit der Stababstände bezogen auf den Abstand zu den nächsten Nachbarn. Aus der x-Achse des Diagramms lässt sich die  $D_{int}$ , der Abstand zum nächsten Nachbarn, von 500 nm entnehmen. In Abständen von 870 nm und 1  $\mu\text{m}$  befinden sich die nächsten Kreisbahnen mit Stäben. Eine besonders hohe Anzahl von Stäben wird auf der Kreisbahn mit einen Abstand von 1,3  $\mu\text{m}$  erfasst.



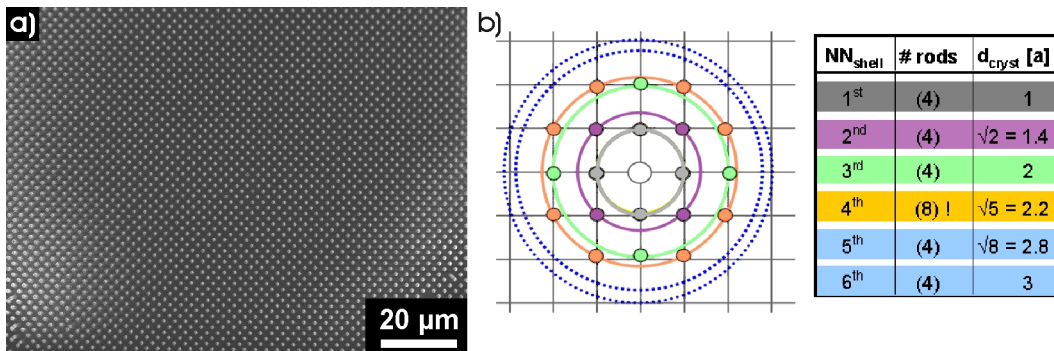
**Abbildung 3.21.:** a) PDF des Polymer-Nanostabarrays aus Abbildung 3.20. Aus der PDF lässt sich der Stababstand zum nächsten Nachbarn und zu den Nachbarn darüberhinaus ablesen. b) ADF des Polymer-Nanostabarrays aus Abbildung 3.20. Die ADF beschreibt den Winkel, der zwischen einem Stab und zwei seiner direkten Nachbarn aufgespannt wird.

Die PDF nimmt mit größer werdenden  $D_{int}$  zu und wird unscharf. Der Grund dafür ist die Domänenstruktur der hexagonal angeordneten Poren im verwendeten Aluminium-Templat. Diese Domänen wurde bei der Replikation auf die Polymer-Nanostabarrays übertragen. Die Polymer-Nanostabarrays besitzen deswegen ebenfalls eine Domänenstruktur an deren Domänengrenzen Defekte in der Anordnung der Nanostäbe vorzufinden sind. Die relative Halbwertsbreite für den ersten Peak der PDF und somit der Gütefaktor für das Gitter  $D_{int}$ , ist  $\epsilon_{PDF} = 7,4 \%$ . In Abbildung 3.21b ist die ADF dargestellt. Die enge Verteilung um den Winkel von  $60^\circ$  zeigt, dass die nächsten Nachbarn der Nanostäbe in einen Winkel von  $60^\circ$  um den betrachteten Nanostab herum angeordnet sind, was einer hexagonalen Anordnung der Nanostäbe entspricht. Die Halbwertsbreite der ADF liegt bei  $\epsilon_{ADF} = 8,3 \%$ .

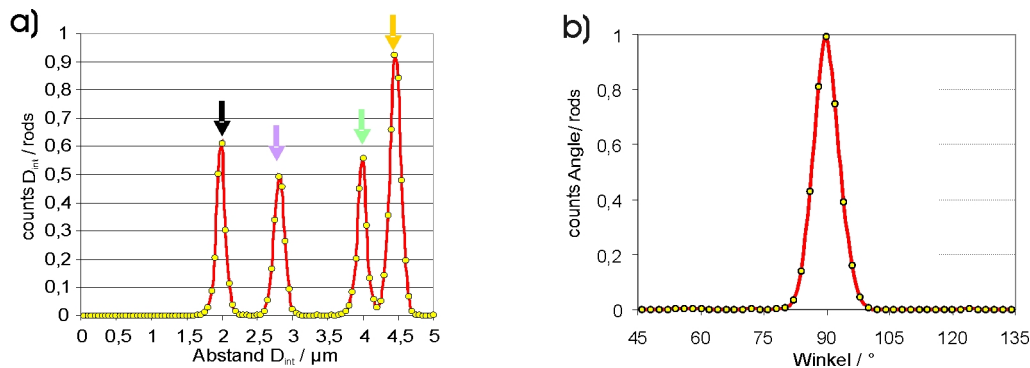
Abbildung 3.22 zeigt die Realraum-basierende Untersuchung eines quadratisch angeordnetem PO 77F-Mikrostabarrays herausgezogen aus makroporösem Silizium. Die in Abbildung 3.22a abgebildeten Mikrostäbe ( $D_S = 1 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ ) bestehen ebenfalls aus PO 77F und besitzen ein  $D_{int}$  von 2  $\mu\text{m}$ . Das verwendete makroporöse Silizium-Templat besitzt einen einkristallinen Ordnungsgrad. Das heißt, durch den einkristallinen Charakter des verwendeten Silizium-Templates, weisen die Porenstruktur und somit auch das aus ihr gezogene Polymer-Mikrostabarray keine Defekte in der Anordnung der Mikroporen bzw. Mikrostäbe auf. Die PDF in Abbildung 3.23a zeigt deswegen eine scharfe Verteilung der erfassten Stababstände.

Die nächsten Nachbarn besitzen einen Abstand von 2  $\mu\text{m}$  und die weiteren Mikrostäbe einen Abstand  $D_{int} * d_{cryst}$  vom betrachteten Mikrostab (Abbildung 3.22). Auch in diesen Gitter be-





**Abbildung 3.22.:** a) REM-Aufnahme eines Polymer-Mikrostabarray aus PO 77F ( $D_S$ : 1  $\mu\text{m}$ ,  $L_S$  = 10  $\mu\text{m}$ ) mit quadratischer Anordnung der Mikrostäbe. b) Schematische Darstellung der Verteilung der nächsten Nachbarn in einem idealen quadratischen Gitter und die Berechnung der Abstände der nächsten Nachbarn.



**Abbildung 3.23.:** a) PDF des Polymer-Mikrostabarrays aus Abbildung 3.22. b) ADF des Polymer-Mikrostabarrays aus Abbildung 3.22

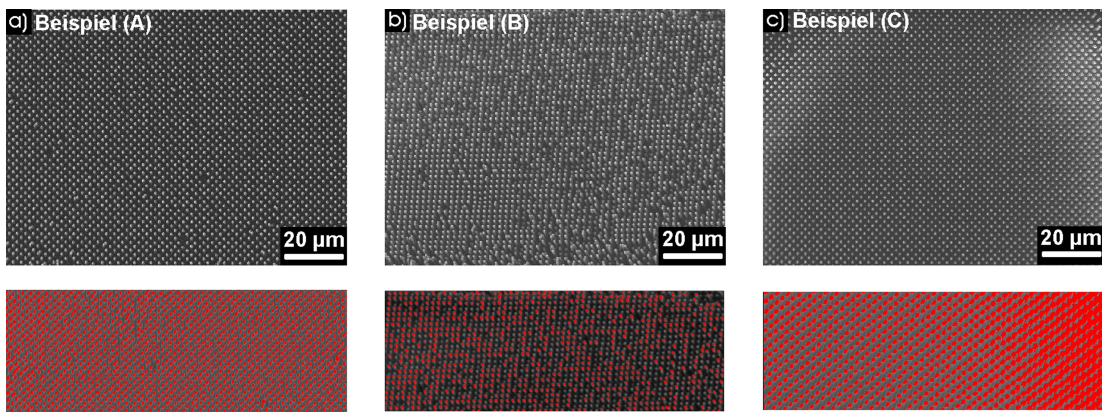
finden sich doppelt so viele Mikrostäbe auf der 4. Schale, was sich in der relativen Häufigkeit der erfassten Stababstände in der PDF widerspiegelt (Abbildung 3.23a). Die Mikrostäbe sind in einen Winkel von  $90^\circ$  um den betrachteten Mikrostab verteilt, was einer quadratischen Anordnung der Mikrostäbe entspricht. Die scharfe Peak in der ADF (Abbildung 3.23b) ist ebenfalls ein klares Indiz für den hohen Ordnungsgrad der Mikrostäbe. Die schmalen relativen Halbwertsbreiten der PDF ( $\epsilon_{PDF} = 5\%$ ) und der ADF ( $\epsilon_{ADF} = 5,6\%$ ) verdeutlichen die hervorragende Ordnung der Polymer-Mikrostäbe im Array.

#### Bestimmung des Anteils abgebrochener Polymerstäbe

Um die Qualität der herausgezogenen Polymerstäbe weiter zu beurteilen, wurde die Bildanalyse im Realraum erweitert. Es sollte eine Möglichkeit gefunden werden, um kürzere abgebrochene Polymerstäbe von langen, intakten Polymerstäben zu unterscheiden und somit eine quantitative Bestimmung des Anteils  $N_V$  defekter Polymerstäbe zu ermöglichen. Abbildung 3.18a zeigt ein Mikrostabarray aus PO 77F-Mikrostäben, dessen Stäbe teilweise abgebrochen sind. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächentopografie der abgebrochenen Polymerstäbe (flache Enden) im Vergleich zu den intakten Polymerstäben (runde Enden) (Abbildung 3.18b)

### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse

zeigen die Bereiche der jeweiligen Stabspitzen unterschiedliche Pixelintensitäten  $I$ . Intakte Stäbe besitzen einen höheren Wert für  $I$  und erscheinen heller als abgebrochene Polymerstäbe, die einen geringeren Wert für  $I$  besitzen. Dieser Unterschied von  $I$  kann für die quantitative Bestimmung der abgebrochenen Stäbe ausgenutzt werden. Wird ein zunächst kleiner Schwellenwert  $I_T$  auf die REM-Aufnahme gelegt, werden die Bereiche, die heller als der Hintergrund sind – in den REM-Aufnahmen der Polymer-Stabarrays die intakten und zunächst auch abgebrochenen Stabenden – von dem dunkleren Hintergrund getrennt. Wird  $I_T$  in Richtung der höheren Pixelintensitäten schrittweise verschoben, sollten die dunkleren abgebrochenen Polymerstäbe mit  $I < I_T$  von dem Programm nicht mehr erfasst werden. Die Anzahl  $N$  der erfassten Objekte bzw. Polymerstäbe in der REM-Aufnahme ist demnach eine Funktion des Schwellenwertes  $I_T$ . Wird  $N$  bei jedem eingestellten Wert für  $I_T$  bestimmt, lässt sich eine kumulative Verteilung  $N(I_T)$  der Anzahl  $N$  der Polymerstäbe darstellen.<sup>78</sup>



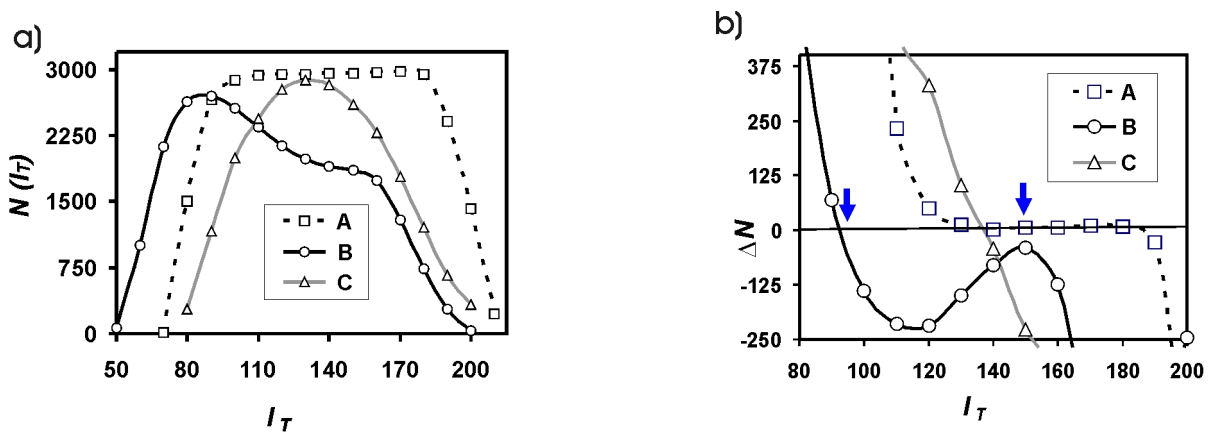
**Abbildung 3.24.:** REM-Aufnahmen von verschiedenen Polymer-Mikrostabarrays ( $D_S$ : 1  $\mu\text{m}$ ,  $L_S$ : 10  $\mu\text{m}$ ,  $D_{int}$ : 2  $\mu\text{m}$ ) nach der Extraktion aus makroporösem Silizium. Im unteren Bereich sind die Aufnahmen überlagert mit einem Schwellenwert  $I_T = 120$  zu sehen. a) Beispiel (A): Polyetheracrylat (PO 77F); b) Beispiel (B): Polyetheracrylat (PO 77F) mit 30 % Tripropylenglykoldiacrylat; c) Beispiel (C): Polyetheracrylat (LR 9007)

Die Abbildungen 3.24a, b und c zeigen beispielhafte REM-Aufnahmen von herausgezogenen Polymer-Mikrostabarrays, hergestellt aus verschiedenen photovernetzbaaren Polyetheracrylaten, mit gleichem Vergrößerungsmaßstab. Im unteren Teil der Abbildung sind exemplarisch Bereiche der REM-Aufnahmen mit  $I_T = 120$  belegt. Der rot eingefärbte Bereich der REM-Aufnahmen besitzt ein  $I > 120$ . Die Bereiche, die nicht eingefärbt sind, markieren den Hintergrund der REM-Aufnahmen mit  $I < 120$ . Beispiel (A) zeigt ein homogenes Polymer-Mikrostabarray, dessen Elemente keine Defekte aufweisen. Die Mikrostäbe sind nicht abgebrochen und besitzen somit die gleiche Länge. In Beispiel (B) sind dagegen abgebrochene Stäbe zu erkennen. Beide Beispiele (A) und (B) zeigen eine gute und homogene Ausleuchtung, während in Beispiel (C) die Aufnahme durch Aufladungseffekte überlagert ist. Dadurch liegen größere zusammenhängende Bereiche in der REM-Aufnahme im Kontrastsättigungsbereich und eine Bildauswertung der Abbildung wird erschwert. Der Schwellenwert  $I_T$  wurde nun für alle drei Beispiele von  $I = 50$  bis  $I = 220$  mit einer Schrittweite von 10 erhöht. Abbildung 3.25a zeigt die resultierende kumulative Verteilung  $N(I_T)$  der Anzahl  $N$  der Polymerstäbe bei schrittweiser Erhöhung von

### 3 Polymer-Nanostäbe und deren qualitative Anordnung im Array

$I_T$ . Abbildung 3.25b zeigt den Differenzenquotienten  $\Delta N = N(I_T1) - N(I_T2)$  in Abhängigkeit von  $I_T$ .

Für Beispiel (A) wird bei einem  $I_T$  von 50 zunächst eine geringe Anzahl  $N$  an Objekten gezählt. Bei einem  $I_T$  von 50 liegt die Pixelintensität in der ganzen REM-Aufnahme über dem Schwellenwert und die Polymerstäbe werden noch nicht einzeln erfasst. Wird  $I_T$  erhöht, fallen die Pixel des Hintergrundes in der REM-Aufnahme mit  $I < I_T$  heraus, und nur noch die intensitätsreichen Spitzen der Polymerstäbe werden erfasst. Dies ist bei  $I_T = 90$  der Fall. Bei diesem Schwellenwert wird die maximale Anzahl an Polymerstäben gezählt. Im Bereich von  $I_T = 110 - 190$  gibt es ein Plateau in der Verteilungsfunktion. In diesem Bereich bleibt die Anzahl der erfassten Polymerstäbe in der REM-Aufnahme gleich. Die Spitzen der Polymerstäbe haben annähernd denselben Wert für  $I$  und folglich auch dieselbe halbrunde Form. Daraus lässt sich schließen, dass die in Beispiel (A) abgebildeten Polymer-Mikrostäbe gleichlang sind und keine Defekte aufweisen. Wird  $I_T > 190$  nimmt  $N(I_T)$  rapide ab. Durch den annähernd gleichen Wert für  $I$  der Spitzen fallen diese fast gleichzeitig aus der Zählung. In Beispiel (B) ist der Effekt der abgebrochenen Stäbe sehr gut zu erkennen. Ähnlich wie in Beispiel (A) nimmt  $N(I_T)$  bei kleinen Werten für  $I_T$  schnell zu. Bei  $I_T = 90$  werden alle Stäbe in der REM-Aufnahme gezählt. Bei weiterer Erhöhung von  $I_T$  nimmt die Anzahl der erfassten Polymerstäbe wieder ab. Das bedeutet, dass die Spitzen nicht dieselbe Form haben und ein Teil der abgebildeten Polymerstäbe abgebrochen ist. Diese kürzeren Stäbe fallen bei weiterer Verschiebung von  $I_T$  aus der Zählung heraus, da ihre Intensität  $I < I_T$  ist. Im Bereich von  $I_T = 140 - 150$  ist die Abnahme von  $N(I_T)$  nur gering. Hier werden nur noch die intakten Polymerstäbe mit den intensitätsreichen Spitzen gezählt.



**Abbildung 3.25.:** a) Anzahl der erfassten Mikrostäbe  $N$  der Abbildung 3.24a, b und c als Funktion des Schwellenwertes  $I_T$  für die Pixelintensität  $I$ . b) Differenzenquotient  $\Delta N$  von  $N(I_T)$  in Abhängigkeit von  $I_T$

Ab  $I_T = 160$  werden dann auch die intakten Polymerstäbe nicht mehr erfasst. Deutlicher ist dies in Abbildung 3.25b zu erkennen. Während der Erhöhung von  $I_T$  fällt  $\Delta N$ , durch die Identifizierung der Polymerstäbe, zunächst rapide ab. Von  $I_T = 95$  (blauer Pfeil links) bis  $I_T = 150$  (blauer Pfeil rechts) fallen die kürzeren Stäbe aus der Zählung und nur die intakten Stäbe werden gezählt. Ab einem  $I_T$  von 160 fallen dann auch die intakten Stäbe aus der Zählung und  $\Delta N$  fällt wieder rapide ab. Die aus der Zählung herausgefallenen Mikrostäbe zwischen den blauen Markierungen (Abbildung 3.25b) entsprechen der Anzahl der abgebrochenen Mikrostäbe im

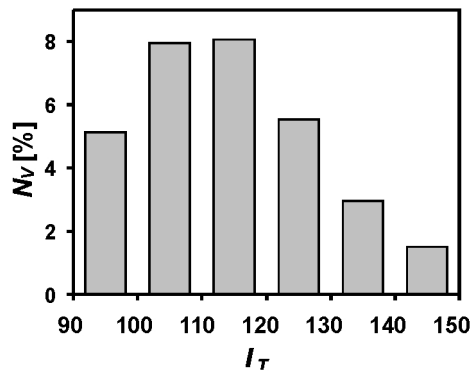


### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse

Array. Nach (3.28) lässt sich dieser Anteil  $N_V$  der aus der Zählung fallenden abgebrochenen Polymerstäbe pro schrittweiser Erhöhung von  $I_T$  berechnen.

$$N_V[\%] = \left( -\frac{\Delta N}{N_{Max}} * 100 \right) \quad (3.28)$$

Dadurch ist es möglich eine quantitative Angabe über die defekten Polymerstäbe im Array (Abbildung 3.26) zu machen. Durch Aufsummierung von  $N_V$  ergibt sich für das Polymer-Mikrostabarray in Beispiel (B), dass ca. 32 % der dargestellten Polymer-Mikrostäbe abgebrochen sind.



**Abbildung 3.26.:** Anteil  $N_V$  abgebrochener Mikrostäbe aus Beispiel (B), die pro schrittweiser Erhöhung von  $I_T$  nicht mehr erfasst wurden.

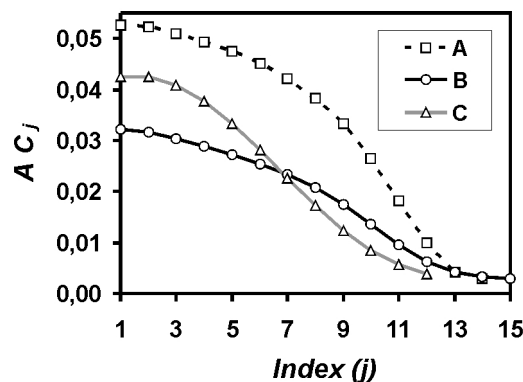
In Beispiel (C) ist die REM-Aufnahme durch Aufladungseffekte überlagert. Diese Aufladungseffekte sind vor allem an den Seiten der REM-Aufnahme erkennbar. Dadurch liegen einige größere zusammenhängende Bereiche der REM-Aufnahme in der Kontrastsättigung und besitzen einen sehr hohen Wert für  $I$ . Die Auswertung der REM-Aufnahme durch die digitale Bildanalyse im Realraum wird dadurch erschwert. Die Mikrostäbe können nicht einzeln, vom Hintergrund getrennt werden, stattdessen werden zusammenhängende Bereiche mit  $I > I_T$  als ein Objekt gesehen und gezählt. Die resultierende kumulative Verteilung für Beispiel (C) in Abbildung 3.25a besitzt ein Maximum bei  $I_T = 130$ . Bei diesen  $I_T$  wird die maximale Anzahl an Objekten gezählt, zusammengesetzt aus Polymerstäben und zusammenhängenden Bereichen, die durch Aufladungseffekte im Kontrastsättigungsbereich liegen. Die Abbildung 3.25b zeigt, dass  $\Delta N$  stetig abfällt ein keinen Bereich aufweist, der eine eindeutige Bestimmung der Polymer-Mikrostäbe in der REM-Aufnahme zulässt.

Aus den Ergebnissen der digitalen Bildanalyse für Beispiel (C) wird klar, dass Güteparameter zur Validierung der Methode eingeführt werden müssen. Dadurch soll eine Möglichkeit geschaffen werden, um Aussagen über die homogene Verteilung der Bildeigenschaften, wie beispielsweise der Oberflächentopografie und der Ausleuchtung der REM-Aufnahme, zu treffen und somit die kumulative Verteilungsfunktion zu bewerten. Die Bildanalyse im Realraum basiert auf der Annahme, dass die Pixelintensität  $I$  mit der Oberflächentopografie der untersuchten Probe korreliert. Aufgrund der verschiedenen Kontrastmechanismen, mit denen eine Probe im REM be-

trachtet werden kann (siehe Kapitel 3.3.1) könnte es jedoch sein, dass der Topografiekontrast in der resultierenden REM-Aufnahme von anderen Kontrastarten überlagert wird. Überlagerung durch Kontrastarten, wie Kristallografiekontrast und Materialkontrast können dabei durch das Probenmaterial und dessen Zusammensetzung ausgeschlossen werden. Der Potentialkontrast dagegen kann nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, er resultiert aus unterschiedlichen Potentialbereichen in der Probe, die die Austrittsarbeit der Elektronen entweder verringern (negatives Potential) oder vergrößern (positives Potential). Ein ähnlicher Effekt tritt bei Aufladung der Probe im REM durch Elektronen auf. Werden beispielsweise nichtleitende Materialien, wie Polymere, im REM untersucht, können die erzeugten SE die Probe aufgrund der schlechten Leitfähigkeit nicht gleich verlassen. Das Probenmaterial lädt sich dadurch auf und bekommt ein negatives Potential. Dadurch wird die Austrittsarbeit der Elektronen verringert. Bei erneutem Abtasten oder längerer Verweildauer des Primärstrahls auf der Probe treten die Elektronen verstärkt aus dem Material aus und es kommt zu hohen Intensitäten an den Austrittsstellen. REM-Aufnahmen von Polymeren, deren Kontrast durch solche Aufladungseffekte überlagert ist, sind durch eine uneinheitliche Verteilung der Bildhelligkeit charakterisiert und besitzen deswegen eine inhomogene Verteilung von  $I$ , die nicht auf Topografieunterschiede zurückgeführt werden kann. Eine Möglichkeit die jeweiligen REM-Aufnahmen auf eine einheitliche Verteilung von  $I$  zu untersuchen, ist die Betrachtung der Autokorrelationsfunktion  $ACF$  von  $N(I_T)$  (Abbildung 3.27).

$$AC_j \approx \frac{1}{M-j} * \sum_{i=1}^{M-j} N(I_T)_i \times N(I_T)_{i+j} \quad (3.29)$$

Die Variablen  $i$  und  $j$  entsprechen ( $i = 1, 2, \dots, M$  und  $j = 1, 2, \dots, M-1$ ) ganzzahligen Werten, wobei  $M$  die Anzahl der  $I_T$ -Intervalle in  $N(I_T)$  ist.  $AC_j$  ist die Korrelation zwischen der Verteilung  $N(I_T)_i$  und der gleichen Verteilung  $N(I_T)_{i+j}$  verschoben um  $j$  Schritte. In Abbildung 3.27 sind die nach (3.29) berechneten Autokorrelationsfunktionen der Beispiele (A), (B) und (C) normiert auf  $M$  dargestellt.



**Abbildung 3.27.:**  $ACF$  der Beispiele (A), (B) und (C) normiert auf die Anzahl  $M$  der berücksichtigter  $\Delta I_T$ -Intervalle.

### 3.3 Qualitätsanalyse durch Realraum-basierende Bildanalyse

Der monotone Abfall ist ein klares Indiz für das Fehlen einer rein statistischen oder periodischen Struktur. Die Fläche  $A_{N(I_T)}$  unter der jeweiligen  $ACF$  und die Halbwertsbreite  $\varepsilon_{ACF}$  der  $ACF$  sind ein Maß für die Selbstähnlichkeit bzw. die Einheitlichkeit der Bildeigenschaften in den REM-Aufnahmen.

$$A_{N(I_T)} = \sum_{k=1}^j AC_j \quad (3.30)$$

Dabei steht ein hoher Wert von  $A_{N(I_T)}$  für eine hohe Einheitlichkeit über die gesamte REM-Aufnahme. Das bedeutet, dass die REM-Aufnahme homogen ausgeleuchtet ist und keine Bereiche mit Kontrastsättigung zeigt. Ein hoher Wert für  $\varepsilon_{ACF}$  ist zu erwarten, wenn bei vielen  $\Delta I_T$ -Intervallen ein hoher Wert für  $N$  erhalten wird. Eine hohe Halbwertsbreite  $\varepsilon_{ACF}$  ist also ein klares Indiz dafür, dass Fluktuationen der Pixelintensität im Bildfeld, der REM-Aufnahme, homogen verteilt sind und von topografischen Eigenschaften der untersuchten Probe, anstatt von Kontrastsättigung herrühren.

Abbildung 3.27 zeigt die graphische Darstellung der  $ACF$  der Beispiele (A), (B) und (C). Die zugehörigen Halbwertsbreiten und die Werte für  $A_{N(I_T)}$  sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Beispiel	(A)	(B)	(C)
$A_{N(I_T)}$	0,43	0,23	0.26
Halbwertsbreite $\varepsilon_{ACF}$	10	9	7

**Tabelle 3.4.:** Fläche und Halbwertsbreite der  $ACF$  zur Evaluation der Einheitlichkeit der Bildeigenschaften der REM-Aufnahmen 3.24 a, b und c.

Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Halbwertsbreite des Beispiels (C) deutlich kleiner als die Halbwertsbreiten der Beispiele (A) und (B) ist. Bei Betrachtung der REM-Aufnahme (Abbildung 3.24c) wird klar, dass der geringe Wert für  $\varepsilon_{ACF}$  durch Bereiche in der REM-Aufnahme, in denen Kontrastsättigung durch Aufladungseffekte auftritt, erklärt werden kann. Diese Bereiche werden als ein Objekt gezählt. Die Bestimmung von  $A_{N(I_T)}$  für die drei Beispiele zeigt, dass  $A_{N(I_T)}$  für Beispiel (A) im Vergleich zu Beispiel (B) und (C), signifikant höher ist. Dies kann auf die homogene Verteilung der Helligkeit in der REM-Aufnahme zurückgeführt werden. Durch die annähernd gleichlangen Polymerstäbe sind die Bereiche, in denen die Pixelintensitäten stark ansteigen, in der REM-Aufnahme (Abbildung 3.24a) homogen verteilt. Bei Beispiel (B) und (C) dagegen existieren Bereiche deren Helligkeitsverteilung inhomogen ist. Bei Beispiel (B) sind dies die dunkler erscheinenden Stäbe, die abgebrochen sind und im Fall von Beispiel (C) sind dies die Aufladungseffekte am Rand der REM-Aufnahme. Durch die Autokorrelation und die Einführung der  $\varepsilon_{ACF}$  und  $A_{N(I_T)}$  werden zwei Güteparameter bereitgestellt, mit denen es möglich ist  $N(I_T)$  quantitativ zu bewerten.

## 3.4. Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, das Lift-off-Verfahren auf selbstgeordnetes poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu übertragen. Dadurch können Polymer-Stabarrays mit Durchmessern im 100 nm-Bereich wirtschaftlich hergestellt werden. Ein nächster Schritt könnte die Verringerung der Stabdurchmesser sein. Poröse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template können mit Durchmessern bis 20 nm hergestellt werden.<sup>79</sup> Die Anwendung des Lift-off-Prozesses sollte auch bei solchen Stabdurchmessern möglich sein. Ein Problem, welches bei diesen geringen Strukturgrößen zu lösen ist, ist die Oberflächenmodifizierung der porösen Template. Bis jetzt ist es nur möglich, die porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template mit einer ca. 30 nm dicken Silanschicht zu modifizieren, welche Poren mit  $D_p < 70$  nm verstopfen könnte. Eine Möglichkeit könnte sich durch die Anwendung der Atomic Layer Deposition ergeben.<sup>80</sup> Damit können die Porenwände mit einer chemisch definierten anorganischen Monolage, wie beispielsweise Siliziumdioxid, beschichtet werden. Diese Schicht könnte anschließend mit einem Molekül modifiziert werden, welches die Oberflächenenergie herabsetzt. Als Alternative zu Silanen könnten dann beispielsweise Organophosphane verwendet werden. Organophosphane besitzen ein Phosphoratom, welches durch seine Elektronegativität nukleophil weniger angreifbar ist als Silizium. Dadurch neigen diese Moleküle weniger zur Hydrolyse und die Homokondensation findet nur bei hohen Temperaturen statt. Als Konsequenz dieser Eigenschaften bilden sich keine dicken Multischichten bei der Oberflächenmodifikation, sondern dünne Monolagen.<sup>59</sup>

Im weiteren Verlauf des Kapitels wurde die Untersuchung der Stabilität der herausgezogenen Polymer-Stabarrays durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass eine kritische Länge der Polymerstäbe existiert, die auf Adhäsionskräfte zwischen den Polymerstäben im Array beruht. Wird der Abstand der Polymerstäbe zueinander erhöht, verringert sich die Wechselwirkung zwischen den Polymerstäben. Die kritische Länge der Polymerstäbe wird dann durch deren Eigengewicht bestimmt. Damit ist es möglich, die Abmessungen der Polymerstäbe abhängig vom verwendeten Polymer zu dimensionieren. Im letzten Teil des Kapitels wurde die Qualität der hergestellten Polymer-Stabarrays untersucht. Dafür wurden REM-Aufnahmen der Stabarrays angefertigt, welche anschließend durch eine digitale Bildanalyse im Realraum qualitativ ausgewertet wurden. Es wurde gezeigt, dass es dadurch möglich ist, Parameter, wie Gitterkonstante und Anordnung sowohl der Nanostäbe als auch der Mikrostäbe im Array qualitativ zu bewerten. Mit der Bestimmung der Halbwertsbreite der PDF und der ADF kann die Qualität der Untersuchungsergebnisse auch quantitativ bewertet werden. Des Weiteren konnte die Realraum-Bildanalyse um eine Funktion erweitert werden. Durch das schrittweise Durchfahren des Kontrast-Helligkeit-Histogramms der REM-Aufnahmen mit einem Schwellenwert für die Pixelintensität konnten abgebrochene Stäbe von intakten Stäben eindeutig getrennt werden. Dadurch konnte das Verfahren auch für die Erkennung von defekten Stäben genutzt werden. Zusätzlich konnten zwei Güteparameter eingeführt werden. Anhand dieser ist es möglich, zwischen REM-Aufnahmen, deren Kontrast und Helligkeit zum einen auf Topografieunterschiede zurückzuführen ist und zum anderen auf Aufladungseffekten der Probe im REM beruht, zu unterscheiden.

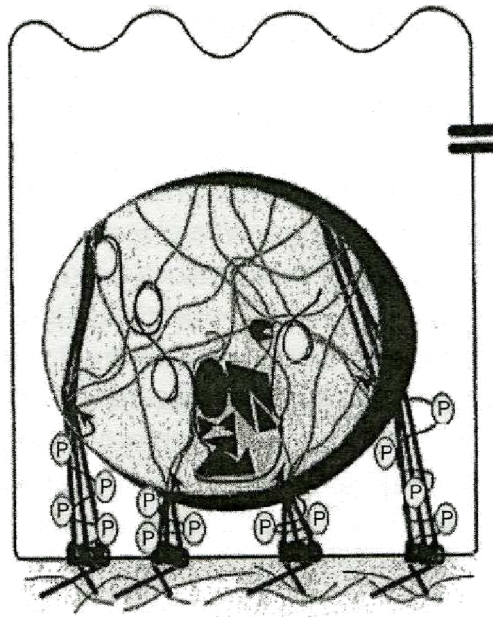
## 4. Bioabbaubare Polymer-Stabarrays für Tissue Engineering

Das hier beschriebene Baukastenprinzip der Herstellung der Polymer-Stabarrays eröffnet eine Plattform für verschiedene Anwendungen. Werden beispielsweise biokompatible Polymere strukturiert, könnten diese als synthetische extrazelluläre Matrices (EZM) für die medizinische Forschung besonders im Bereich Tissue Engineering (TE) eingesetzt werden. TE gilt als eine der zentralen Technologien der regenerativen Medizin und beinhaltet unter anderen die Wundheilung, die Regeneration von zerstörtem Gewebe und die Untersuchung von Zellwachstum. Dabei umfasst die Technologie des TE eine Vielzahl an technischen Verfahren, mit denen aus kultivierten Zellen Gewebe und Organoide aufgebaut werden können. Diese Organoide können als organische Implantate oder auch als technische Module im Körper oder am Krankenbett arbeiten. Des Weiteren tragen die Verfahren des TE zum Verständnis der Beziehungen zwischen Struktur und Funktionen von biologischen Gewebe bei.<sup>81</sup> Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wurde der Begriff des Tissue Engineerings von Langner und Vacanti geprägt.<sup>82</sup> Ziel ist es auf Basis von kultivierten Zellen die Entwicklung von Ersatzgewebe zur Wiederherstellung und Heilung von zerstörtem Gewebe und deren Funktionen möglich zu machen. Bis zur heutigen Zeit konnten durch dieses recht junge Forschungsgebiet große Fortschritte im Bereich der regenerativen Medizin erreicht werden, beispielsweise durch die Anwendung der Zelltherapie. Dem Patienten werden körpereigene Zellen entnommen und *in vitro* (deutsch: im Gefäß) kultiviert. Anschließend werden die Zellen dem Körper durch Implantation oder Infusion wieder zugeführt. Durch diese Methode könnten Immunschwächekrankheiten oder großflächige Wunden wie Verbrennungen geheilt werden. Eine weitere vielversprechende Möglichkeit des TE ist die *in vitro* Herstellung von artifiziellen Gewebe. Dadurch steht zum Zeitpunkt der Implantation ein teilweise ausgereiftes und mechanisch stabiles Konstrukt zur Verfügung. Durch diese Strategie können Risiken der Fehlentwicklung reduziert und die Heilungsvorgänge verkürzt werden.<sup>83</sup> Organisches Gewebe besitzt jedoch einen komplexen Aufbau aus Zellen und interzellulären Substanzen, deren Hierarchieebenen bis in den Nanometerbereich reichen. Eine der wichtigsten Aufgaben der TE ist deswegen die Untersuchung und Aufklärung der Aktivitäten und der zellulären Interaktionen im biologischen Gewebe, um fundamentale Aussagen über das Wachstum und den Informationsaustausch von Zellen und Gewebe zu liefern. Diese Daten und Informationen müssen dann bei der Erzeugung von artifiziellen Gewebestrukturen berücksichtigt werden. Aufgrund des strukturellen und morphologisch komplexen Aufbaus des organischen Gewebes, gibt es ein stetig wachsendes Interesse an Nanostrukturen in biologischen bzw. biologisch kompatiblen Materialien für Anwendungen in der TE.<sup>81</sup>

Im folgendem Kapitel wird deshalb die Anwendung von Nano- und Mikrostabarrays als künstliche EZM untersucht und diskutiert. Zunächst wird der Zusammenhang zwischen Zellen und ihrer umgebenden natürlichen EZM beschrieben. Dabei wird besonders auf die von der Funktion des Gewebes abhängigen Nanostruktur der EZMs eingegangen. Anschließend werden die konventionellen Methoden zur Herstellung von synthetischen EZMs vorgestellt und deren Nachteile beschrieben. Der Vorteil der Verwendung von Nano- und Mikrostabarrays, hergestellt durch Abformung poröser Template, ist die Vielseitigkeit der herstellbaren Strukturen in Größe, Material und Anordnung der Nano- oder Mikrostäbe. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird daher die Herstellung von Stabstrukturen, mit verschiedenen Abmessungen, aus einem bioabbaubaren Polymer beschrieben. Es wird gezeigt, dass es möglich ist, diese Strukturen mit Biomolekülen zu funktionalisieren ohne dabei die Ordnung der Stäbe zu zerstören. Des Weiteren werden biologische Zellen auf den modifizierten Stabarrays kultiviert und die Interaktionen der Zellen mit den Strukturen untersucht.

### 4.1. Organisches Gewebe – Die Zelle und die extrazelluläre Matrix

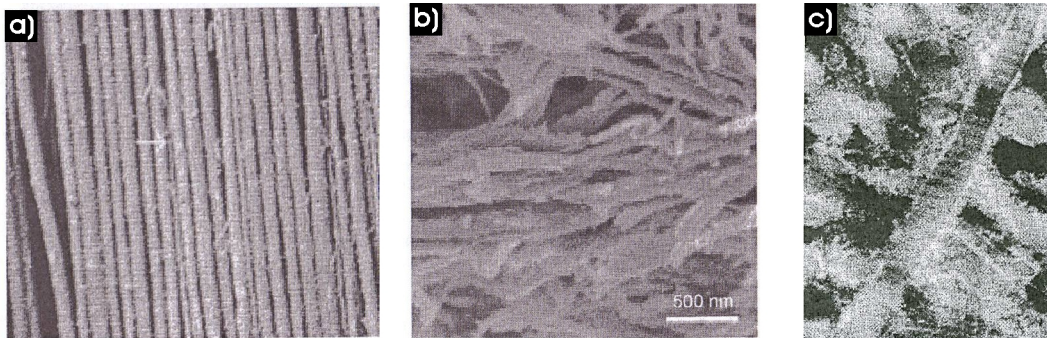
Organisches Gewebe setzt sich im wesentlichen aus definierten zellulären Strukturen – den Zellen – und der spezifischen extrazellulären Matrix (EZM) zusammen. Die EZM ist ein interaktives Gebilde und füllt den sogenannten extrazellulären Raum zwischen den Zellen aus. Dadurch gibt sie dem Gewebe die mechanische Stabilität und steuert durch Proteine und andere Matrixmoleküle die Zellverankerung und einen Großteil der Zellfunktionen. Die Zellen erhalten dadurch eine Verbindung zur Umgebung und empfangen Umweltsignale. Die nötigen Proteine und Bestandteile der EZM werden durch die aufwachsenden Zellen selbst synthetisiert. Hauptsächlich werden hochmolekulare fibrilläre Proteine und Kollagene aus den Zellen ausgeschleust, die in der Umgebung der Zellen zu einem komplexen Geflecht vernetzt werden. Weitere Bestandteile der EZM sind fibrilläre Makromoleküle wie Laminin und Fibronectin, die für die Adhäsion und das Anhaften der Zellen mit verantwortlich sind.<sup>81,83</sup> Abbildung 4.1 zeigt schematisch die interaktiven Verbindungen einer Zelle mit der natürlichen EZM. Die sogenannte Grundsubstanz der EZM wird durch Bindegewebszellen gebildet. Sie ist eine homogene, solgelartige, hydratisierte Substanz. Durch die Veränderung der Hydratation wird der Transport von Substanzen wie Nährstoffen und Abbauprodukten vollzogen. Daher ist die Grundsubstanz einer der wichtigsten Bestandteile der EZM für den selektiven Stoffaustausch zwischen den Zellen und dem Blut. Die Zusammensetzung der EZM und ihr struktureller Aufbau variiert mit der jeweiligen Funktion des Gewebes. Folglich sind auch die mechanischen Eigenschaften der EZM an die jeweiligen Funktionen des Gewebes angepasst. Sie reichen von weich, druck- und zugelastisch (z. B. Bindegewebe), bis fest und mechanisch stark belastbar (z. B. Knochen und Knorpelgewebe<sup>83</sup>). Zwischen den aufwachsenden Zellen und der EZM besteht eine enge räumliche Beziehung. Die Zellen interagieren im Allgemeinen sehr stark mit der umgebenden EZM.



**Abbildung 4.1.:** Schematische Darstellung einer Zelle, die über verschiedene interaktive Verbindungen an eine natürliche EZM gebunden ist. Reproduziert aus C Kumar. *Nanotechnologies for the Life Science: Tissue, Cell and Organ Engineering*, volume 9., Wiley-VCH, 1. Auflage, 2006.<sup>81</sup>

Durch Kontakte von Zelloberflächerezeptoren mit Proteinen oder Eiweißmolekülen, die auf der Oberfläche der EZM gebunden sind, werden verschiedene Signalkaskaden im Zellinneren ausgelöst. Durch diese Interaktionen können dann Zelleigenschaften oder auch Eigenschaften der EZM selbst verändert werden. So werden beispielsweise die Adhäsion der Zellen, die Migration, die Zellteilung oder die Differenzierung über solche zellbiologischen Mechanismen gesteuert. Zusätzlich spielt auch die drei-dimensionale räumliche Struktur der EZM eine wichtige Rolle für das Zellwachstum. So bauen aufwachsende Zellen Teile der EZM durch Metallproteinasen ab, siedeln sich in die freien Bereiche ein und synthetisieren neue EZM. Dabei bewegen sich Zellen durch verschiedene Zellfortsätze (Pseudopodien), wie beispielsweise Retikulopodien, Filopodien und Lamellipodien über die EZM. Die Bewegungen der Zellen über die EZM werden ebenfalls durch verschiedene Matrixmoleküle unterstützt.<sup>81,83</sup> Die natürliche EZM ist also ein komplex aufgebautes Gerüst, das für die jeweilige Funktion des Gewebes speziell strukturiert und aufgebaut ist. So unterliegen die fibrillären Kollagene im Gewebe von Ligamenten (Bändern) einer speziellen Anordnung (Abbildung 4.2a), während sie in Knorpel- oder Knorpelgewebe eher statistisch angeordnet sind (Abbildung 4.2b und c). Demnach übt auch der topographische Aufbau der EZM, mit seiner hierarchischen Struktur bis in den Nanometerbereich Einfluß auf die aufwachsenden Zellen aus und wird über die verschiedenen Zellfortsätze der Zellen erkannt.<sup>81,84</sup>

Dalby und Mitarbeiter zeigten experimentell den Einfluß der Oberflächenstruktur einer künstlichen EZM auf die aufwachsenden Zellen. Sie kultivierten Fibroblastenzellen auf einer strukturierten Polymeroberfläche mit 160 nm hohen Strukturen. Die aufwachsenden Fibroblastenzellen produzierten aufgrund dieser Nanostrukturierung einen signifikant höheren Anteil an Filopodien, die mit der Oberfläche interagierten.<sup>85</sup> Bei nanostrukturierten Oberflächen mit 10 nm



**Abbildung 4.2.:** REM-Aufnahmen von Kollagenfasern, wie sie in verschiedenen Gewebetypen vorkommen. a) Knochen; b) Ligamente; c) Knorpel. Abbildung reproduziert Aus C Kumar. *Nanotechnologies for the Life Science: Tissue, Cell and Organ Engineering*, volume 9., Wiley-VCH, 1. Auflage, 2006<sup>81</sup>

hohen Strukturen fanden sich beispielsweise die Kontaktpunkte der Filopodien vorzugsweise an den Spitzen dieser Nanostrukturen.<sup>86</sup> Zellen erkennen demnach den strukturellen und topographischen Aufbau der EZMs. Interaktionen und Wachstum werden dadurch beeinflusst und die Zellen passen sich der Struktur der EZM an.<sup>87,88</sup> Um ganze Gewebekonstrukte *in vitro* für die regenerative Medizin herzustellen, muss folglich der strukturelle Aufbau und die Funktionalität der natürlichen EZM des jeweiligen Gewebes adaptiert werden. Des Weiteren sind vor allem die Zellinteraktion mit dem hierarchischen und topographischen Aufbau der EZM noch nicht ganz verstanden.<sup>81,83</sup> Deswegen ist die Herstellung von künstliche EZMs mit einer kontrollierten drei-dimensionalen und topographischen Struktur eine der Herausforderungen des TE.

### 4.2. Synthetische Extrazelluläre Matrices

Im letzten Jahrzehnt wurden eine Vielzahl an biokompatiblen Materialien, die für die verschiedenen Zell- und Gewebetypen als artifizielle EZM verwendet werden können, vorgestellt, wobei der Verwendung von biokompatiblen und bioabbaubaren Polymeren, wie z. B. Polysacchariden eine besondere Bedeutung zukommt. Aufgrund ihrer leichten Verarbeitbarkeit und der geeigneten mechanischen Eigenschaften sind diese Polymere sehr gut als Ersatz für die natürlich EZM geeignet.<sup>82</sup> Bioabbaubare Polymere, wie Poly(L-lactid), Poly(glycolat) oder Poly(lactat-co-glycolat) haben zusätzlich den Vorteil, dass sich diese im menschlichen Körper während des Zellwachstums auflösen und Platz für eine biologisch generierte EZM machen. Die Auflösung der bioabbaubaren Polymere erfolgt durch Hydrolyse, enzymatische Degradation und Dissoziation von Polymer-Polymer Komplexen. Ein weiterer Pluspunkt für die Verwendung von Polymeren ist die Möglichkeit, diese durch verschiedene lithographische Prozesse im Mikro- und Nanometerbereich kontrolliert zu strukturieren. Durch verschiedene Beschichtungsmethoden ist es zusätzlich möglich, Polymere zu funktionalisieren und somit mit verschiedenen Proteinen, biofunktionellen Gruppen und Wachstumsfaktoren auszurüsten.



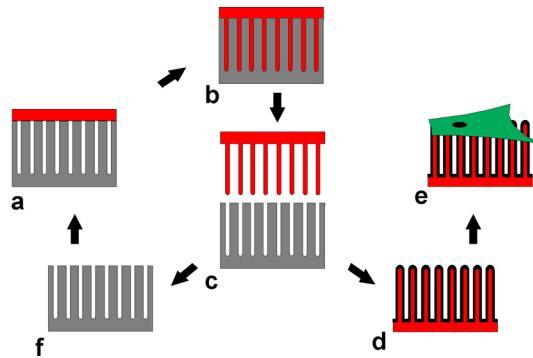
Weit verbreitet sind derzeit elektrogesponnene Fasern.<sup>89–92</sup> Dabei wird ein Tropfen einer Polymerlösung einem elektrischen Feld ausgesetzt. Es bildet sich aufgrund von Oberflächenladungen ein sogenannter Jet aus. Wird durch das elektrische Feld die Oberflächenladung und die Viskosität des Polymers überwunden, führt dieser Materialausstoß zur Gegenelektrode. Durch die Auswahl geeigneter Prozessparameter, wie Oberflächenspannung, Viskosität, Konzentration der Polymerlösung usw., entstehen Fasern des jeweiligen Polymers mit Durchmessern im Nanometer- bis hin zum Mikrometerbereich und hohen Aspektverhältnissen. Durch verschiedene Methoden können die Fasern annähernd uniaxial angeordnet werden. So ist es möglich, gewebte Matten aus biokompatiblen Fasern herzustellen, die dann als künstliche EZMs verwendet werden können.<sup>93</sup> Außerdem lässt sich das Zellwachstum durch eine zusätzliche Biofunktionalisierung der Fasern verbessern.<sup>94</sup> Der Einbau von biofunktionellen Gruppen (Glykolipide, Oligopeptide oder Oligosaccharide)<sup>83</sup> unterstützt beispielsweise die Zelladhäsion. Die nachträgliche Beschichtung der Fasern mit Proteinen (z. B. Fibronectin oder Chitosan) führt ebenfalls zu einer Verbesserung der Zelladhäsion.<sup>93</sup> Jedoch unterliegt das Verfahren des Elektrosponnens einigen Nachteilen. So besitzen die hergestellten Fasern eine große Durchmesser-Verteilung, wodurch die kontrollierte Herstellung von Nanoobjekten einer bestimmten Größenordnung verhindert wird. Darüber hinaus ist es nur in einem beschränkten Rahmen möglich, die hergestellten Fasern anzuordnen. Eine Ensemble von senkrecht stehenden Fasern, die parallel zueinander ausgerichtet sind und die einen festgelegten Abstand besitzen, ist nicht möglich.

Anderer Ansätze der Nanostrukturierung, die diese Probleme umgehen, sind lithografiebasierende Methoden. Dadurch können parallel zueinander angeordnete Nano- oder Mikrotäbe aus biokompatiblen Materialien hergestellt werden. Beispielsweise konnten durch Verfahren der PL oder der EBL Materialien wie Silizium,<sup>95,96</sup> auf Epoxid-basierende Polymere<sup>96</sup> oder Poly(dimethylsiloxane)<sup>97,98</sup> strukturiert und erfolgreich für TE-Experimente verwendet werden. Es ist ebenfalls möglich, poröse Template durch diese Lithografieverfahren herzustellen, die mittels Nanoimprintlithografie erfolgreich zur Herstellung von Stabarrays aus Polystyrol,<sup>99</sup> Polyethylenglycol<sup>100</sup> oder bioabbaubaren Poly-glycerol-co-sebacat-acrylat,<sup>101</sup> verwendet werden können. Jedoch sind all diese Ansätze mit den in Kapitel 2.1 beschriebenen Limitierungen behaftet. Deshalb ist es noch immer eine Herausforderung, einen Ansatz zu etablieren, der es ermöglicht, kontrollierte Strukturen in einer großen Bandbreite von Biomaterialien herzustellen, deren Strukturen über einen weiten Größenbereich einstellbar sind und zusätzlich die Möglichkeit zur Biofunktionalisierung bieten.

Die Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als formgebendes Templat für biokompatible Polymere wurde erstmals durch Tao und Koautoren untersucht.<sup>102</sup> Mit Poly( $\epsilon$ -caprolacton) wurden Nanostäbe ( $D_S \approx 60$  nm) hergestellt, mit denen Degradationsversuche durchgeführt wurden. Bei den verwendeten Templatssystemen handelte es sich um kommerziell erhältliche poröse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template (Anodisc, Wathman), die ungeordnete Porenstrukturen aufweisen und deshalb für eine kontrollierte Strukturierung ungeeignet sind. Mit der hier vorgestellten Methode ist eine kontrollierte Strukturierung von biokompatiblen und bioabbaubaren Polymeren möglich und durch den wirtschaftlichen Lift-off-Prozess ist ein Aufskalieren des Ansatzes denkbar.

### 4.3. Polymer-Stabarrays als synthetische extrazelluläre Matrix

Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Ablauf des Ansatzes. Ein Film eines bioabbaubaren Polymers wurde auf einem oberflächenmodifizierten porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Templat platziert (Abbildung 4.3a) und zusammen mit diesem über seine Glasübergangstemperatur erhitzt. Das geschmolzene Polymer gelangte durch Druck in die Poren und bildete Stäbe aus (Abbildung 4.3b). Nach Abkühlung und Erhärtung der entstandenen Polymerstäbe, wurden diese aus den Poren herausgezogen (Abbildung 4.3c). Um das Zellwachstum auf den bioabbaubaren Polymer-Stabarrays zu verbessern, wurden diese mit einer Biomolekülschicht funktionalisiert (Abbildung 4.3d) und für Zellwachstums- und Zellinteraktions Untersuchungen verwendet (Abbildung 4.3e). Die verwendeten porösen Template können mehrmals und auch für andere biokompatible bzw. bioabbaubare Polymere verwendet werden (Abbildung 4.3f).



**Abbildung 4.3.:** Schematische Darstellung der Anwendung von bioabbaubaren Polymer-Stabarrays für Tissue Engineering. a) Poröses Templat mit Polymerschmelze eines bioabbaubaren Polymers; b) das geschmolzene Polymer gelangt in die Poren. Es entstehen bioabbaubare Polymerstäbe in den Poren; c) die Polymerstäbe werden aus dem porösen Templat gezogen und d) mit einer biofunktionellen Schicht überzogen; e) die so behandelten bioabbaubaren Polymer-Stabarrays werden für Zellwachstumsexperimente verwendet; f) die verwendeten porösen Template sind noch intakt und werden wiederverwendet.

Die Verwendung von makroporösem Silizium ermöglicht die Herstellung von Strukturen mit denselben Geometrien im Mikrometerbereich. Darüber hinaus kann mit einer Makrostrukturierung, der porösen Template,<sup>58,63</sup> noch eine weitere Hierarchieebene abgedeckt werden, die das aufwachsen von Zellen beeinflussen kann.<sup>84</sup>

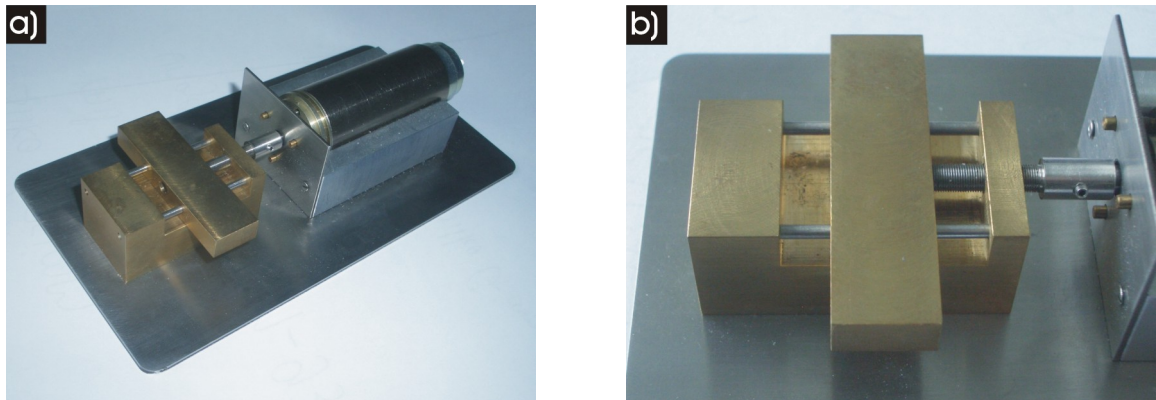
#### 4.3.1. Experimente

##### Biokompatible Polymernano- und mikrostäbe

Als Modellpolymer wurde Poly-(DL)-lactid (PDLLA, *RESOMER R207*) mit einer  $T_G = 60^\circ\text{C}$  verwendet. Dieses Material wird aufgrund seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften

### 4.3 Polymer-Stabarrays als synthetische extrazelluläre Matrix

und seiner Bioabbaubarkeit in vielen Implantaten und anderen medizinischen Materialien erfolgreich eingesetzt.<sup>103,104</sup> Die verwendeten oberflächenmodifizierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template ( $D_P = 180 \text{ nm}$ ;  $L_P = 600 \text{ nm}$  bzw.  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $D_{int} = 500 \text{ nm}$ ) bzw. Silizium-Templete ( $D_P = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $L_P = 10 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $D_{int} = 2 \text{ }\mu\text{m}$ ) wurden auf ca.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und ein dünner Film des PDLLA wurde auf die Templatoberfläche gebracht (Abbildung 4.3a und b). Das geschmolzene Material wurde anschließend unter leichtem Druck ( $P = 0,01 \text{ bar}$ ) an die Oberfläche des Templates gedrückt. Nach der Abkühlung bei Raumtemperatur wurden die entstandenen PDLLA-Stäbe aus den Poren herausgezogen. Die Extraktion der PDLLA-Stäbe wurde mit einer eigens dafür konstruierten Maschine durchgeführt (Abbildung 4.4). Der Eigenbau bestand aus einem fest eingespanntem Messingblock, auf dem die Templatseite des Polymer/Templatsystems mit einem doppelseitigen Klebeband befestigt wurde. Die Polymerseite wurde auf einen beweglichen Messingblock befestigt. Dieser war über ein Getriebe (975:1) mit einem Wechselstrommotor (8000 rpm) verbunden. Die Umdrehungszahl des Motors wurde durch das Getriebe reduziert, sodass die Polymer-Nanostäbe langsam aus den porösen Template gezogen werden konnten. Aufgrund der elastischen und weichen Eigenschaften, die der Thermoplast PDLLA besitzt, widerstanden die Polymer-Nano- und Mikrostäbe den auftretenden Querkräften weitestgehend. So konnten beispielsweise auch intakte Polymerstäbe mit einer Pinzette vom porösen Templat abgezogen werden.



**Abbildung 4.4.:** Fotografie des verwendeten Eigenbaus zur Extraktion der PDLLA-Stabarrays. a) Aufnahme der gesamten Zugmaschine; b) vergrößerte Darstellung des fest montierten Messingblocks. Die Proben wurden mit der Templatseite auf die flache Platte geklebt. Die Polymerseite wurde mit doppelseitigen Klebeband auf den beweglichen Messingblock geklebt.

#### Oberflächenmodifizierung der Polymer-Stabarrays

Zellen, die auf der EZM aufwachsen, interagieren mit einer Reihe von Matrixmolekülen. Beispielsweise wird über Integrine (z. B. Fibronectin oder Laminin) die adhesive Verbindung der Zellen mit der EZM hergestellt. Metallproteinasen werden von Zellen synthetisiert, um Teile der EZM aufzulösen und durch Wachstumsfaktoren werden Signale von einer Zelle auf andere Zellen und die EZM übertragen.<sup>83</sup> Deswegen werden synthetische EZMs oft mit Proteinen,

Enzymen oder anderen Biomolekülen funktionalisiert, um den aufwachsenden Zellen Möglichkeiten zum interagieren zu bieten.

Die herausgezogenen PDLA-Stabarrays wurden mit einer biofunktionalen Schicht aus Heparin (30 %) und Gelatin Type B (70 %) beschichtet. Heparin ist ein linear aufgebautes Polysaccharid mit 1 → 4 vernetzten Pyranosyluronsäure Einheiten und 2-Amino-2-deoxyglucopyranos Einheiten (Glucoseamin). Es besitzt eine hohe negative Ladung und bildet ionische Komplexe und Wasserstoff-Brückenbindungen, was zu starker Interaktion mit einer Vielzahl von Proteinen und Zellen führt.<sup>105</sup> Es interagiert stark mit dem Wachstumsfaktor TGF- $\beta$ 1, welcher eine große Rolle beim Wachstum von Zellen spielt.<sup>106</sup> Gelatin ist denaturiertes Kollagen, ein Hauptbestandteil der biologischen EZM.<sup>107</sup>

Zur Modifikation wurden 3 x 3 mm großen PDLA-Nano- oder Mikrostabarrays in eine Vorrichtung zum Aufschleudern von Flüssigkeiten eingebaut und ein Tropfen einer wässrigen Lösung des Heparin/Gelatin Gemisches (1,5 vol.-%) wurde aufgebracht. Zunächst wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 500 U/min für 30 Sekunden rotiert, danach wurde die Geschwindigkeit für 30 Sekunden auf 2000 U/min und für weitere 50 Sekunden auf 3000 U/min erhöht. Die Sequenz zum Aufschleudern wurde dreimal wiederholt, so dass die Probe vollständig getrocknet war. Anschließend wurde die wasserlösliche Heparin/Gelatin Schicht einer gesättigten Glutaraldehyd-Atmosphäre ausgesetzt. Dadurch vernetzten die Moleküle in der Schicht.

### Zellkultivierung auf den PDLA-Stabarrays

Die biofunktionalisierten PDLA-Nano- und Mikrostabarrays wurden anschließend mit Fibroblasten- und Osteoblastenzellen kultiviert. Fibroblasten kommen im Bindegewebe vor und spielen neben den Makrophagen eine große Rolle bei der Wundheilung. Wichtige Bestandteile der natürlichen EZM, wie z. B. Kollagen und Proteoglykan werden von den Fibroblasten gebildet. Die Fibroblastenzellen werden in der Regel bei Beschädigung von Gewebe aktiviert und deren Vermehrung stimuliert. Die aufgetriebenen (engl.: *spreading*) Zellkörper besitzen eine längliche Form und zahlreiche Zellfortsätze, mit denen die Fibroblastenzellen mit der EZM und anderen Zellen in Kontakt stehen und interagieren können. Fibroblasten sind in der Lage, sich durch Zellwanderung fortzubewegen und so zur gewünschten Proliferationsstelle zu gelangen. Sie reifen dann zu sogenannten Fibrozyten heran, die sich wiederum in Ruhe befinden und mehr oder weniger ortsgebundene Zellen sind.

Fibroblastenzellen des Types DPK-SKDF-HS, wurden bei 37°C in befeuchteter Luft mit einer 5 % CO<sub>2</sub> Atmosphäre kultiviert. Als Kulturmedium wurde *Dulbecco's modified eagle's medium* (DMEM, D6171) verwendet. Das Medium wurde mit 10 vol-% fötalen Rinder Serum (*fetal bovine serum* FBS), 2 vol-% L-Glutamin und 1 vol-% Penicillin/Streptomycin (100 U/100 µg/ml) versetzt. Die Zellen wurden aus dem Kulturmedium extrahiert und in eine Phosphatpufferlösung (pH-Wert: 7,2) gegeben. Die PDLA-Stabarrays wurden zunächst in UV-Licht für 4 Stunden sterilisiert und in eine Polystyrol-Wellplatte gegeben. Etwa 100 µl der Kulturlösung mit ca.

### 4.3 Polymer-Stabarrays als synthetische extrazelluläre Matrix

$8 \times 10^4$  Zellen/ml wurden auf die Stabarrays gegeben und bei  $37^\circ\text{C}$  und in einer befeuchteten 5 %  $\text{CO}_2$  Atmosphäre für ein bis vier Tage kultiviert.

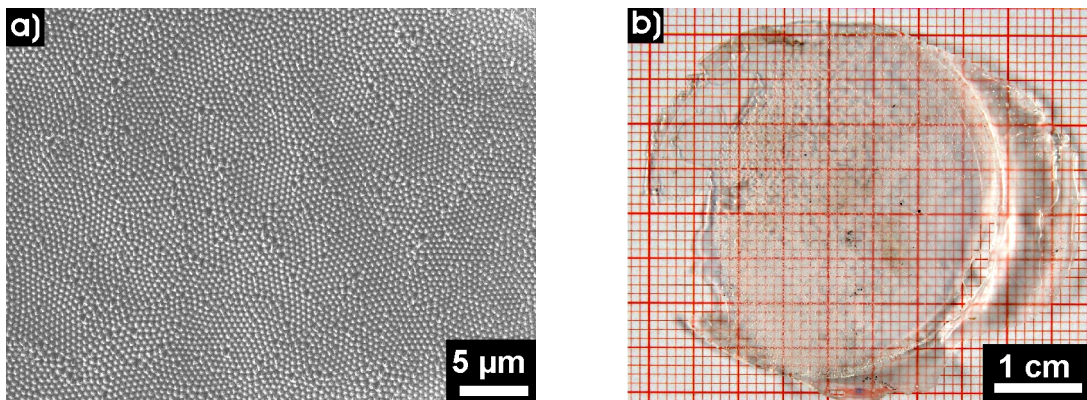
Osteoblasten sind Zellen, die eine wichtige Rolle in der Knochenbildung spielen. Sie synthetisieren hauptsächlich Typ-1-Kollagen, Calciumphosphate und -carbonate und reifen zu Osteozyten heran, die dann in den neu aufgebauten Knochen eingelagert werden.

In den Versuchen wurden Osteoblasten der Zelllinie HO<sub>b</sub> (406-05a) verwendet. Kultiviert wurden diese Zellen in DMEM (D8437) versetzt mit 8 vol-% FBS und 1 vol-% Penicilin / Streptomycin. Die Osteoblasten wurden ebenfalls aus dem Kulturmedium extrahiert und in eine Phosphatpufferlösung (pH-Wert: 7.2) gegeben. Anschließend wurden ca. 100  $\mu\text{l}$  der Lösung auf die PDLLA-Stabarrays gegeben und für ein bis vier Tage kultiviert. Anschließend wurden die Proben beider Zelltypen für 2 Stunden mit einer wässrigen Glutaraldehydlösung (2,5 vol.-%) behandelt. Dadurch wurden die aufgewachsenen Zellen auf den Stabarrays fixiert.

#### 4.3.2. Ergebnisse und Diskussion

##### Biokompatible Polymer-Nano- und Mikrostabarrays

Die hergestellten PDLLA-Nanostabarrays besitzen ein  $D_S = 120$  nm und eine  $L_S = 600$  nm, bzw. 1  $\mu\text{m}$ . Vor der Modifizierung mit Heparin/Gelatin betrug die Distanz zwischen den Nanostäben ca. 380 nm. Die Nanostäbe zeigten die hexagonale Anordnung, die ihnen von dem porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template vorgegeben wurde. (Abbildung 4.5a).

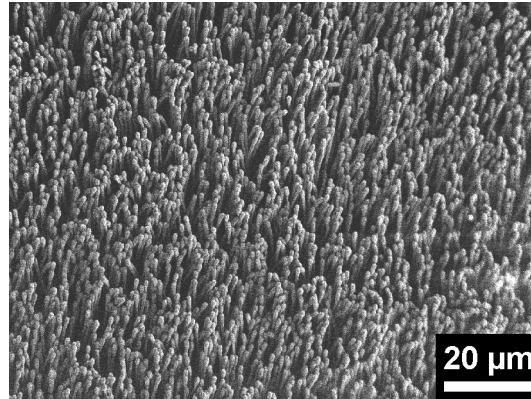


**Abbildung 4.5.:** REM-Aufnahme eines Nanostabarrays aus bioabbaubarem PDLLA; a) Nanostabarray ( $D_S = 120$  nm,  $L_S = 1$   $\mu\text{m}$ , Abstand der Stäbe = 380 nm); Gesamtaufnahme des Nanostabarrays (Fläche: ca. 9  $\text{cm}^2$ )

Durch die elastischen Eigenschaften des verwendeten PDLLA konnten Nanostabarrays besonders einfach und mit großer Fläche und hoher Qualität hergestellt werden. Abbildung 4.5b zeigt ein PDLLA-Nanostabarray, das mit einer Fläche bis zu 9  $\text{cm}^2$  aus porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herausgezogen werden konnte. Diese Größenordnung ist vergleichbar mit Abmessungen von allgemein üblichen medizinischen Pflastern und untermauert die Möglichkeit den Lift-off-Prozess von Nanostäben aus porösen Templaten für die Herstellung von großflächigen Nanostabarrays



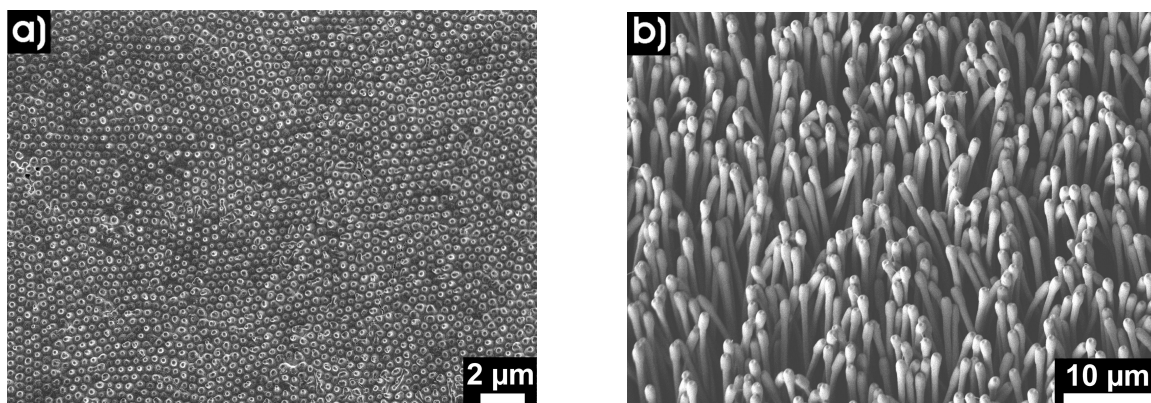
anzuwenden. Nach dem Lift-off der Nanostäbe waren die verwendeten porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Template noch intakt und wurden während der Versuche mehrmals zur Abformung von Nanostabarrays verwendet. Die Größenordnung, die Abstände und die Anordnung der Strukturen spielen für die Proliferation von Zellen und deren Interaktionen mit der EZM eine wichtige Rolle.<sup>101</sup> Um das zu zeigen, wurden durch dieselbe Methode zusätzlich PDLLA-Mikrostabarrays ( $D_S = 1 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ ; Abstand der Mikrostäbe =  $1 \mu\text{m}$ ) hergestellt.



**Abbildung 4.6.:** PDLLA Mikrostabarrays ( $D_S = 1 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ , Abstand der Stäbe =  $1 \mu\text{m}$ ) herausgezogen aus makroporösem Silizium.

Die quadratische Anordnung der Mikrostäbe, vorgegeben durch die makroporösen Silizium-Template, ging während des Lift-off-Prozesses zum Teil verloren. Des Weiteren sind einige Mikrostäbe durch die mechanische Beanspruchung verstreckt (Abbildung 4.6). Die PDLLA-Mikrostäbe waren eine Größenordnung größer als die verwendeten PDLLA-Nanostäbe und sollten folglich andere Interaktionen mit den darauf aufwachsenden Zellen zeigen.

### Oberflächenmodifizierung der Polymer-Stabarrays



**Abbildung 4.7.:** REM-Aufnahme von Nano- und Mikrostabarrays aus bioabbaubarem PDLLA modifiziert mit einer Heparin/Gelatin Schicht (30 %/ 70%); a) Nanostabarray ( $D_S = 220 \text{ nm}$ ,  $L_S = 1 \mu\text{m}$ , Abstand der Stäbe =  $280 \text{ nm}$ ); b) Mikrostabarray ( $D_S = 1,3 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ , Abstand der Stäbe =  $700 \text{ nm}$ ).

Die Abbildung 4.7 zeigt die PDLLA-Stabarrays nach der Funktionalisierung mit der Heparin-/Gelatin-Schicht. Es ist zu erkennen, dass die Ordnung der Stäbe durch die Beschichtung mit den

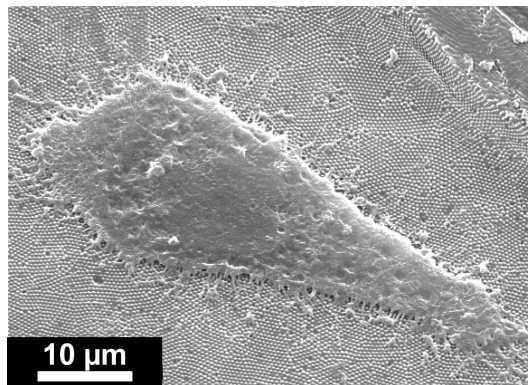
### 4.3 Polymer-Stabarrays als synthetische extrazelluläre Matrix

---

Biomolekülen nicht zerstört wurde. Die PDLA-Nanostabarrays besitzen noch immer die hexagonale Anordnung, die durch das poröse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat vorgegeben wurde (Abbildung 4.7a). Durch die Beschichtung wurden die Durchmesser der Stäbe vergrößert. Im Fall der Nanostabarrays wurde der Durchmesser der Stäbe um ca. 100 nm vergrößert, während der Durchmesser der Mikrostäbe um ca. 300 nm zunahm. Die Distanz zwischen den Nanostäben bzw. Mikrostäben wurde durch die Beschichtung entsprechend verkleinert. Die so behandelten Strukturen wurden danach für Zellwachstumsversuche eingesetzt.

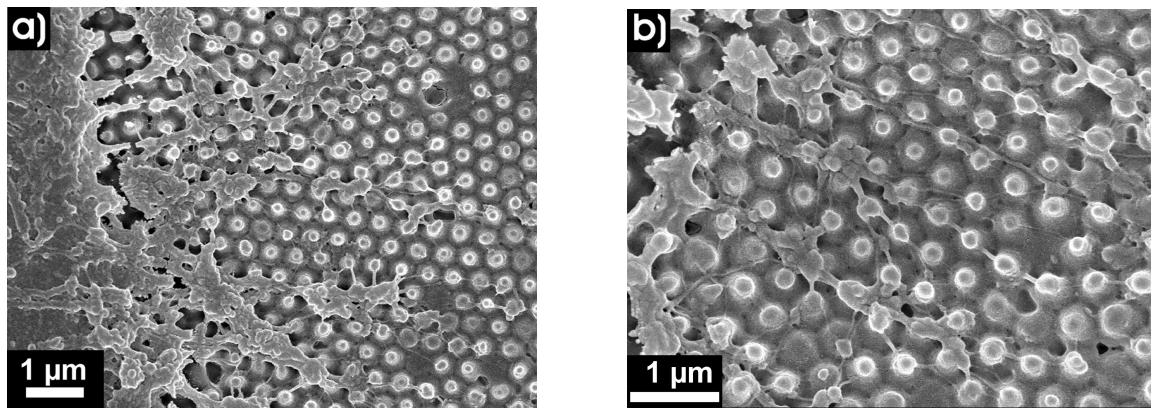
#### Zellwachstum auf PDLA-Nanostabarrays

Um das Aufwachsen und die Kultivierung der Fibroblastenzellen auf den Nanostabarrays zu verfolgen, wurden zunächst REM-Aufnahmen der Proben angefertigt. Die Abbildung 4.8 zeigt eine Fibroblastenzelle nach einer eintägigen Zellkultivierung.



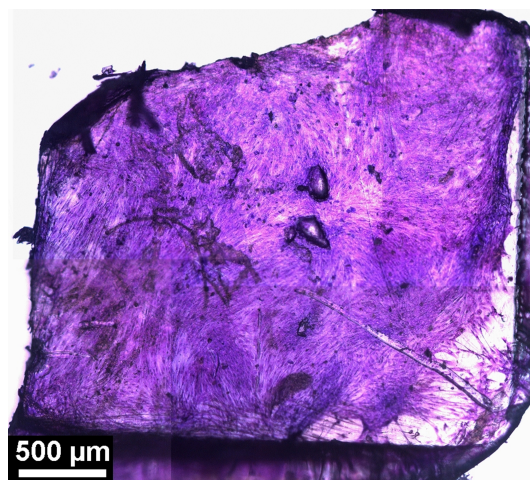
**Abbildung 4.8.:** REM-Aufnahme einer Fibroblastenzelle nach einem Tag Wachstumszeit auf einem modifizierten PDLA-Nanostabarray ( $D_S = 220$  nm,  $L_S = 1$  µm, Abstand der Stäbe = 380 nm)

Der dargestellte Fibroblast zeigt ein sehr gutes Wachstum und breitet sich sehr gut auf dem modifizierten Nanostabarray aus. Die für den Zelltyp typische längliche Form mit einem Aspektverhältnis (Zelllänge zur Zellbreite) von etwa 3 ist gut zu erkennen. Am Rand der dargestellten Zelle ist eine sehr große Anzahl an Filopodien erkennbar, ein Anzeichen für eine gut ausgeprägte biologische Aktivität der Fibroblastenzelle auf dem modifizierten Nanostabarray. Die Filopodien besitzen zunächst einen Durchmesser von ca. 100 nm (Abbildung 4.9a). In der näheren Umgebung der Zelle kommt es zu einer Verzweigung und die resultierenden Filopodien besitzen nun einen Durchmesser von ca. 50 nm (Abbildung 4.9b). Ähnlich wie bei den Untersuchungen von Dalby und Mitarbeiter<sup>85</sup> kontaktieren die Filopodien das umgebende Nanostabarray vornehmlich an den Spitzen der Nanostäbe. Das sehr gute Wachstum der Zelle und deren biologische Aktivität kann auf die Anwesenheit und die Wirkung von Heparin als biofunktionale Beschichtung zurückgeführt werden. Heparin wird in Zusammenhang mit dem Zellwachstum und der Zellmigration eine bedeutende Rolle als Aktivator für den überaus wichtigen Wachstumsfaktor  $\text{TGF-}\beta 1$  zugesprochen.<sup>106</sup>



**Abbildung 4.9.:** Detailliertere REM-Aufnahmen der Filopodien, welche von der Fibroblastenzelle ausgehen; a) die Filopodien wachsen, ausgehend vom Fibroblast, mit einem Durchmesser von ca. 100 nm auf die Polymer-Nanostruktur; b) die Filopodien verzweigen sich (Durchmesser ca. 50 nm) und enden vornehmlich auf den Spitzen der PDLGA-Nanostäbe

Bei längeren Wachstumszeiten zeigt sich, dass die funktionalisierte nanostrukturierte Oberfläche sehr gut als künstliche EZM geeignet ist. Die Fibroblasten bilden nach einer Wachstumszeit von vier Tagen eine fast geschlossene Schicht aus Zellgewebe. Abbildung 4.10 zeigt eine 3 x 3 mm große Probe, die vier Tage mit Fibroblasten kultiviert wurde. Hier wurde ein PDLGA-Nanostabarray ( $D_S = 220$  nm;  $L_S = 600$  nm, Abstand der Stäbe = 380 nm) nach der Zellkultivierung mit Kristallviolett eingefärbt. Dafür wurden die Proben mit 100 µl einer kristallviolett-haltigen Phosphatpufferlösung (pH-Wert = 7,2) für 10 Minuten benetzt und danach mit destilliertem Wasser gereinigt und getrocknet. Anschließend wurden die Probe in einem optischen Mikroskop untersucht und es wurden verschiedene Bilder der Probe angefertigt. Diese Bildauschnitte wurden in Abbildung 4.10 zu einem Übersichtsbild zusammengefügt.



**Abbildung 4.10.:** a) Collage aus optischen Mikroskop-Aufnahmen eines PDLGA-Nanostabarray 3 x 3 mm nach vier Tagen Zellwachstum. Die mit Kristallviolett eingefärbten Zellen haben die komplette Probenfläche bewachsen.

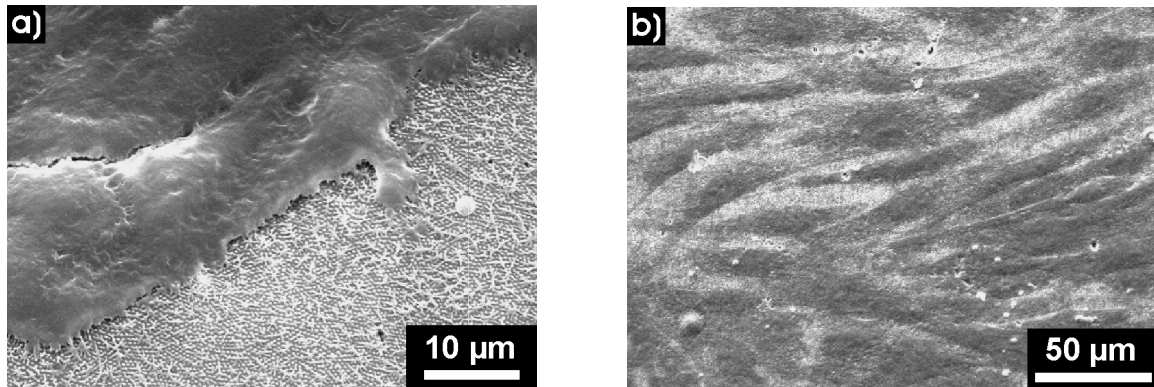
In der Collage ist zu sehen, dass fast das komplette Nanostabarray mit einer Schicht aus Fibroblastenzellen überzogen ist. Die Zellen haben eine dichte Anordnung auf der Probe und zeigen



### 4.3 Polymer-Stabarrays als synthetische extrazelluläre Matrix

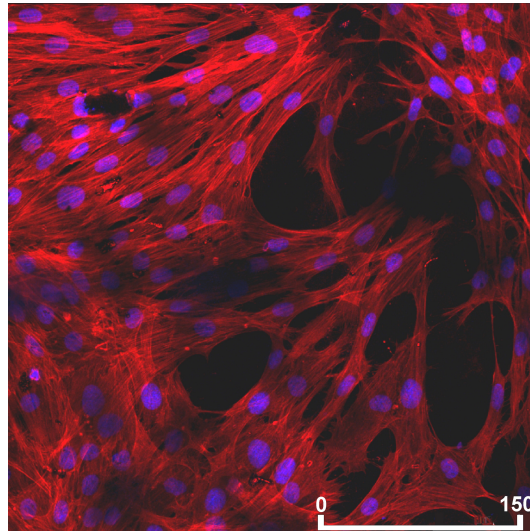
---

eine gute Viabilität. Abbildung 4.11a zeigt eine detailliertere REM-Aufnahme der Zellschicht auf der Nanostabstruktur. Die gewachsenen Zellen besitzen Aspektverhältnisse von 3 – 5 und die für Fibroblasten typische längliche Form (Abbildung 4.11b), was wiederum auf eine gute Viabilität der Zellen auf den PDLLA-Nanostabarrays schließen lässt.



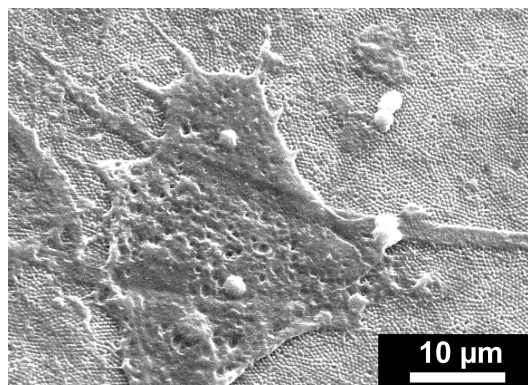
**Abbildung 4.11.:** REM-Aufnahmen eines PDLLA-Nanostabarrays ( $D_S = 220$  nm,  $L_S = 1$  µm, Abstand der Stäbe = 380 nm) nach vier Tagen Zellwachstum. a) Es ist ein fast geschlossener Film aus Fibroblasten entstanden. In der unteren Ecke ist noch das Nanostabarray zu erkennen. b) Die Anordnung der Fibroblasten ist sehr gut zu erkennen. Das Aspektverhältnis und die Form der Zellen zeigt deren gute Viabilität auf der Nanostruktur.

Um die Interaktionen der Zellen mit der künstlichen EZM genauer zu untersuchen, wurden die Proben nach der Zellkultivierung mit Hoechst 33342 und Phalloidin (P1951) eingefärbt. Hoechst 33342 ist ein DNA-Farbstoff, der in der Lage ist, auch intakte Zellmembranen zu durchdringen und somit auch lebende Zellen einzufärben. Durch diesen Farbstoff wurde die im Zellkern befindliche DNA blau eingefärbt. Phalloidin dagegen ist ein Toxin, das irreversibel an F-Aktin bindet. In Verbindung mit Fluoreszenzmarkern werden mit Phalloidin Aktinfilamente im Zytoskelett sichtbar gemacht. Aktinfilamente sind neben Intermediärfilamenten und Mikrotubuli Hauptbestandteile des Zytoskelettes, welches unter anderen für die Aufrechterhaltung der Zellform, der Positionierung von Organellen und Modullierung von Bewegungsvorgängen zuständig ist.<sup>83</sup> Aktinfilamente sind in diesem Zusammenhang vor allem für die Adhäsion der Zellen zu anderen Zellen und der EZM zuständig. In Abbildung 4.12 ist die Aufnahme eines konfokalen Laserscanningmikroskopes einer solchen eingefärbten Zellschicht dargestellt. Aktinfilamente die aus dem Strukturprotein Aktin gebildet werden sind rot eingefärbt und über die ganzen Zellkörper verteilt. Die Anwesenheit von Aktin in diesen Mengen und die ebenfalls erhöhte Menge an Filopodien sind ein klares Indiz dafür, dass die verwendeten PDLLA-Nanostabarrays für die Verwendung als künstliche EZM für Fibroblastenzellen sehr gut geeignet sind.



**Abbildung 4.12.:** Konfokale Laserscanningmikroskopie-Aufnahme von eingefärbten Fibroblasten nach vier Tagen Zellkultivierung, aufgewachsen auf einen Nanostabarray aus PDLLA-Nanostäben ( $D_S = 220$  nm,  $L_S = 1$   $\mu$ m, Abstand der Stäbe = 380 nm). Der Nukleus wurde mit Hoechst 33342 blau eingefärbt, während der durch Phalloidin rot eingefärbte Bereich das Aktin hervorhebt, welches die Zelladhäsion unterstützt.

Untersuchungen mit anderen Zelltypen ergaben, dass die Konfiguration der hexagonal angeordneten PDLLA-Nanostabarrays modifiziert mit einer Heparin/Gelatinschicht auch für Osteoblasten eine geeignete künstliche EZM darstellt. Die Abbildung 4.13 zeigt eine Osteoblastenzelle nach einer Wachstumszeit von einem Tag auf einem modifizierten PDLLA-Nanostabarray ( $D_S = 220$  nm,  $L_S = 1$   $\mu$ m, Abstand der Stäbe = 380 nm). Abgesehen von einer längeren Wachstumszeit zeigen auch Osteoblasten eine sehr gute Viabilität auf den modifizierten PDLLA-Nanostabarrays. Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.13 zeigt die für Osteoblasten typische sehr breite Form.



**Abbildung 4.13.:** REM-Aufnahme einer Osteoblastenzelle nach einen Tag Wachstumszeit auf einem modifizierten PDLLA-Nanostabarray ( $D_S = 220$  nm,  $L_S = 1$   $\mu$ m, Abstand der Stäbe = 380 nm)

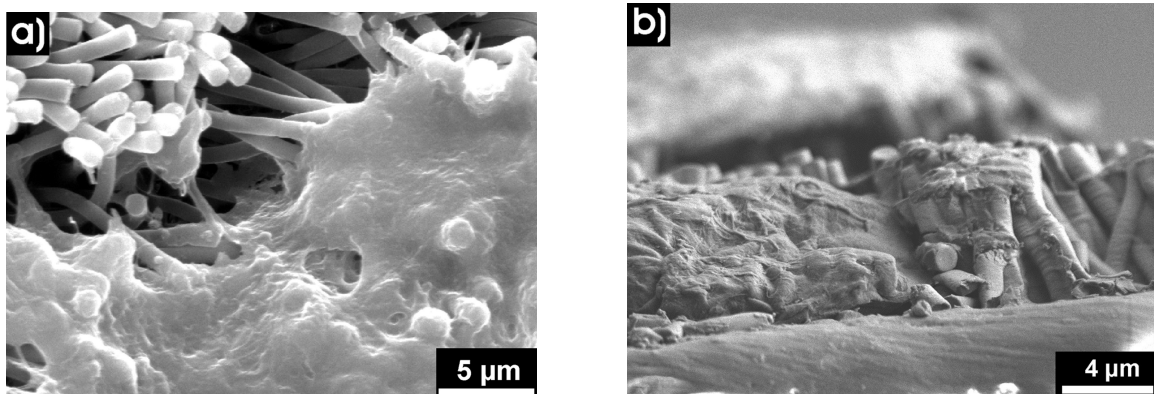
Bei allen Versuchen blieb die hexagonale Struktur der parallel angeordneten Nanostäbe während der Wachstumsprozedur erhalten (Abbildung 4.8 und 4.11b). Somit konnten die aufgebraachten Zellen mit einer festen Konfiguration von Nanostrukturen interagieren und aufwach-

### 4.3 Polymer-Stabarrays als synthetische extrazelluläre Matrix

sen. Die Stabarrays in Verbindung mit der biofunktionellen Beschichtung wirkten aufgrund ihrer Größenordnung als eine strukturierte Oberfläche, die den aufgetragenen Zellen biofunktionelle Noppen zur Interaktion zur Verfügung stellte.

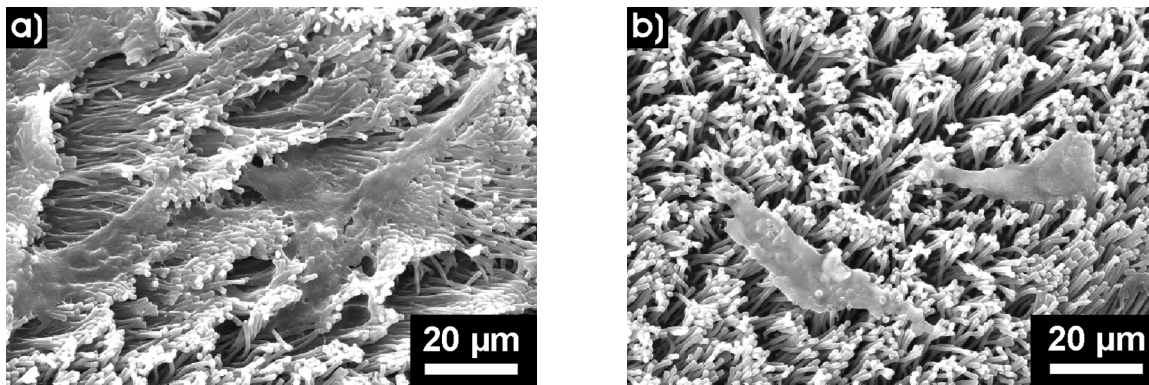
#### Zellwachstum auf PDLLA-Mikrostabarrays

Wie stark die Oberflächenstruktur der künstlichen EZM die Zellinteraktion beeinflusst, zeigen Zellwachstumsexperimente mit PDLLA-Mikrostäben. Anders als bei Nanostabarrays, bei denen die Größenordnung der Strukturen zwei Dimensionen unter der Größenordnung der Zellen ist, ist die Größenordnung der Mikrostabarrays ähnlich der der Zellen. Dadurch ist davon auszugehen, dass es zu anderen Interaktionen zwischen Zellen und künstlicher EZM kommt. Aufgrund der größeren Strukturen zeigten Fibroblasten, die auf diesen Strukturen angesiedelt wurden ein anderes Wachstumsverhalten. In Abbildung 4.14 ist zu erkennen, dass die aufgewachsenen Zellen ebenfalls Filopodien zu den Mikrostäben aussenden, jedoch nicht in vergleichbarer Anzahl. Die ausgesendeten Filopodien verlaufen um die Mikrostäbe herum. Die aufgetragenen Zellen wachsen sichtlich auf den zusammengefallenen Stabspitzen auf (Abbildung 4.14a) und seitlich um die Stäbe herum, sodass sie zu einem gewissen Grad in die Struktur hineinwachsen (Abbildung 4.14b).



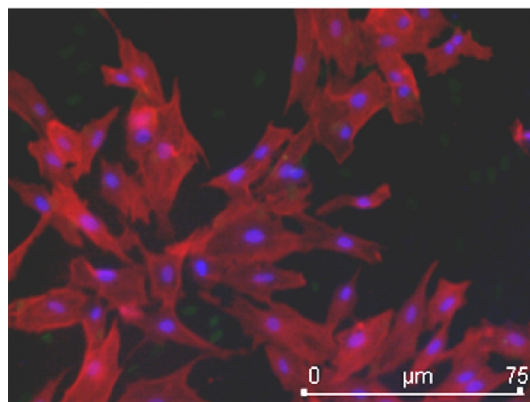
**Abbildung 4.14.:** REM-Aufnahme von Fibroblasten nach vier Tagen Wachstumszeit auf einem modifizierten PDLLA-Mikrostabarray ( $D_S = 1,3 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ , Abstand der Stäbe = 700 nm). a) Draufsicht; b) Seitenansicht.

Aufgrund der gestörten Anordnung liegen die Mikrostäbe teilweise dicht aneinander. Es ist anzunehmen, dass dadurch die Zellen an diesen Stellen vermehrt auf den Mikrostabarrays aufwachsen konnten (Abbildung 4.15a). An Stellen an denen die quadratische Anordnung der Mikrostäbe nicht verloren ging, konnten weniger bzw. keine Zellen auf die künstliche EZM aufwachsen (Abbildung 4.15b). Aufgrund der Strukturgröße, vor allem durch die Länge der Mikrostäbe, wirkte die künstliche EZM wie ein "Nadelkissen". Die Zellen konnten keinen Kontakt zu den Substrat zwischen den Stäben aufbauen und somit auch keine gute Adhäsion zu der künstlichen EZM ausbilden.<sup>101</sup>



**Abbildung 4.15.:** Fibroblasten, kultiviert für vier Tage auf PDLLA-Mikrostäben ( $D_S = 1,3 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ , Abstand der Stäbe =  $380 \text{ nm}$ ). a) Die Mikrostäbe sind umgekippt und haben ihre quadratische Anordnung verloren. Die aufgetragenen Fibroblasten wachsen in die Struktur hinein. b) Die Mikrostäbe stehen noch senkrecht zum Substrat, die aufgetragenen Fibroblasten wachsen auf den Spitzen der Mikrostäbe auf und können keinen Kontakt zum Substrat aufbauen.

Dieses Verhalten wird auch in der Aufnahme des konfokalen Laserscanningmikroskops in Abbildung 4.16 deutlich. Die abgebildeten Zellen zeigen kein gutes Wachstum. Im Vergleich zu den Fibroblasten, die auf den modifizierten Nanostabarrays kultiviert wurden, sind Fibroblasten, die auf Mikrostabarrays aufgewachsen wurden kleiner, isotrop und haben kleinere Aspektverhältnisse zwischen 1 und 2.



**Abbildung 4.16.:** Konfokale Laserscanningmikroskopie-Aufnahme eingefärbter Fibroblastenzellen nach vier Tagen, aufgewachsen auf einem Mikrostabarray aus PDLLA ( $D_S = 1,3 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 10 \mu\text{m}$ ). Der Nukleus wurde mit Hoechst 33342 blau eingefärbt, während der durch Phalloidin rot eingefärbte Bereich Aktinhaltig ist.

Die synthetische EZM aus PDLLA-Mikrostabarrays wirkt auf die aufgetragenen Zellen wie ein quasi-drei-dimensionales Gerüst, auf dem sich die Zellen ansiedeln können. Die Fähigkeit der Zellen, auf dem Mikrostäben eine gute Viabilität zu zeigen, ist dabei von der Distanz zwischen den einzelnen Mikrostäben abhängig. Bei großen Distanzen können die Zellen in die Zwischerräume der Mikrostäbe wachsen und dort proliferieren. Ist jedoch die Distanz zwischen den Stäben zu klein, so können diese keinen Kontakt zu der künstlichen EZM aufbauen und zeigen keine gute Viabilität.

### 4.4. Zusammenfassung

Durch die Verwendung von PDLLA-Stabarrays mit Abmessungen im Nano- und Mikrometerbereich konnten synthetische EZMs hergestellt werden. Nanostabarrays mit Abmessungen in Größendimensionen weit unter den Abmessungen der aufgetragenen Zellen werden von Fibroblasten und Osteoblasten als strukturierte Oberfläche mit biofunktionellen Noppen empfunden (Abschnitt 4.3.2). Mit Mikrostabarrays dagegen interagieren die aufgetragenen Zellen wie mit quasi-drei-dimensionalen Gerüsten (Abschnitt 4.3.2). Es konnte gezeigt werden, dass es mittels des Lift-off-Prozesses möglich ist, biokompatible Nanostabarrays mit einer Fläche im Bereich von  $9 \text{ cm}^2$  zerstörungsfrei herzustellen und mit einer Biomolekülschicht zu funktionalisieren. Die Abstände der Stäbe, deren Aspektverhältnisse, die Biofunktionalisierung und das strukturierte Material können über weite Bereiche optimiert werden und so an die jeweiligen aufgetragenen Zellen angepasst werden. Darüber hinaus kann durch die Verwendung von biokompatiblen Blockcopolymeren ein hierarchischer Aufbau der Stabstrukturen erreicht werden, sodass die hergestellten Strukturen zusätzlich differenziert werden können. Auf Basis dieses wirtschaftlichen Baukastensystems können biofunktionale künstliche EZMs hergestellt werden, die für die Untersuchung von Zell/Matrix-Funktionen geeignet sein könnten.

# 5. Replikation der porösen Aluminiumoxid-Struktur in anderen Materialien

Die Erzeugung von selbstgeordneten porösen Oberflächen (z. B. in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templaten), durch elektrochemische Anodisation ist nur auf wenige Materialien begrenzt. Neben Aluminiumoxid zeigt beispielsweise noch elektrochemisch anodisiertes Titandioxid ein Wachstum von selbstgeordneten hexagonal zueinander ausgerichteten Poren.<sup>108,109</sup> Eine besondere Eigenschaft dieser Strukturen ist die Leitfähigkeit des Titandioxids. Werden diese Strukturen mit einem photoaktiven Polymer gefüllt, können durch die hohe spezifische Oberfläche besonders viele Elektronenübergänge beobachtet werden, was eine Anwendung als organische Solarzelle ermöglicht.<sup>110</sup>

Im Jahr 2005 konnte Yanagishita zeigen, dass es möglich ist, die hochgeordneten Poren des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templates in andere Materialien zu übertragen. So konnte die poröse Struktur durch Einbettung der porösen Matrix in PMMA und anschließenden Austausch durch Nickel erfolgreich in ein Nickel-Templat kopiert werden.<sup>111</sup> Eine weitere Möglichkeit, die Porenstruktur in andere Materialien zu überführen, ist die Herstellung einer porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran, deren Poren an der Unterseite geöffnet sind. Die Membran kann dann als Maske verwendet werden. Die Struktur kann beispielsweise durch Plasmaätzen auf andere Substrate übertragen werden.<sup>17</sup> Es können aber auch Nanostabarrays, die durch Abformung der porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur hergestellt werden, als Stempel für die Übertragung der Porenarrays verwendet werden. Durch die elektrochemische Abscheidung von Nickel erzeugte Yanagishita u.a. freistehende Nickel Stäbe die als Imprintstempel zur Erzeugung von porösen PMMA-Strukturen dienen.<sup>112</sup>

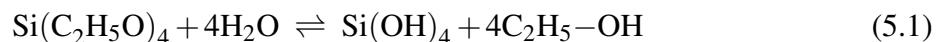
Im folgenden wird ein zerstörungsfreier Ansatz zur Übertragung der porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur vorgestellt. Die Methode verwendet ein Sol-Gel-Ansatz, bei dem während der Gelierung die Struktur übertragen wird. Es werden zunächst die Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses dargestellt. Dabei werden zum einen die Sol Bildung, die Gelierung und Alterung des Geles beschrieben. Zum anderen wird besonders auf die Trocknung des Geles eingegangen, da diese zur Herstellung eines rissfreien Formkörpers eine wesentliche Rolle spielt. Im weiteren Verlauf werden die Experimente und die Ergebnisse der Übertragung der porösen Struktur in Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) vorgestellt. Die Herstellung von stabilen Formkörpern durch den Sol-Gel-Prozess ist eine besondere Herausforderung und wird ebenfalls in diesem Kapitel diskutiert.

### 5.1. Der Sol-Gel Prozess

Bei dem Sol-Gel-Verfahren handelt es sich um einen nasschemischen Niedertemperaturprozess, u.a. zur Herstellung oxidischer Materialien. Diese können in Form von nanoskaligen Pulvern, Fasern, dünnen Schichten oder dichten bzw. porösen Volumenkörpern synthetisiert werden. Die Ausgangsstoffe, die sogenannten Prekursoren (Startkomponenten) unterliegen in Flüssigkeiten (z. B. Wasser) Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Es bildet sich eine kolloidale Suspension, die als Sol bezeichnet wird. Die Besonderheiten des Sols sind die sehr kleinen Partikel ( $\approx 1 - 1000$  nm), die in der flüssigen Phase dispergiert sind. Aufgrund ihrer geringen Masse unterliegen diese nicht der Erdanziehungskraft und sedimentieren daher nicht. Die Bewegungen der Partikel – die der Brownschen Molekularbewegungen gleichen – werden durch van der Waals Kräfte, Oberflächenladungen und zufällige elastische Stöße der Partikel untereinander und der Gefäßwand dominiert.<sup>113</sup> Mit zunehmender Umsetzung der Prekursoren kommt es zur Gelbildung. Es entstehen feste und voluminöse Strukturen. Dabei ist von einem Gel die Rede, wenn eine sogenannte Durchdringungsstruktur entstanden ist.<sup>113</sup> Die für den Sol-Gel Prozess verwendeten Prekursoren sind Halbmetall- bzw. Metallverbindungen. Salze wie Chloride oder Nitrate sind häufig verwendete Prekursoren. Sie sind aufgrund ihrer hohen Polarität sehr reaktiv und werden während der Reaktion vollständig umgesetzt. Jedoch lässt sich ihre Umsetzung aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit nur schwer kontrollieren. In der Regel werden deswegen metallorganische Verbindungen, wie Alkoxide oder Acetate, als Prekursoren eingesetzt. Durch die Variation der organischen Reste lässt sich deren Reaktivität gezielt einstellen. Zwei für Sol-Gel Verfahren besonders bekannte Vertreter solcher metallorganischen Verbindungen sind Tetramethoxysilan (TMOS,  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ ) und Tetraethoxysilan bzw. Tetraethyl-orthosilicat (TEOS,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ). Beide besitzen ein Siliziumatom mit der Oxidationsstufe 4 dessen freie Bindungen mit Methoxygruppen bzw. Ethoxygruppen abgesättigt sind.

#### Hydrolyse und Kondensation

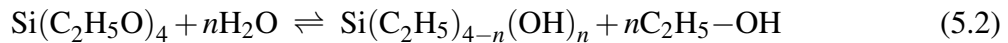
Verantwortlich für die Bildung der kolloidalen Sol-Gel Systeme sind Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Prekursoren. Zunächst gehen die dispergierten Prekursoren mit dem Dispersionsmittel Hydrolysereaktionen ein. Hierbei werden die Liganden des Metallatoms gegen Hydroxidgruppen substituiert. Im Fall von TEOS werden die vier Ethoxygruppen durch das Sauerstoffatom im Hydroxylion nukleophil abgespalten (5.1). Mittels verschiedener säure- oder basehaltiger Katalysatoren, wie Chlorwasserstoff oder Kaliumhydroxid, kann die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Hydrolyse verbessert werden.<sup>113</sup>



Die in (5.1) beschriebene Hydrolyse des TEOS ist eine Gleichgewichtsreaktion, bei der als Nebenprodukt Ethanol entsteht. Die Rückreaktion wird als Veresterung bezeichnet, dabei werden

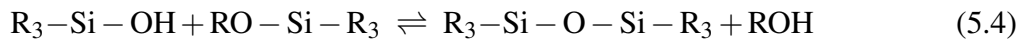
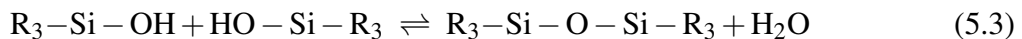


die Hydroxylgruppen durch Alkoholmoleküle substituiert. Um das Reaktionsgleichgewicht auf Seiten des hydrolisierten Endproduktes zu verschieben wird mit einem Überschuss an Wasser gearbeitet. Das Wasser : Silicat Verhältnis  $r$  spielt bei der säurekatalysierten Hydrolyse von TEOS eine besondere Rolle. Bezogen auf die Wassermenge ist diese Hydrolyse eine Reaktion erster Ordnung. Bei einem kleinen Wert für  $r$  ( $r \approx 0,3$ ) kommt es deswegen zu einer partiellen Hydrolyse. Es bilden sich Spezies mit  $n$  hydrolisierten Gruppen ( $0 \leq n \leq 4$ , 5.2).



Bei  $r = 4$  sind die Wassermoleküle im Verhältnis zum Silizium in stöchiometrischer Menge vorhanden und die partiell hydrolysierten Anteile im Sol nehmen ab. Wird das Verhältnis  $r$  auf 10 erhöht, sind ausschließlich vollständig hydrolysierte Moleküle an der anschließenden Kondensation beteiligt. Die basekatalysierte Hydrolyse von TEOS ist eine Reaktion nullter Ordnung und folglich unabhängig vom Wassergehalt.

Die Kondensationsreaktion kann über zwei verschiedene Reaktionen ablaufen, unter Abspaltung von Wasser (5.3) und unter Bildung eines Alkohols (5.4).



Dabei läuft die Kondensation der hydrolysierten Moleküle formal in drei Schritten ab.<sup>114</sup> Zunächst kommt es zur Partikelbildung. Die partiell bzw. vollständig hydrolysierten Spezies bilden Makromoleküle durch die in (5.3) und (5.4) beschriebenen Reaktionen. Abhängig von der Vollständigkeit der Hydrolyse können dabei Dimere, lineare und zyklische Trimere, zyklische Tetramere oder komplexe Ringstrukturen entstehen. Im zweiten Schritt wachsen diese Makromoleküle durch weitere Kondensationsreaktionen. Es bilden sich kleine Partikel, die weiter wachsen. Das Wachstum der Partikel beruht auf den Prinzipien der Ostwald-Reifung.<sup>114</sup> Größere, schwerer lösliche Partikel wachsen auf Kosten von kleineren Partikeln, die leichter löslich sind. Das in Lösung gehende Material der kleineren Partikel wird auf die Oberfläche der größeren Partikel abgeschieden. Ab einer Partikelgröße von etwa 2 nm – 4 nm für die Sol-Gel Bildung im sauren Medium bzw. 5 nm – 10 nm für einen hohen pH Wert wird das Wachstum der Partikel langsamer und die Bildung des Gels erfolgt. Vor allem im sauren Medium findet die Gelbildung über Aggregation und Vernetzung der Partikel statt.

### Gelierung und Alterung

Durch die Vernetzung der Partikel bilden sich kleine Cluster, die wiederum durch Aggregation und Vernetzung weiterwachsen. Mit zunehmender Größe dieser Cluster verändern sich auch die rheologischen Eigenschaften des Sols. Der Zeitpunkt der Gelierung geht einher mit der Bildung



eines sogenannten *spanning* Clusters (deutsch: aufspannen), gebildet aus mehreren kleinen Clustern. Ist die letzte Bindung in diesen Cluster geschlossen, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Viskosität und der elastischen Eigenschaften des entstandenen Gels.<sup>113</sup> Laut Hench ist der Gelpunkt eines solchen Sol-Gel Systems erreicht, wenn das System mechanischem Stress durch elastische Eigenschaften widerstehen kann.<sup>115</sup> Die Struktur des entstandenen Gels ist abhängig von der Art des Mediums, dessen Temperatur, pH-Wert und von der Entfernung des Mediums (z. B. durch Trocknung).

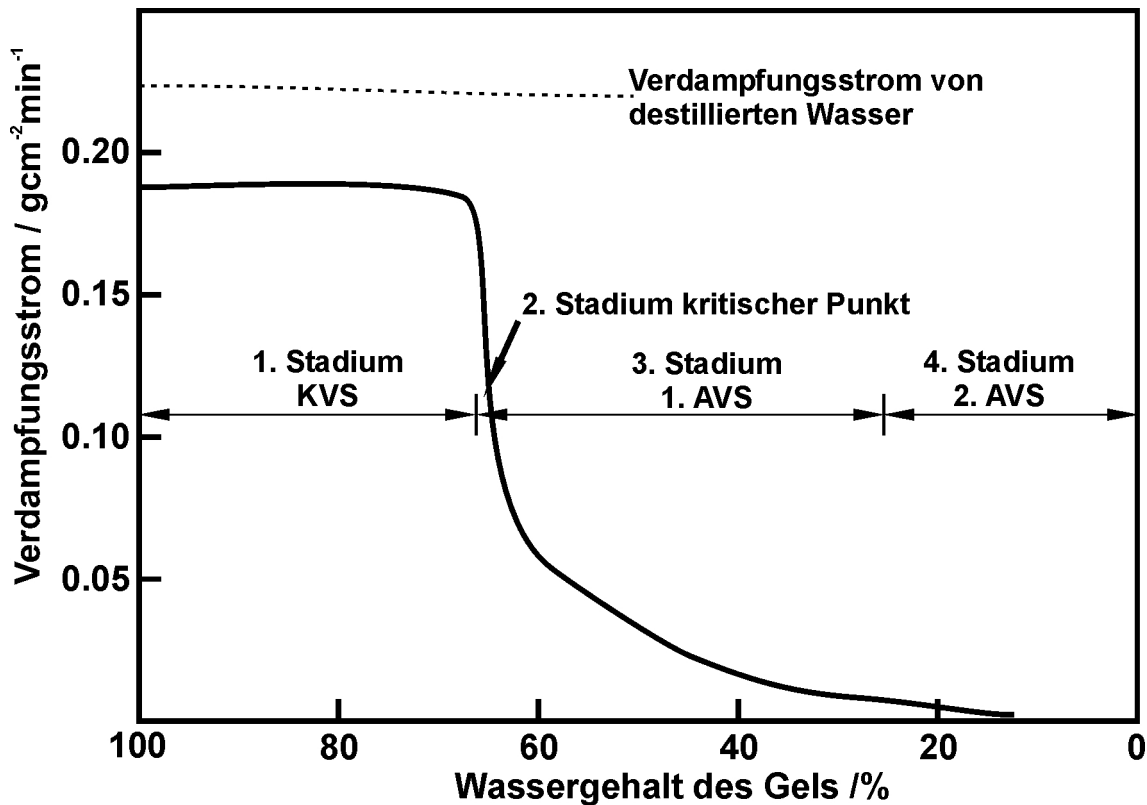
Die vernetzten Cluster unterliegen, nach dem Gelpunkt, verschiedenen Auflösungs- und Abscheideprozessen, die als Alterung bezeichnet werden. Der Prozess der Alterung wird vom System solange fortgeführt, wie es hydrolysierte Siliziumatome gibt, die sich nahe genug für eine Kondensationsreaktion (5.3) und (5.4) sind. Dies kann auch noch lange nach dem Gelpunkt der Fall sein. Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen laufen während des Sol-Gel Prozesses gleichzeitig ab, sodass auch partiell hydrolysierte Spezies zu Kondensationsreaktionen neigen und sich der *spanning* Cluster noch vor der Vollständigkeit der Hydrolyse bildet. Während der Alterung des Gels kommt es zur Schrumpfung des Gelkörpers. Die Nebenprodukte, wie Wasser oder Ethanol, sammeln sich in kleinen Kanälen und werden bei deren Schrumpfung hinausgedrückt. Dieser Prozess wird als Synärese bezeichnet und wird in Mikro- und Makrosynärese unterteilt. Mikrosynärese findet statt, wenn in den Kanälen bzw. Poren des Systems Kondensationsreaktionen stattfinden. Die Siloxanbindung braucht weniger Platz als die Hydroxidgruppe, dadurch werden die Poren verengt. Von Makrosynärese spricht man bei einer Phasenseparation der Cluster vom Medium. Hier ist die größere Affinität der Cluster untereinander die treibende Kraft der Synärese.<sup>113</sup> Die Vergrößerung der Struktur ist ein weiterer Effekt, der während der Alterung des Gels auftritt, er beruht auf der Ostwald-Reifung und der unterschiedlichen Löslichkeit des Geles in Abhängigkeit von der topografischen Oberfläche. So ist das Material an konkaven Grenzflächen, wie beispielsweise in Poren, weniger löslich als Material an konvexen Grenzflächen. Der Effekt wird als Gibbs-Thomson Effekt bezeichnet und kann mit der Ostwald-Freundlich Gleichung beschrieben werden.<sup>113,114</sup>

$$L_{par} = L_{ob} \exp\left(\frac{2\gamma_{s,l}V}{RT r_K}\right) \quad (5.5)$$

Dabei entspricht  $L_{par}$  der Löslichkeit eines Partikels und  $L_{ob}$  der Löslichkeit an einer flachen Oberfläche. Die weiteren Parameter sind  $\gamma_{s,l}$ , die Grenzflächenenergie zwischen Feststoff und Flüssigkeit, das molare Volumen  $V$ , die Gaskonstante  $R$  ( $8,314 \text{ J/Kmol}$ ), die Temperatur  $T$  und der Krümmungsradius  $r_K$ . Der Krümmungsradius ist konventionsgemäß für konvexe Oberflächen, z. B. sphärischen Partikeln, positiv und für konkave Oberflächen negativ. In Verbindung mit (5.5) nimmt die Löslichkeit bei kleiner werdenden Krümmungsradien zunächst zu. Wird der Krümmungsradius negativ, ist die Oberfläche konkav und die Löslichkeit des Materials nimmt rapide ab. Die gleichzeitig ablaufende Polykondensation führt dazu, dass auf konkaven Oberflächen aufgrund der geringen Löslichkeit überwiegend Material abgeschieden wird. Durch die Prozes-

se der Alterung kommt es zur Stabilisierung und zur Versteifung des Gel-Netzwerkes, zusätzlich bildet sich im System eine Mikroporosität aus.

### Trocknung und Sintern



**Abbildung 5.1.:** Schematische Darstellung der Entfernung des flüssigen Mediums vom Gel in Abhängigkeit des Verdampfungsstroms. Abbildung reproduziert aus R. K. Dwivedi, J. Mater. Sci. Lett., 1986, 5,373.<sup>116</sup>

Bei der Trocknung des Gels wird dem System das flüssige Medium – hauptsächlich Wasser – entzogen. Dabei kommt es zu einer starken Schrumpfung und zu hohen mechanischen Spannungen im Gelkörper. Prinzipiell wird die Trocknung in 4 Stadien eingeteilt<sup>113</sup> (Abbildung 5.1). Im ersten Stadium, dem Stadium des konstanten Verdampfungsstromes (KVS), ist das Volumen um welches der Gelkörper schrumpft gleich dem Volumen des verdampften Mediums. Der Verdampfungsstrom ist bezogen auf die Gelkörperoberfläche zeitunabhängig. Es ist anzunehmen, dass sich auf der Oberfläche ein dünner adsorbierter Flüssigkeitsfilm befindet.<sup>115</sup> Dieser wird von einem freien Flüssigkeitsfilm bedeckt, der während der Trocknung verdunstet. Die Flüssigkeit in den Poren benetzt durch Adsorptions- und Benetzungssphänomene die trockenen Areale auf der Oberfläche (Abbildung 5.2a). Dadurch bilden sich Menisken in den Poren, und durch die kapillare Wirkung in den Poren kommt es zu einer Spannung  $\sigma_S$ .

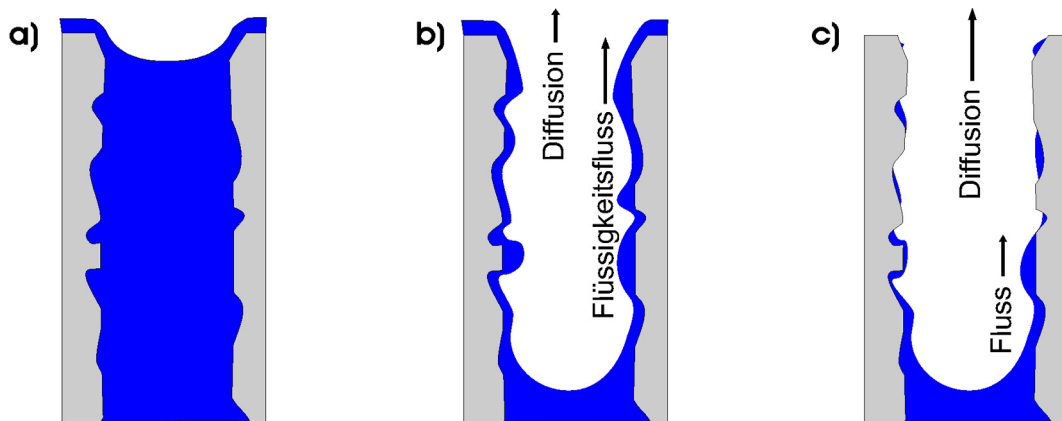
$$\sigma_S = 2\gamma_{l,v}/r_M \quad (5.6)$$

## 5.1 Der Sol-Gel Prozess

Die Spannung  $\sigma_S$  nimmt mit kleiner werdenden Krümmungsradius  $r_M$  der Menisken zu und veranlasst das Netzwerk zur Komprimierung. Anfangs sind die Krümmungsradien der Menisken noch wesentlich größer als die Porenradien  $r_P$ . Wird die Trocknung fortgeführt wird immer mehr Flüssigkeit aus den Poren an die Oberfläche geführt und der Krümmungsradius nimmt ab bis dieser dem Radius der Pore gleicht. Der mathematische Zusammenhang zwischen  $r_M$  und  $r_P$  ist wie folgt.

$$\cos \vartheta = r_P / r_M \quad (5.7)$$

Wird  $r_M$  gleich  $r_P$ , so ist der Kontaktwinkel  $\vartheta = 0^\circ$  und die Spannung  $\sigma_S$  in den Poren erreicht ihren maximalen Wert. Dieser kritische Punkt entspricht dem zweiten Stadium der Trocknung. Aufgrund der besonders hohen Spannung im System ist hier die Entstehung von Rissen am wahrscheinlichsten.



**Abbildung 5.2.:** Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien des Trocknens. a) Erstes Stadium (KVS); b) Drittes Stadium (1.AVS); c) Viertes Stadium (2.AVS)

Im dritten Stadium, dem Stadium der ersten Abnahme des Verdampfungsstromes (1. AVS), wird die Flüssigkeit in den Poren entfernt. In diesen Stadium stoppt die Schrumpfung des Netzwerkes. Stattdessen verringert sich  $\sigma_S$ , aufgrund des Entzuges der Flüssigkeit in den Poren. Die Verdampfung der Flüssigkeit findet noch immer durch einen Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche statt (Abbildung 5.2b). Dieser Film wird von einem Flüssigkeitsstrom entlang der Porenwände aus dem abnehmenden Reservoir im Poreninneren gespeist. Der Flüssigkeitsfluß entlang der Porenwände ist für den Verdampfungsstrom geschwindigkeitsbestimmend. Diffusionsprozesse der gasförmigen Flüssigkeit aus der Porenmitte sind vernachlässigbar klein. Mit zunehmender Entfernung der Menisken vom Poreneingang nimmt jedoch der Flüssigkeitstrom und somit auch der Verdampfungsstrom ab. Es kommt zu Unterbrechungen im Flüssigkeitsfilm und die Flüssigkeit wird nur noch durch Verdampfung aus dem Poreninneren entfernt. Dann beginnt das vierte Stadium der Trocknung, das Stadium der zweiten Abnahme des Verdampfungsstromes (2. AVS) (Abbildung 5.2c). Der Transportprozess der Flüssigkeit wird nun im Wesentlichen durch die langsameren Diffusionsprozesse des gasförmigen Lösungsmittels dominiert.

Aufgrund der hohen mechanischen Spannungen im Gelkörper, die während der Trocknung auftreten, kommt es häufig zu Rissbildungen, die nicht selten zum Zerschneiden des Gelkörpers führen. Die Herstellung von rissfreien  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern wurde in der Literatur schon häufig untersucht und beschrieben. So konnten beispielsweise durch die Zugabe von Blockcopolymeren gezielt Meso- und Mikroporen erzeugt werden. Diese Strukturen führten zu einer Verringerung der Kapillarkräfte in den partikelinternen Poren und es konnten zylindrische Monolithe hergestellt werden.<sup>117</sup> Ein anderer Ansatz basiert auf der Funktionalisierung der partikelinternen Porenwände. Diese können nach der Gelierung hydrophobisiert werden. Dadurch kommt es ebenfalls zu einer Verringerung der Kapillarkräfte während des Trocknens und die Herstellung eines rissfreien Formkörpers ist möglich.<sup>118</sup> Die sogenannte Druck-Lösemittelaustausch-Synthese ist ebenfalls eine elegante Methode, Formkörper in beliebigen Formen herzustellen.<sup>119</sup> Der Sol-Gel Ansatz wird unter Druck durchgeführt und die Formgebung erfolgt entweder während der Gelierung durch das Behältnis oder anschließend durch mechanische Bearbeitung des Geles. Danach erfolgt der Austausch des Lösemittels. Das in den Poren befindliche Wasser/Ethanol Gemisch wird zunächst durch reinen Ethanol ersetzt, welcher anschließend durch Diethylether ersetzt wird. Durch die niedrigere Oberflächenspannung des Diethylethers treten geringere Kapillarkräfte während des Trocknens auf und die daraus resultierenden mechanischen Spannungen im Formkörper sind geringer.

Das Verfahren des Gefriertrocknens ist eine weitere Methode die zur Trocknung des Gelkörpers eingesetzt werden kann. Gefriertrocknung ist ein allgemein bekanntes Verfahren zur schonenden Trocknung von feuchten Materialien und wird vor allem in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Das flüssige Medium wird dabei bis unter dessen Tripelpunkt abgekühlt. Der Tripelpunkt bezeichnet die Temperatur, bei der das Medium in allen drei Aggregatzuständen vorliegt. In Abbildung 5.3 ist das Phasendiagramm von Wasser gezeigt. Der Tripelpunkt von Wasser ist bei einer Temperatur von ca.  $0^\circ\text{C}$  und bei einem Druck von ca. 6 mbar erreicht. Wird der Druck weiter verringert so existiert keine flüssige Phase, des Mediums mehr. Stattdessen sublimiert die feste Phase bei Temperaturerhöhung direkt in den gasförmigen Zustand. Aufgrund der Abwesenheit der flüssigen Phase bilden sich keine Kapillarkräfte in den Poren aus und es entstehen keine mechanischen Spannungen im Gelkörper. Jedoch ist darauf zu achten, dass die Temperatur und auch der Druck nur leicht unter den Tripelpunkt des Mediums verringert werden. Wird die Temperatur zu stark gesenkt, dehnen sich die entstehenden Eiskristalle zu sehr aus, was wiederum zu mechanischen Spannungen in den Poren führt. Des Weiteren könnten sich bei ungleichmäßiger Sublimierung wieder kleine flüssige Reservoirs bilden, die bei zu großem Unterdruck verkochen und ebenfalls zu mechanischen Spannungen führen.<sup>113</sup>

Das Sintern des trockenen Geles dient der weiteren Stabilisierung und der Verdichtung des Materials. Beim Sintern werden die restlichen in den Mikroporen physisorbierten Wassermengen und die auf der Oberfläche chemisorbierten Hydroxylgruppen entfernt, sodass der Gelkörper zu einem späteren Zeitpunkt keinen Auflösungsprozessen bzw. Abscheidungsprozessen in Flüssigkeiten unterliegt. Vollkommen wasserfreie Gelkörper werden als Monolithe bezeichnet und sind in einem glasähnlichen Zustand.<sup>115</sup> Ab einer Temperatur von ca.  $170^\circ\text{C}$  lässt sich die verblie-

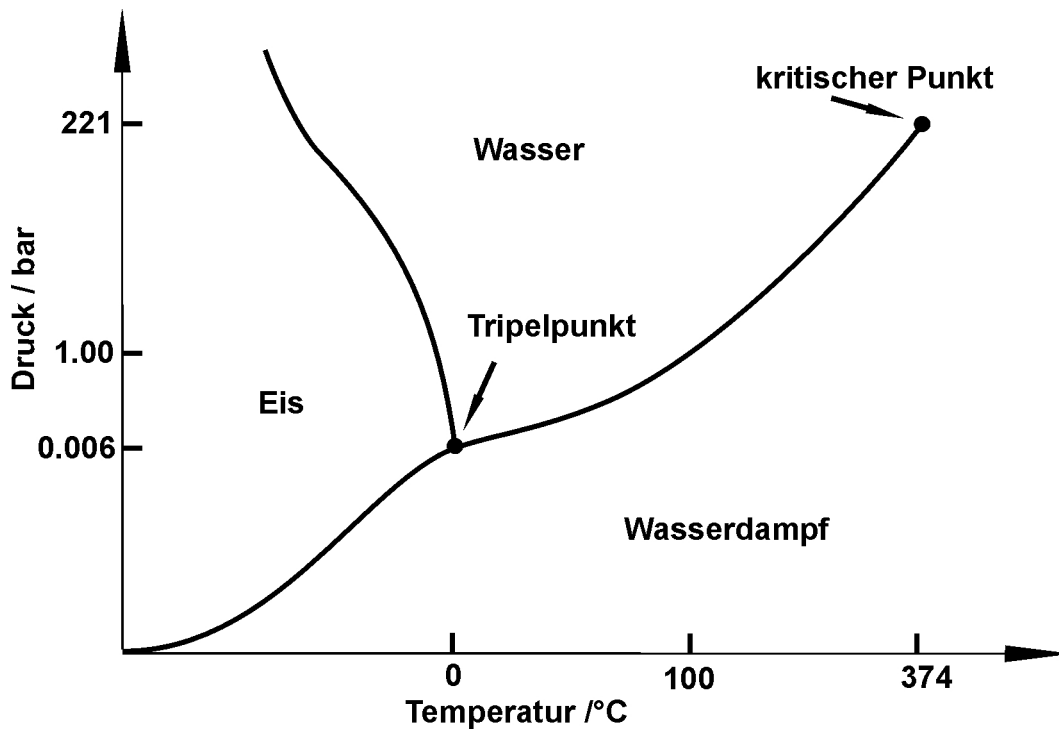
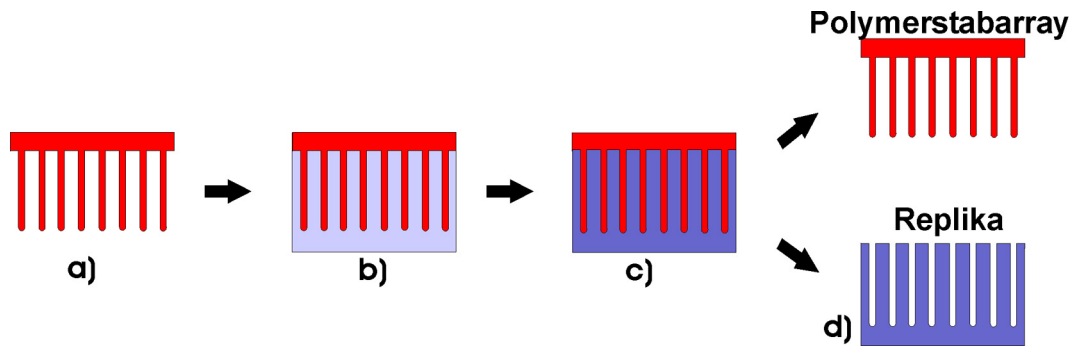


Abbildung 5.3.: schematische Darstellung des Phasendiagramms von Wasser

bene Flüssigkeit und die auf der Oberfläche gebundenen Hydroxylgruppen entfernen. Ab einer Temperatur über 400°C ist dieser Prozess irreversibel. Der Gelkörper verdichtet sich und kleinere Poren werden verschlossen. Wird die Temperatur über 850°C erhöht, stellt sich ein viskoses Fließen ein. Dadurch werden wiederum noch auf der Oberfläche gebundene Hydroxylgruppen einander nähergebracht, sodass es zu einer Kondensationsreaktion kommt und das restliche gebundene Wasser abgespalten wird.

## 5.2. Poröse Siliziumdioxid-Strukturen

In Abbildung 5.4 ist schematisch die Herstellung der porösen SiO<sub>2</sub>-Strukturen gezeigt. Die Polymer-Stabarrays (Abbildung 5.4a), die durch die Abformung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Template (Kapitel 2.3) zerstörungsfrei hergestellt wurden, dienen wiederum als Templat zur Abformung und werden mit dem flüssigen System (Abbildung 5.4b) bedeckt. Nach dessen Aushärtung – der Gelierung des Systems (Abbildung 5.4c) – werden die Polymer-Stabarrays aus dem Material gezogen (Abbildung 5.4d). Das herausgezogene Stabarray wird im Gegensatz zu den Methoden von Yanagishita nicht zerstört und ist wiederverwendbar.



**Abbildung 5.4.:** Schematische Darstellung der Überführung der porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur in  $\text{SiO}_2$  durch einen Sol-Gel-Ansatz. a) Polymer-Stabarray herausgezogen aus einem porösen Template. b) das Array wird mit einem Sol vollständig bedeckt. c) das System geliert und verfestigt sich. d) nach der Gelierung kann das Polymer-Stabarray aus dem Gel herausgezogen werden. Im Gelblock hinterlässt das Polymer-Stabarray die poröse Struktur des zur Abformung verwendeten porösen Templates.

### 5.2.1. Experimente

#### Vorversuche

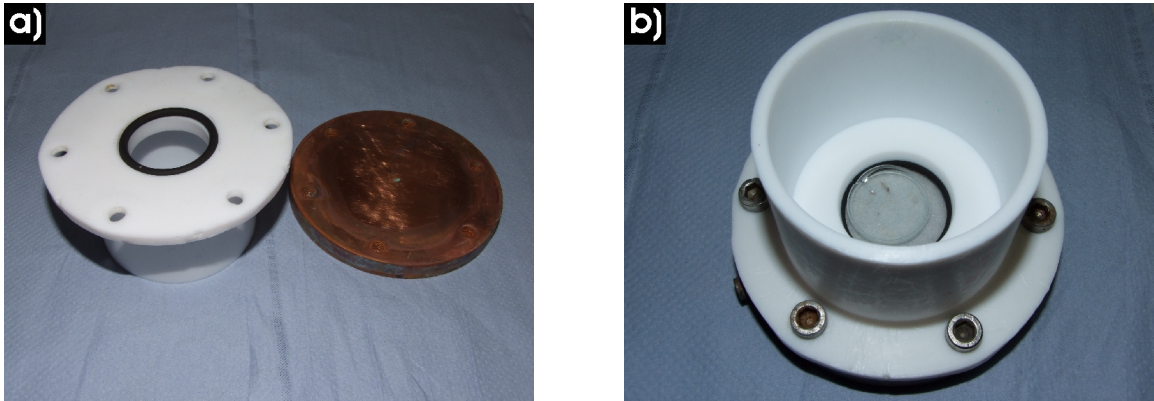
Für die Vorversuche zur Übertragung der porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur auf  $\text{SiO}_2$  wurden zunächst Polymer-Nanostabarrays aus dem photovernetzbaaren Polyetheracrylat (PO 77F) durch das Lift-off-Verfahren hergestellt (Kapitel 2.3.2). Diese Strukturen wurden für die Experimente herangezogen, da mit diesem Material die qualitativ besten Nanostabarrays hergestellt werden konnten. Die Stabstrukturen nahmen eine Fläche von ca.  $0,5 \text{ mm}^2$  ein und besaßen ein Aspektverhältnis von 8,3 ( $D_S = 120 \text{ nm}$ ,  $L_S = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ). Zur Abformung der Struktur wurden die Nanostabarrays auf dem Boden eines Becherglases platziert. Der Sol-Gel Ansatz bestand aus 1,042 g TEOS, 0,541 g destilliertem Wasser, 2,03 g Ethanol, 0,18 mg Salzsäure (37 vol%), was einem molaren Verhältnis von 1 mol : 6 mol : 8,8 mol : 0,001 mol entspricht. Der Sol-Ansatz wurde etwa 3 Stunden gerührt. Dabei kam es zur Hydrolyse des TEOS und zu ersten Kondensationsreaktionen. Die entstandene kolloidale Lösung wurde auf das Polymer-Nanostabarray gegeben, bis dieses vollständig bedeckt war. Die so behandelten Proben wurden 48 Stunden bei Raumtemperatur und Umgebungsbedingungen stehengelassen. Anschließend wurden die Proben für 24 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Nach der Gelierung des Sols und dessen Trocknung konnten die verwendeten Polymer-Stabarrays zerstörungsfrei vom Gelkörper entfernt werden. Anschließend wurde der Gelkörper mit einer Heizrate von  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $550^\circ\text{C}$  aufgeheizt und für 6 Stunden gesintert.

#### Formkörper aus $\text{SiO}_2$

Für die Versuche zur Herstellung eines Formkörpers aus  $\text{SiO}_2$  mit einer porösen Oberfläche wurden Polymer-Nanostäbe aus PMMA (molare Masse:  $120000 \text{ g/mol}$ ) hergestellt. PMMA (E-Modul:  $2700 \text{ MPa}$ ) besitzt gegenüber PO 77F (E-Modul:  $221 \text{ MPa}$ ) ein 10 mal größeren Widerstand gegen Deformation. Die PMMA-Nanostäbe können deswegen mit einem größeren Aspektverhältnis hergestellt werden, ohne dass sie zusammenfallen. Für die Versuche wurden

## 5.2 Poröse Siliziumdioxid-Strukturen

PMMA-Nanostäbe mit einer  $D_S$  von 180 nm und einer  $L_S$  von 2  $\mu\text{m}$  hergestellt. Ein dünner Film aus PMMA wurde auf ein 250°C heißes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat ( $D_P = 180 \text{ nm}$ ,  $L_P = 2 \mu\text{m}$ ) platziert und mit einem leichten Druck von  $P \approx 0,01 \text{ bar}$  in die Poren gedrückt. Die Stabarrays besaßen eine Fläche von ca 9,5  $\text{cm}^2$ . Aufgrund der großen Fläche und der Bruchempfindlichkeit der PMMA-Nanostäbe wurden die Arrays durch Zerstörung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templaten aus den Poren befreit. Dafür wurde das Template mit Rückseite in einer dichten Zelle fixiert (Abbildung 5.5a).



**Abbildung 5.5.:** Bild einer Zelle, wie sie auch zur Herstellung von porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templaten verwendet wird. a) Zelle auseinander gebaut. Das mit PMMA gefüllte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat wurde mit der PMMA-Seite auf dem Kupferblock platziert und mit dem Teflonaufsatz dicht fixiert. b) Aufnahme eines Gelkörpers, der 1 Woche lang in der Zelle bei Umgebungsbedingungen gelierte.

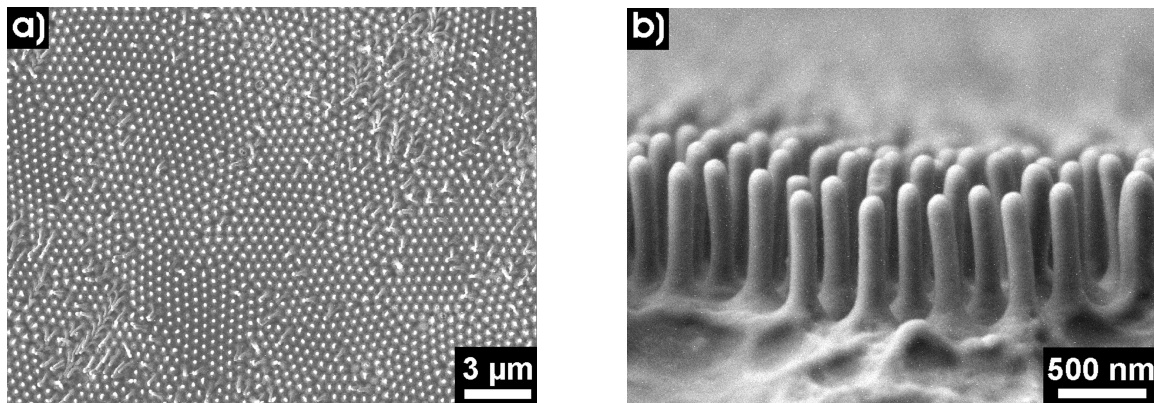
Das an der Rückseite der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template befindliche Aluminium wurde zunächst in einer wässrigen Lösung mit 14 mol Salzsäure (37 vol%) und 0,2 mol Kupferchlorid-dihydrat aufgelöst. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran wurde danach für 20 Minuten mit 40°C warmer Kalilauge (40 vol%) behandelt. Die Kalilauge löste die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf und freistehende PMMA-Nanostäbe blieben zurück. Danach wurde die Probe mehrmals vorsichtig mit Wasser gespült. Während der Behandlung wurde das freistehende Nanostabarray immer unter einer Flüssigkeit gehalten, um das durch Trocknung bedingte Zusammenfallen der Nanostäbe zu vermeiden. Ein Sol-Ansatz aus 70 mmol TEOS, 1 mol Wasser und 26 mmol Schwefelsäure (96 vol%)<sup>119</sup> wurde für 20 Minuten gerührt (800 – 1000 U/min) und anschließend in die Zelle gegeben, sodass das Nanostabarray vollständig mit dem Sol bedeckt war. Die so behandelte Probe wurde mit Parafilm bedeckt und zur Gelierung bzw. Vortrocknung bei Umgebungsbedingungen für 8 Wochen stehengelassen (Abbildung 5.5b). Während dieser Zeit konnten Alterungs- und Trocknungsprozesse ohne Störungen wie Temperatur- oder Druckänderung vollzogen werden und das Netzwerk konnte so schonend aufgebaut werden. Die weitere Trocknung des Gelkörpers bedarf einer besonderen Behandlung. In der vorliegenden Arbeit wurde der noch nicht ganz getrocknete Gelkörper durch Gefriertrocknung weiter weiterbehandelt. Dafür wurde der Gelkörper aus der Zelle ausgebaut und in ein Glaskolben überführt. Nach einer Abkühlung auf ca. - 15°C wurde der Druck im Glaskolben auf 1 mbar verringert und für 24 h Stunden auf diesen Unterdruck gehalten. Dadurch entwich das gefrorene Medium in den Poren. Der so getrocknete Gelkörper wurde anschließend gesintert. Zunächst wurde die Probe mit einer Heizrate von 1 K/min auf 140°C erhitzt. Nach 3 Stunden wurde die Probe wiederum mit einer Heizrate von 1 K/min auf 300°C

erhitzt und ebenfalls für 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Probe bei Umgebungsbedingungen auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 5.2.2. Ergebnisse und Diskussion

#### Vorversuche

Das verwendete Nanostabarray aus PO 77F zeigte nur wenig Defekte, nachdem es aus dem porösen Gelkörper herausgezogen wurde (Abbildung 5.6). Aufgrund von Adhäsionskräften zwischen den Stäben sind diese stellenweise zusammengefallen. Die Seitenansicht (Abbildung 5.6b) zeigt, dass die intakten Stäbe noch senkrecht zur Oberfläche stehen und weder im Durchmesser noch in ihre Länge verändert sind. Somit können die verwendeten Polymer-Nanostabarrays, wie auch schon die zuvor verwendeten porösen Template, für weitere Abformprozesse wiederverwendet werden.



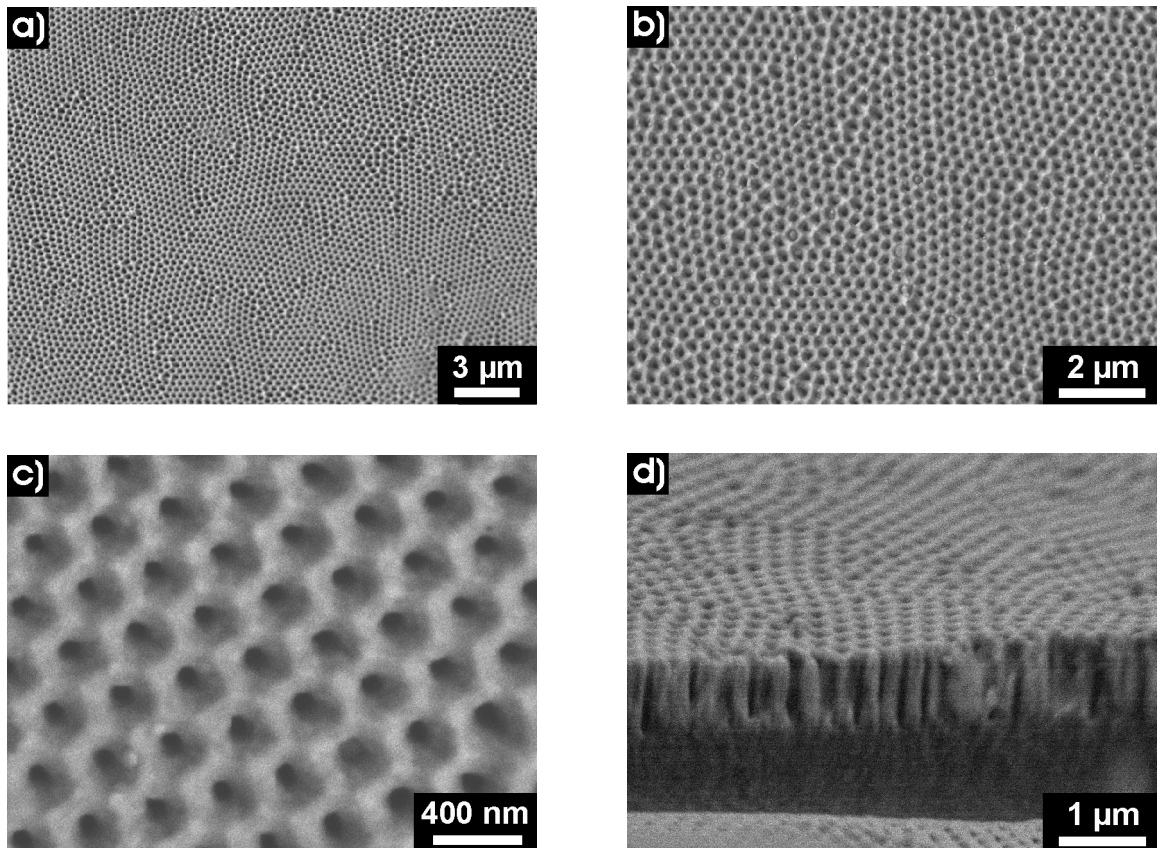
**Abbildung 5.6.:** REM-Aufnahme des verwendeten PO 77F-Nanostabarrays nach der mechanischen Extraktion aus dem Gelkörper ( $D_P = 120$  nm,  $L_P = 1$  µm); a) Draufsicht, einige Nanostäbe sind zusammengefallen; b) Seitenansicht der intakten Nanostäbe

In Abbildung 5.7 sind die durch den Sol-Gel Prozess hergestellten porösen  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen ( $D_P = 100$  nm,  $L_P = 1$  µm) abgebildet. Die Porenstruktur spiegelt die hexagonale Anordnung der Poren des formgebenden porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templates wider, mit dem zuvor das PO 77F-Nanostabarray geformt wurde (Abbildung 5.7a und b). Die charakteristischen Domänenstrukturen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template mit Domänen im Größenbereich 3 µm – 4 µm sind in Abbildung 5.7a sehr gut zu erkennen. Die verwendeten Nanostäbe hatten ein  $D_S$  von 120 nm. Aufgrund der Verkleinerung des Volumens durch das Schrumpfen des Netzwerkes während der Trocknung und des Sintervorgangs, beträgt Durchmesser der Poren in der porösen  $\text{SiO}_2$  ca. 100 nm (Abbildung 5.7c). Die Seitenansicht in Abbildung 5.7d zeigt, dass die Poren senkrecht in das  $\text{SiO}_2$  Material verlaufen und eine Länge von 1 µm besitzen, wie es von den verwendeten Nanostäben vorgegeben wurde. Die so hergestellten porösen Strukturen im  $\text{SiO}_2$  besaßen wie das abgeformte PO 77F-Nanostabarray eine Fläche von ca 0,5 mm<sup>2</sup>. Diese Strukturen sind aufgrund der geringen porösen Fläche für Anwendungen eher uninteressant. Jedoch könnten Strukturen mit einer grö-



## 5.2 Poröse Siliziumdioxid-Strukturen

ßeren Fläche oder sogar Formkörper mit einer hierarischen Porenstrukturen für verschiedene Anwendungen interessant sein.



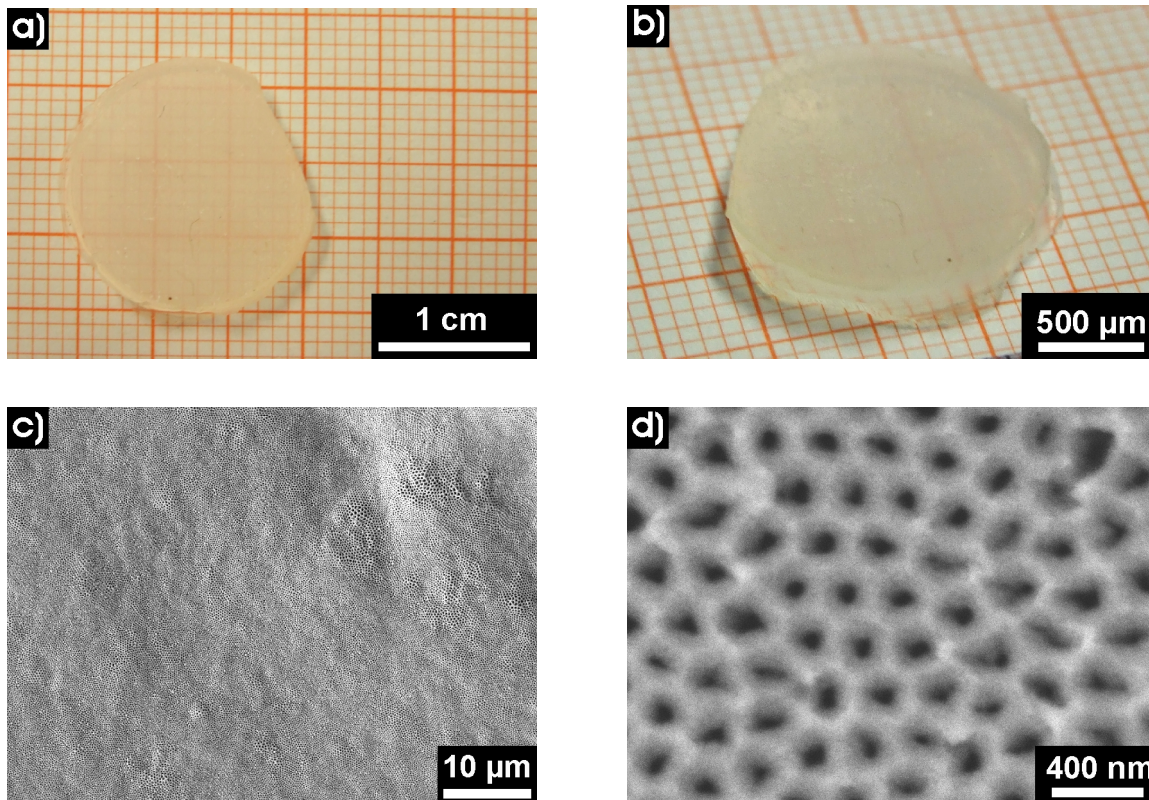
**Abbildung 5.7.:** REM-Aufnahmen einer porösen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche ( $D_p = 100$  nm,  $L_p = 1$  µm); a) die, in die SiO<sub>2</sub>-Oberfläche übertragenen Poren sind hexagonal und in Domänen angeordnet; b) die vergrößerte REM-Aufnahme verdeutlicht die hexagonale Anordnung der Poren in der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche; c) detailliertere REM-Aufnahme der Porenöffnungen in der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche; d) Seitenansicht der Poren in der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche

### Formkörper aus SiO<sub>2</sub>

Die Abbildungen 5.8a und b zeigen das Ergebnis der Studie. Der abgebildete SiO<sub>2</sub>-Formkörper ist stabil und weist keine Risse auf. Er hat eine Dicke von ca. 3 mm, einen Durchmesser von ca. 1,6 cm und eine Fläche von 1,8 cm<sup>2</sup>. Durch die besonders lange Zeit während der Alterung kam es zu einer sehr großen Schrumpfung des Gelkörpers. Daher ist die poröse Oberfläche des Formkörpers etwa 81 % kleiner als die Fläche, die vom verwendeten PMMA-Nanostabarray vorgegeben wurde. In der Tat zeigt auch die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung in Abbildung 5.8a und b, dass sich die Morphologie der Poren im SiO<sub>2</sub>-Formkörper durch den Schrumpf verändert hat. Die Oberfläche besitzt eine eher wellige Form. Im oberen linken Teil der Abbildung 5.8c zeigten die Poren einen wesentlich größeren Durchmesser. Die Kanäle sind nicht mehr ideal rund, sondern durch mechanische Spannungen verzogen (Abbildung 5.8d). Dadurch kommt es zu einer breiten Größenverteilung des Durchmesser von ca. 100 nm – 200 nm.

## 5 Replikation der porösen Aluminiumoxid-Struktur in anderen Materialien

In der Abbildung 5.9a ist gut erkennbar, dass die Poren trotz des großen Schrumpfes, die hexagonale Struktur der formgebenden PMMA-Nanostabarrays bzw. des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templates



**Abbildung 5.8.:** Formkörper aus porösem  $\text{SiO}_2$  ( $D_p = 100 \text{ nm}$ ,  $L_p = 1 \text{ µm}$ ) a) Draufsicht; b) Vogelperspektive; c) REM-Aufnahme der porösen Oberfläche; d) Detailliertere Aufnahme der Porenmorphologie.

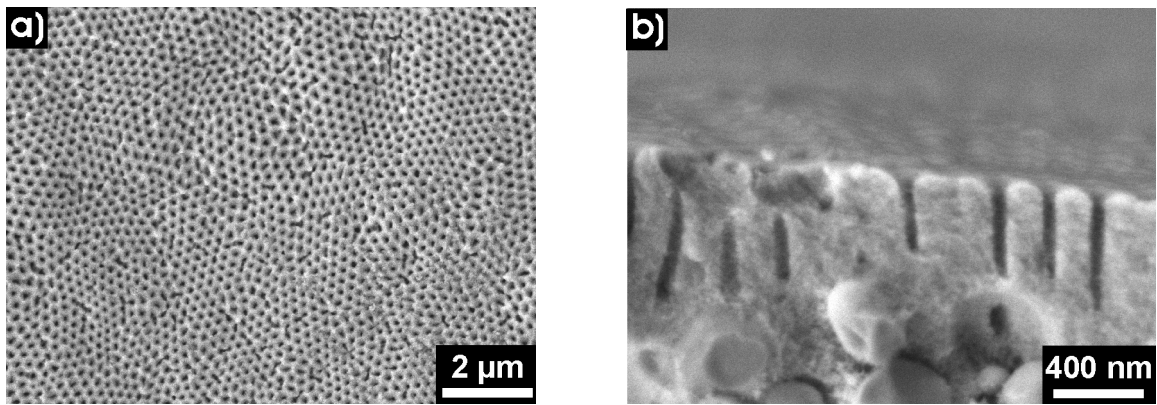
beibehalten haben. Der entstandene  $\text{SiO}_2$ -Formkörper weist deshalb ebenfalls eine hexagonal geordnete poröse Oberflächenstruktur auf. Die Länge der Poren im Material ist ebenfalls durch den Schrumpf des Formkörpers um 72 % beeinflusst. Abbildung 5.9b zeigt, dass die Porenkanäle eine Länge von ca. 800 nm besitzen und nicht immer parallel zueinander verlaufen. Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich unter der porösen Schicht kleine  $\text{SiO}_2$  Partikel befinden. An diesen Partikeln enden einige der Poren, sodass die Poren voraussichtlich nicht gleichlang sind.

Zur Ermittlung der Mesostruktur, die durch den Sol-Gel Prozess im Volumenkörper entstanden ist, wurde das Verfahren der Quecksilberintrusionsmessung eingesetzt. Bei diesem analytischen Verfahren wird die Probe mit Quecksilber umgeben, auf das ein Druck ausgeübt wird. Der Druck  $P$ , bei dem das Quecksilber in die Poren gelangt, steht im mit dem jeweiligen Porenradius im Zusammenhang. Bei Annahme einer zylindrischen Porenstruktur ist der mathematische Zusammenhang durch die Washburn Gleichung (5.8) gegeben.

$$d_p = -(4 * \gamma_{l,v} / P) * \cos \vartheta \quad (5.8)$$

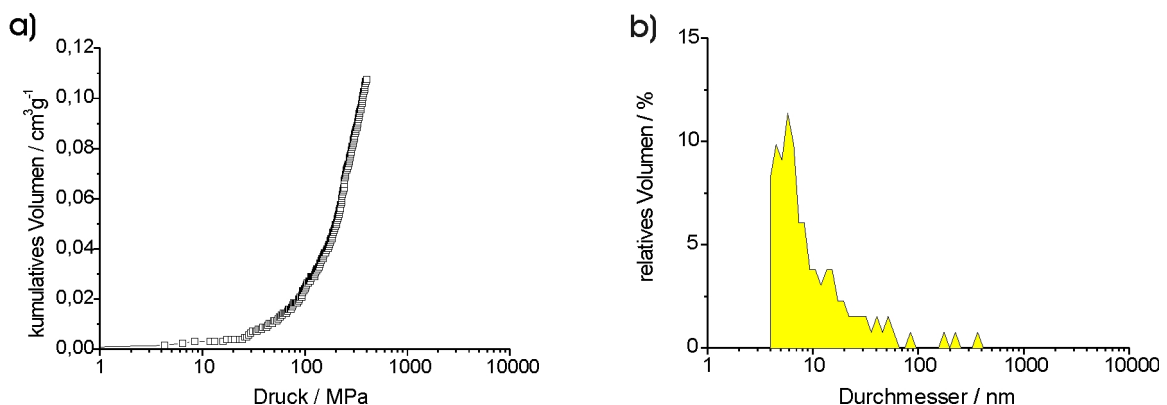
Dabei entspricht  $\gamma_{l,v}$  der Oberflächenspannung des Quecksilbers,  $\vartheta$  dem ausgebildeten Kontaktwinkel und  $d_p$  dem Porendurchmesser. Bei kleiner werdenden  $d_p$  muß der Druck  $P$ , den das

## 5.2 Poröse Siliziumdioxid-Strukturen



**Abbildung 5.9.:** REM-Aufnahme der Porenmorphologie des porösen SiO<sub>2</sub>-Formkörpers. a) Draufsicht auf die Poren, die hexagonale Anordnung der Poren, gegeben durch das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Templat ist gut zu erkennen; b) Seitenansicht der Poren, die Poren verlaufen senkrecht zur Templatoberfläche. Einige Poren enden an SiO<sub>2</sub>-Partikeln im SiO<sub>2</sub>-Formkörper.

Quecksilber benötigt um in die Poren zu gelangen, größer werden. Die Messungen wurden an einem Porosimeter (Porosimeter 440 Series) im Institut für Technische Chemie der Universität Halle - Wittenberg durchgeführt. Das Ergebnis der Analyse ist in Abbildung 5.10 dargestellt.



**Abbildung 5.10.:** Ergebnisse der Quecksilberintrusionsmessung eines porösen SiO<sub>2</sub>-Formkörpers ( $D_p = 100$  nm,  $L_p = 1$  µm). a) Quecksilberintrusionskurve; b) Verteilung des relativen Porenvolumen zum Durchmesser.

Das Diagramm in Abbildung 5.10a zeigt die Änderung des kumulativen Volumens in Abhängigkeit vom angelegten Druck. Das kumulative Volumen entspricht dem Gesamtvolumen, das bis zu dem jeweiligen Druck in die Poren intrudiert wurde. In der Analyse steigt das kumulative Volumen erst bei sehr hohen Drücken an. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass im untersuchten SiO<sub>2</sub>-Formkörper neben der porösen Oberfläche noch eine Mesoporosität mit sehr geringe Porengrößen vorliegt. Abbildung 5.10b zeigt, dass aus den Intrusionsmessungen ermittelte relative Porenvolumen und die dazugehörigen mittleren Porendurchmesser. Der mittlere Porendurchmesser der Mesoporen liegt demnach bei ca. 7 nm. Die um einiges größeren Porendurchmesser der Oberflächenstruktur tauchen bei dieser Analysemethode nicht auf. Das relative Volumen, welches diese Poren einnehmen, ist so gering, dass es von der Messung nicht erfasst wird.

### 5.3. Zusammenfassung

In Kapitel 5 wurde die Verwendung von Polymer-Nanostabarrays als formgebende Template zur Übertragung der hexagonal geordneten Porenmorphologie, der zuvor abgeformten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template, vorgestellt. In einem Sol-Gel-Prozess wurde die Porenstruktur zunächst durch ein PO 77F-Nanostabarray in  $\text{SiO}_2$  zerstörungsfrei übertragen. Das Ergebnis zeigte, dass die poröse Struktur vom zuvor verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat in Morphologie und Anordnung der Poren exakt auf die Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  überführt werden konnte. Die verwendeten PO 77F - Nanostäbe konnten intakt und ohne größere Defekte von dem getrockneten Gelkörper abgezogen werden und sind somit wiederverwendbar.

Im weiteren Verlauf der Experimente wurde versucht, einen stabilen  $\text{SiO}_2$ -Formkörper mit einer geordneten porösen Oberfläche herzustellen. Durch das Verfahren des Gefriertrocknens ist es möglich, die Probleme des Trocknungsprozesses zu umgehen. Der hergestellte  $\text{SiO}_2$ -Formkörper zeigt eine deutliche Schrumpfung von 72 %, was auf die besonders lange Trocknung unter Umgebungsbedingungen zurückzuführen ist. Zusätzlich zu der Oberflächenporosität, weist der  $\text{SiO}_2$ -Formkörper noch eine Mesoporosität auf. Dies konnte durch Quecksilberintrusionsmessung gezeigt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass die Übertragung der porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur auf die Oberflächen von Sol-Gel-Formkörpern eine Maßschneidung der Makrotextur gestattet. Dadurch kann eine hierarische Porenstruktur in den Materialien erzeugt werden, die den Stofftransport durch die Materialien verbessert. Der Grundgedanke der Übertragung der porösen Struktur der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template durch Abformung der Polymer-Nanostabarrays sollte auch für andere Materialien untersucht werden. So sind beispielsweise eine Vielzahl anderer anorganischer Oxide durch den Sol-Gel Prozess zugänglich.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren hat das Interesse der Industrie an Polymerstrukturen im Mikrometerbereich und im Nanometerbereich als Basis für verschiedenste Anwendungen enorm zugenommen. Die Anforderungen – seien es die Größendimensionen der Strukturen, das Spektrum der verarbeitbaren Polymere oder der Durchsatz der Polymerstrukturen – an die Herstellungsverfahren sind aufgrund der verschiedenen Anwendungen, sehr vielfältig. In der Industrie etablierte Technologien zur Strukturierung von Polymeren, die im wesentlichen auf den Top-down-Ansatz basieren, können diese Anforderungen aufgrund von verschiedenen physikalischen Limitierungen nicht immer erfüllen. Auf der Suche nach Alternativen rücken Verfahren basierend auf dem Bottom-up-Ansatz immer mehr in den Blickpunkt der Forschung. Verfahren, die die Vorzüge beider Ansätze vereinen, könnten für die Industrie daher von großem Interesse sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein aufskalierbares Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanostabarrays entwickelt, welches beide Ansätze miteinander vereint. Im Wesentlichen beruht die Methode auf der Abformung von porösen Templaten und knüpft an eigene Vorarbeiten auf diesem Gebiet an. In früheren Arbeiten konnte erfolgreich gezeigt werden, dass es möglich ist, die Struktur eines makroporösen Silizium-Templates invers in ein Polymer zu überführen und die erzeugte Polymerstruktur anschließend zerstörungsfrei vom Silizium-Templat zu trennen. Mit diesem Top-Down-Ansatz ist es möglich, Polymerstrukturen in hoher Stückzahl kostengünstig herzustellen. Makroporöses Silizium deckt Strukturgrößen im Mikrometerbereich ab. Um auch Strukturen im 100 nm-Bereich zu erzeugen, mußte auf eine anderes Templatsystem gewechselt werden. Mit selbstgeordnetem porösem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wurde ein Templatsystem gewählt, dessen Strukturgrößen vom 100 nm-Bereich bis in den 20 nm-Bereich reichen. Ähnlich wie Silizium ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mechanisch und thermisch stabil, sodass es möglich war, eine große Bandbreite an verschiedenen Polymeren zu strukturieren. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergien von Polymeren im Vergleich zu oxidischen Materialien besitzen Polymere eine sehr hohe Adhäsion zu den Porenwänden der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template. Die Porenwände und die Templatoberfläche wurden deswegen mit einem Silan modifiziert. Das verwendete Silanmolekül besaß einen mit Fluormolekülen abgesättigten organischen Rest, der die Oberflächenenergie der Porenwand und somit deren Adhäsion gegenüber den verwendeten Polymeren reduzierte. Dadurch konnten Polymer-Nanostäbe mit einem Aspektverhältnis von bis zu 33 hergestellt werden. Die Modellpolymere wurden durch Aufschmelzen in die Poren überführt. Flüssige Polymere oder Präpolymere, die anschließend in den Poren vernetzt wurden, konnten durch eine Vakkuminfiltration ebenfalls in die Poren gebracht werden. Der Lift-off der erzeugten Polymerstrukturen erfolgte in einer für die Experimente optimierten Apparatur. Die verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template blieben während des Lift-offs intakt und konnten mehrfach wiederverwendet werden. Durch die Überführung dieser Strukturierungsmethode für Polymere ist



es nun möglich, Strukturen im Größenbereich von 100 Nanometern bis einigen Mikrometern mit Templaten zerstörungsfrei und somit wirtschaftlich herzustellen.

Für die industrielle Umsetzung ist es wichtig, die Grenzen des Verfahrens zu kennen. Speziell die Ordnung der Stäbe ist von den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Polymers abhängig. In der vorliegenden Arbeit wurde deswegen eine Methode untersucht, um Aussagen über die Stabilität der Polymerstäbe, unter der Berücksichtigung des Eigengewichtes der Polymerstäbe und der Wechselwirkungen zu den Nachbarstäben im Array zu machen. Es konnte gezeigt werden, dass, abhängig vom Abstand der Polymerstäbe, Adhäsionskräfte zwischen den Polymerstäben einen wesentlichen Einfluß auf die mechanische Stabilität der Polymerstäbe im Array haben. Wird der Abstand erhöht, nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Polymerstäben ab und die Polymerstäbe werden nur noch durch ihr Eigengewicht belastet.

Eine weitere wichtige Fragestellung für die industrielle Umsetzung dieses Strukturierungsverfahrens ist die Qualität der erzeugten Strukturen bzw. das Auftreten von Defekten in den Polymer-Stabarrays, z.B. durch abgebrochene Stäbe. Die hier hergestellten Polymer-Stabarrays wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Aufgrund des Topografiekontrastes in den digitalen REM-Aufnahmen konnte eine Bildauswertung im Realraum durchgeführt werden. Wichtige Parameter wie Stababstände und die Anordnung der Polymerstäbe konnten damit qualitativ untersucht werden. Zusätzlich war es aufgrund des unterschiedlichen Kontrastes von gewölbten und ebenen Oberflächen möglich, intakte Polymerstäbe – mit gewölbten Spitzen – von defekten Stäben – mit flachen Bruchkanten – zu unterscheiden. Dadurch konnten quantitative Rückschlüsse auf den Anteil an abgebrochenen Stäben in einem abgebildeten Stabarray erhalten werden. Mit der Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Templatsystem für die Herstellung von Polymer-Nanostäben ist es nun möglich, Strukturen aus einem großen Spektrum an verschiedenen Polymeren herzustellen. Parameter wie Stabdurchmesser, Aspektverhältnis, Abstand der Stäbe oder Gittertyp können über einen großen Bereich kontrolliert eingestellt werden. Dadurch können mit diesen Verfahren sowohl die Polymer-Nanostabarrays als auch die Polymer-Mikrostabarrays für verschiedenste interdisziplinäre Anwendungen auf wirtschaftliche Weise hergestellt werden.

### **Anwendung der Polymer-Stabarrays im Bereich des Tissue Engineering**

Eine interessante Anwendung ergab sich beispielweise im Bereich des Tissue Engineerings. Aus einem bioabbaubaren Poly-(DL)-lactid (PDLLA) wurden geordnete Nano- und Mikrostabarrays durch das Lift-off-Verfahren hergestellt, die als synthetische Extrazelluläre Matrix (EZM) verwendet werden konnten. Dabei war es durch die Methode des Lift-offs möglich, bioabbaubare PDLLA-Nanostabarrays mit einer Fläche von ca.  $9 \text{ cm}^2$  zerstörungsfrei herzustellen, was dem Größenbereich von medizinischen Pflastern entspricht. Die künstlichen EZMs wurden mit einer Mischung aus Heparin und Gelatin beschichtet, um die Zellinteraktion zur EZM zu verbessern. Aufgrund des großen Größenunterschiedes der PDLLA-Nanostäbe zu den PDLLA-Mikrostäben von einer Größenordnung konnten zwei synthetische EZMs hergestellt werden, die

---

auf verschiedene Weise mit den aufgebrachtten Zellen interagierten. Es konnte gezeigt werden, dass Fibroblastenzellen und Osteoblastenzellen PDLLA-Nanostabarrays mit Stabdurchmessern von 220 nm als flache Oberfläche mit biofunktionellen Noppen erkennen, während PDLLA-Mikrostabarrays ( $D_S = 1,3 \mu\text{m}$ ) eher als ein quasi-drei-dimensionales Gerüst auf die Zellen wirkten.

### **Anwendung der Polymer-Stabarrays als Stempel zur Replikation der Porenstruktur des Ausgangstemplates**

Eine weitere Anwendung für die Polymer-Nanostabarrays ist die Replikation der porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur in andere Materialien. In dieser Arbeit konnte ein  $\text{SiO}_2$ -Formkörper hergestellt werden, dessen Oberfläche mit der Porenmorphologie der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template versehen war. Dadurch ergeben sich neue Anwendungen im Bereich der Zeolithe. Diese Gruppe von Materialien, die in verschiedenen Modifikationen in der Natur vorkommt, wird heutzutage in zahlreichen Varianten synthetisch hergestellt und kommt in ebenso vielen Applikationen zur Anwendung, beispielsweise in der Katalysatortechnik, in der Sensortechnik oder in der Separationstechnik. Jedoch ist es bis jetzt noch nicht möglich, diese Materialien mit einem geordneten hierarchischen Porenaufbau zu versehen. Während die Anordnung der Mesoporen im  $\text{SiO}_2$  durch die Zugabe von beispielsweise geeigneten Diblockcopolymeren während der Herstellung kontrolliert werden kann, stellt die Erzeugung von Oberflächenporen, die eine Größendimension größer sind, noch eine Herausforderung dar. Mit dem hier vorgestellten Verfahren ist es nun möglich, poröse  $\text{SiO}_2$ -Strukturen mit einem geordneten hierarchischen Porenaufbau herzustellen. Durch eine Makrostrukturierung der porösen Ausgangstemplate<sup>58,63</sup> ist es zusätzlich möglich, die Strukturen in einer weiteren Hierarchieebene kontrolliert zuzuschneiden.



---

## Literatur

1. Vollath, D. *Nanomaterials*; Wiley-VCH: 1 ed.; 2008.
2. Hawker, C. J.; Russell, T. P. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 952.
3. Eisenbarth, E. *Adv. Eng. Mater.* **2007**, *9*, 1051.
4. Langer, R. *Science* **1990**, *249*, 1527.
5. Arzt, E.; Gorb, S.; Spolenak, R. *PNAS* **2003**, *100*, 10603.
6. Geim, A. K.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Novoselov, K. S.; Zhukov, A. A.; Shapoval, S. Y. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 461.
7. Lee, H.; Lee, B. P.; Messersmith, P. B. *Nature* **2007**, *448*, 338.
8. Öner, D.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 7777.
9. Jin, M.; Feng, X.; Feng, L.; Sun, T.; Zhai, J.; Li, T.; Jiang, L. *Adv. Mater* **2005**, *17*, 1977.
10. Cho, W. K.; Choi, I. S. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1089.
11. Rubahn, H.-G. *Nanophysik und Nanotechnologie*; Teubner: 1 ed.; 2002.
12. Köhler, M. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*; Wiley-VCH: 1 ed.; 1998.
13. Köhler, M. *Nanotechnologie*; Wiley-VCH: 1 ed.; 2001.
14. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
15. Guarini, K. W.; Black, C. T.; Zhang, Y.; Kim, H.; Sikorski, E. M.; Babich, I. V. *Journal of Vacuum Science Technologie B* **2002**, *20*, 2788.
16. Shin, K.; Leach, K. A.; Goldbach, J. T.; Kim, D. H.; Jho, J. Y.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Nano Letters* **2002**, *2*, 933.
17. Zschech, D. Dissertation, Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, 2006.
18. Kim, B.; Park, S.; McCarthy, T. J.; Russell, T. P. *Small* **2007**, *3*, 1869.
19. Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3114.
20. Hirai, Y.; Yoshikawa, T.; Takagi, N.; Yoshida, S. *J. Photopolym. Sci. Tec.* **2003**, *16*, 615.
21. Elias, H. G. *Makromoleküle Band 1 Grundlagen*; volume 1 Hüthig & Wepf: 5 ed.; 1990.
22. Schmitt, H. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
23. Martin, C. R. *Adv. Mater* **1991**, *3*, 457.
24. Martin, C. R. *Science* **1994**, *266*, 1961.
25. Lehmann, V. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2836.
26. Keller, F.; Hunter, M. S.; Robinson, D. L. *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411.

- 
27. O'Sullivan, J. P.; Wood, G. C. *Proc. R. Soc. A* **1970**, *317*, 511.
  28. Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **1995**, *268*, 1466.
  29. Masuda, H.; Hasegawa, F.; Ono, S. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L127.
  30. Jessensky, O.; Müller, F.; Gösele, U. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3735.
  31. Masuda, H.; Yada, K.; Osaka, A. *Jpn. J. Appl. Phys. P2* **1998**, *37*, L1340.
  32. Choi, J.; Schilling, J.; Nielsch, K.; Hillebrand, R.; Reiche, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, *722*, L5.2.1.
  33. Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 741.
  34. Lee, W.; Schwirn, K.; Steinhart, M.; Pippel, E.; Scholz, R.; Gösele, U. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 234.
  35. Parthasarathy, R. V.; Martin, C. R. *Nature* **1994**, *369*, 298.
  36. Brumlik, C. J.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3174.
  37. Sauer, G.; Brehm, G.; Schneider, S.; Nielsch, K.; Wehrspohn, R. B.; Choi, J.; Hofmeister, H.; Gösele, U. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3243.
  38. Lakshmi, B. B.; Dorhout, P. K.; ; Martin, C. R. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 857.
  39. Lu, Q.; Gao, F.; Komarneni, S.; Mallouk, T. E. *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, *126*, 8650.
  40. Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Gösele, U. *Science* **2002**, *296*, 1997.
  41. nad E. F. HARE, H. W. F.; ZISMAN, W. A. *Journal of Physical Chemistry* **1955**, *59*, 1097.
  42. de Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827.
  43. Ausserré, D.; Picard, A. M.; Léger, L. *Physical Review Letters* **1986**, *57*, 2671.
  44. Bernadiner, M. G. *Transport Porous. Med.* **1998**, *30*, 251.
  45. Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1356.
  46. Zhang, M.; Dobriyal, P.; Chen, J.-T.; Russell, T. P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1075.
  47. Wang, Y.; Gösele, U.; Steinhart, M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3548.
  48. Wang, Y.; Gösele, U.; Steinhart, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 381.
  49. Buyukserin, F.; Aryal, M.; Gao, J.; Hu, W. *Small* **2009**, *5*, 1632.
  50. Martin, J.; Mijangos, C. *Langmuir* **2009**, *25*, 1181.
  51. Zhang, Y.; Lo, C.-W.; Taylor, J. A.; Yang, S. *Langmuir* **2006**, *22*, 8595.
  52. Steinhart, M. Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2003.

- 
53. Grimm, S.; Schwirn, K.; Göring, P.; Knoll, H.; Miclea, P. T.; Greiner, A.; Wendorff, J. H.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Steinhart, M. *Small* **2007**, *3*, 993.
  54. Schmid, G.; Levering, M.; Sawitowski, T. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2147.
  55. Silberzan, P.; Léger, L.; Ausserré, D.; Benattar, J. J. *Langmuir* **1991**, *7*, 1647.
  56. Singh, R. P.; Way, J. D.; Dec, S. F. *J. Membrane Sci.* **2005**, *259*, 34.
  57. Chen, X.; Steinhart, M.; Hess, C.; Gösele, U. *Adv. Mater* **2006**, *18*, 2153.
  58. Ottow, S.; Lehmann, V.; Föll, H. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 385.
  59. Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3761.
  60. Brzoska, J. B.; Shahidzadeh, N.; Rhondelez, F. *Nature* **1992**, *360*, 719.
  61. BASF, "Polystyrol 158 K", .
  62. Solvay, "SOLEF 1008 PVDF Homopolymer", .
  63. Grimm, S.; Giesa, R.; Sklarek, K.; Langner, A.; Gösele, U.; Schmidt, H. W.; Steinhart, M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1954.
  64. Huber, C. A.; Huber, T. E. *Journal of Applied Physics* **1988**, *64*, 6588.
  65. Dankert, J.; Dankert, H. *Technische Mechanik*; Vieweg + Teubner: 5 ed.; 2009.
  66. Falk, S. *Ingenieur-Archiv* **1974**, *43*, 110.
  67. Timoshenko, S. P. *Theory Of Elastic Stability*; McGraw-Hill Publishing Company: 2 ed.; 1988.
  68. C.Y.Hui.; Jagota, A.; Lin, Y. Y.; Kramer, E. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 1394.
  69. Glassmaker, N. J.; Jagota, A.; Hui, C. Y.; Kim, J. *J. R. Soc. Interface* **2004**, *1*, 23.
  70. Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 568.
  71. Roca-Cusachs, P.; Rico, F.; Martínez, E.; Toset, J.; Farré, R.; Navajas, D. *Langmuir* **2005**, *21*, 5542.
  72. Steinhart, M.; Göring, P.; Dernaika, H.; Prabhakaran, M.; Gösele, U. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 027801-1.
  73. Erfurth, W. Unpublished data.
  74. Colliex, C. *Elektronenmikroskopie*; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart: 1 ed.; 2008.
  75. Reimer, L.; Pfefferkorn, G. *Rasterelektronenmikroskopie*; volume 1 Springer: 1977.
  76. Hillebrand, R.; Grimm, S.; Giesa, R.; Schmidt, H. W.; Mathwig, K.; Gösele, U.; Steinhart, M. *Polymer Preprints: papers presented at Salt Lake City, UT, [2009 spring ACS national meeting], Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society* **2009**, *50*, 365.

- 
77. Hillebrand, R. Unpublished data.
  78. Hillebrand, R.; Grimm, S.; Giesa, R.; Schmidt, H. W.; Mathwig, K.; Gösele, U.; Steinhart, M. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 164103.
  79. Matsui, Y.; Nishio, K.; Masuda, H. *Small* **2006**, *2*, 522.
  80. Knez, M.; Nielsch, K.; Niinistö, L. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3425.
  81. Kumar, C. S. S. R. *Nanotechnologies for the Life Science: Tissue, Cell and Organ Engineering*; volume 9 Wiley-VCH: 1 ed.; 2006.
  82. Langer, R.; Vacanti, J. P. *Science* **1993**, *260*, 920.
  83. Minuth, W. W.; Strehl, R.; Schumacher, K. *Zukunftstechnologie Tissue engineering Von der Zellbiologie zum künstlichen Gewebe*; Wiley-VCH: 1 ed.; 2003.
  84. Lehnert, D. Dissertation, Universität Konstanz, 2003.
  85. Dalby, M. J.; Riehle, M. O.; Sutherland, D. S.; Agheli, H.; Curtis, A. S. *Biomaterials* **2004**, *25*, 5415.
  86. Dalby, M. J.; Riehle, M. O.; Johnstone, H.; S.Affrossman,; Curtis, A. S. *Cell. Biol. Int.* **2004**, *28*, 229.
  87. Curtis, A.; Wilkinson, C. *Biomaterials* **1997**, *18*, 1573.
  88. Norman, J. J.; Desai, T. A. *Ann. Biomed. Eng.* **2006**, *34*, 89.
  89. Li, W.-J.; Laurencin, C. T.; Cateson, E. J.; Tuan, R. S.; Ko, F. K. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *60*, 613.
  90. Murugan, R.; Ramakrishna, S. *Tissue Eng.* **2007**, *13*, 1845.
  91. Xie, J.; Li, X.; Xia, Y. *Macromol. Rapid Comm.* **2008**, *29*, 1775.
  92. Barnes, C. P.; Sell, S. A.; Boland, E. D.; Simpson, D. G.; Bowlin, G. L. *Adv. Drug. Deliver. Rev.* **2007**, *59*, 1413.
  93. Spasova, M.; Paneva, D.; Manolova, N.; Radenkov, P.; Rashkov, I. *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 153.
  94. Sun, X.-Y.; Shankar, R.; Börner, H. G.; Ghosh, T. K.; Spontak, R. J. *Adv. Mater* **2007**, *19*, 87.
  95. Choi, C.-H.; Hagvall, S. H.; Wu, B. M.; Dunn, J. C.; Beygui, R. E.; Kim, C.-J. *Biomaterials* **2007**, *28*, 1672.
  96. Roos, W. H.; Roth, A.; Konle, J.; Presting, H.; Sackmann, E.; Spatz, J. P. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 873.
  97. Steinberg, T.; Schulz, S.; Spatz, J. P.; Grabe, N.; Mussig, E.; Kohl, A.; Komposch, G.; Tomakidi, P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 287.
  98. Saez, A.; Ghibaudo, M.; Buguin, A.; Silberzan, P.; Ladoux, B. *PNAS* **2007**, *104*, 8281.

- 
99. Nomura, S.; Kojima, H.; Ohyabu, Y.; Kuwabara, K.; Miyauchi, A.; Uemura, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L1184.
  100. Kim, D.-H.; Kim, P.; Song, I.; Cha, J. M.; Lee, S. H.; Kim, B.; Suh, K. Y. *Langmuir* **2006**, *22*, 5419.
  101. Mahdavi, A. *et al. PNAS* **2008**, *105*, 2307.
  102. Tao, S. L.; Desai, T. A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1463.
  103. Mikos, A. G.; Thorsena, A. J.; Czerwonka, L. A.; Bao, Y.; Langer, R.; Winslow, D. N.; Vacant, J. P. *Polymer* **1994**, *35*, 1068.
  104. Yang, F.; Murugana, R.; Ramakrishna, S.; Wang, X.; Mac, Y.-X.; Wang, S. *Biomaterials* **2004**, *25*, 1891.
  105. Capila, I.; Linhardt, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 390.
  106. Palladino, M. A.; Morris, R. E.; Starnes, H. F.; Levinson, A. D. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1990**, *593*, 181.
  107. Lin, Y.; Chen, X.; Jing, X.; Jiang, Y.; Su, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 530.
  108. Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W.; Singh, R.; Chen, Z.; Dickey, E. J. *Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331.
  109. Beranek, R.; Hildebrand, H.; Schmuki, P. *Electrochem. Solid State Lett.* **2003**, *6*, B12.
  110. Shankar, K.; Bandara, J.; Paulose, M.; Wietasch, H.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; LaTempa, T. J.; Thelakkat, M.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1654.
  111. Yanagishita, T.; Nishio, K.; Masuda, H. *Adv. Mater* **2005**, *17*, 2241.
  112. Yanagishita, T.; Nishio, K.; Masuda, H. *Journal of vacuum science & technology B* **2007**, *25*, L35.
  113. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*; Academic Press: 1 ed.; 1990.
  114. Iler, R. K. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*; John Wiley & Sons: 1 ed.; 1979.
  115. Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
  116. Dwivedi, R. K. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 373.
  117. Shi, Z.-G.; Feng, Y.-Q.; Xu, L.; Da, S.-L.; Ren, Y.-Y. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *68*, 55.
  118. Brandhuber, D.; Peterlik, H.; Hüsing, N. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3896.
  119. Preising, H. Dissertation, Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, 2006.

# A. Danksagung

In diesem Kapitel möchte ich die Gelegenheit nutzen allen Beteiligten, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, zu danken. Die Arbeit wurde in dem Zeitraum vom April 2007 bis Mai 2010 im Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle, in der Experimentellen Abteilung 2 durchgeführt.

Deswegen gilt mein größter Dank Prof. Ulrich Gösele. Seine umfassende Förderung und fachliche Unterstützung, aber auch das freundliche Arbeitsklima der Abteilung, gefördert durch den Retreat, das Kaffeeseminar und die überaus beliebten Sommerfeste, haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Meinen federführenden Betreuer Prof. Martin Steinhart möchte ich für die Vergabe des Themas danken. Seine finanzielle Förderung und fachliche Unterstützung und die Vielzahl an kompetenten Ratschlägen und anregenden Diskussionen waren für den Erfolg dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung. Besonders möchte ich ihm dafür danken, dass auch nach dem Wechsel der Arbeitsgruppe an die Universität Osnabrück die fachliche Unterstützung, der in Halle verbliebenden Doktoranden, nicht nachgelassen hat.

Prof. Ralf B. Wehrspohn, möchte ich für die Betreuung seitens der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg danken. Darüber hinaus möchte ich ihm für die entscheidenden kreativen Diskussionen über die biologische Anwendung der Polymer-Nanostabarrays danken, die wesentlich zum Erfolg meines Forschungsaufenthaltes am Institut für Polymerwissenschaft und Technologie in Madrid beigetragen haben.

Frau Kornelia Sklarek gilt ebenfalls mein besonderer Dank. Nicht nur ihre Zuarbeiten und ihre Hilfe bei der Untersuchung meiner Proben am Rasterelektronenmikroskop, sondern auch ihre guten Ratschläge waren unverzichtbar für mich.

Bei Nadine Geyer, Dr. Andreas Berger und Dr. Thomas Wilhelm möchte ich mich für die gute Atmosphäre im Büro und die vielen Gespräche in der Mensa bedanken, die mir geholfen haben auch mal über den Tellerrand zu schauen.

Für die kooperative und produktive Arbeitsatmosphäre und auch für die schöne Zeit am MPI möchte ich meinen Kollegen Eric Yau, Markus Geuss, Dr. Kathrin Schwirn, Prof. Yong Wang, Dr. Johannes Hohlbein, Dr. Danilo Zschesch, Dr. Pavel Buczek, Silvana Götze, Johannes de Boor, Jörg Wittemann, Alex Vogel, und allen anderen Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes danken.

Für die hilfreichen Tips bei der Bewältigung von Latex, danke ich Dr. Jan Martin Wagner und Katja Höfflich. Dr. Thomas Wilhelm danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Insbesondere möchte ich Dr. Reinald Hillebrand für die Bereitstellung, der von ihm entwickelten Programme zur Berechnung der Paarverteilungsfunktionen und der Winkelverteilungsfunktionen und der Weiterentwicklung der Realraum-basierenden Bildanalyse, danken.

Dr. Andreas Langner und Dr. Klaus Mathwig gilt ebenfalls mein Dank, für die Bereitstellung der für diese Arbeit überaus wichtigen makroporösen Silizium-Template.

Dr. Wilfried Erfurth möchte ich für die ausführliche Einarbeitung und Unterstützung an den Rasterelektronenmikroskopen danken.

Dr. Reiner Giesa und Prof. Hans-Werner Schmidt vom Fachbereich Makromolekulare Chemie 1 der Universität Bayreuth bin ich für die Unterstützung und der Hilfe bei der Durchführung der Experimente mit den photovernetzbaaren Polyetheracrylaten dankbar.

Ich danke Herrn Prof. Holm Altenbach und dem Lehrstuhl "Technische Mechanik" des Zentrums für Ingenieurwissenschaften der Universität Halle-Wittenberg, insbesondere Prof. V. Eyremjev und Dr. Stephan Schönfelder (Fraunhofer Intstitut Halle) für die überaus interessanten Diskussionen und die Unterstützung bei der mechanischen Betrachtung der Polymerstäbe im Array.

Die Experimente mit bioabbaubaren Polymer-Stabarrays wurden während eines Forschungsaufenthaltes im Institut für Polymerwissenschaft und Technologie (Instituto de ciencia y tecnologia de polimeros, ICTP) in Madrid durchgeführt. Für die Unterstützung und die willkommene Atmosphäre bin ich den Mitgliedern der beiden Arbeitsgruppen "Modification and Gels" und "Biomaterials", insbesondere Prof. Carmen Mijangos, Prof. Julio San Roman, Jaime Martin Pérez und Dr. Gema Rodriguez dankbar. Des Weiteren möchte ich der Firma Böhlinger Ingelheim für die Bereitstellung des bioabbaubaren Poly(DL)lactid (*RESOMER R 207S*) und dem deutschen akademischen Austauschdienst für die finanzielle Unterstützung während des Forschungsaufenthaltes danken.

Prof. Dirk Enke und Andreas Lange vom Fachbereich "Technische Chemie" der Universität Leipzig und Jennie Binas vom Fachbereich "Technische Chemie" der Universität Halle-Wittenberg möchte ich für die fachlichen Diskussionen und die Hilfe bei Herstellung und Untersuchung der SiO<sub>2</sub>-Formkörper danken.

Dem Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Halle möchte ich für die kurzfristige Unterstützung bei der Messung der Oberflächenenergie danken.

Bei der Verwaltung des MPI und bei Frau Barbara Gunkel (Universität Osnabrück) möchte ich mich für die Bearbeitung meiner zahlreichen Dienstreiseanträge bedanken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Freundin, die mich während meiner Arbeit und meines Studiums unermüdlich unterstützt und motiviert haben.



## B. Symbole und Abkürzungen

Symbole/Abkürzungen	Bedeutung
$\Delta N$	Differentienquotient der kumulativen Verteilungsfunktion
$2w$	Distanz zwischen zwei Stäben
$\alpha$	Einfallwinkel der Primärelektronen
$\chi$	Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter
$\varepsilon$	relative Halbwertsbreite
$\varepsilon_{ACF}$	Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion
$\varepsilon_{ADF}$	relative Halbwertsbreite der Winkelverteilungsfunktion
$\varepsilon_{PDF}$	relative Halbwertsbreite der Paarverteilungsfunktion
$\varepsilon_R$	Reißdehnung
$\gamma_{l,v}$	Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Flüssigkeit
$\gamma_{s,l}$	Oberflächenenergie der Flüssigkeit
$\gamma_{s,v}$	Oberflächenenergie des Substrates
$\eta$	dynamische Viskosität
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$v$	Durchbiegung
$\vartheta$	Kontaktwinkel
$\rho$	Dichte
$\sigma_S$	mechanische Spannung
$\sigma_Z$	Zugfestigkeit
$A$	Querschnittsfläche
$ACF$	Autokorrelationsfunktion
$ADF$	Winkelverteilungsfunktion
$A_H$	Halbwertsbreite
$Al_2O_3$	Aluminiumoxid
$A_{Max}$	Abstand/Winkel mit der größten maximalen Häufigkeit
$A_{N(I_T)}$	Fläche unter der Autokorrelationsfunktion
$AVS$	Abnahme des verdampfungstromes
$DBL$	Diblockcopolymerlithografie
$d_{cryst}[a]$	relativer Abstand der Kreisbahn
$D_{int}$	Gitterkonstante
$D_P$	Porendurchmesser
$D_S$	Stabdurchmesser

$E$	E-Modul
EBL	Elektronenstrahlithografie
EUV	Extreme Ultra violet
EZM	Extra zelluläre Matrix
$F$	Kraft
$F_{Eig}$	Eigengewichtskraft
$F_{kri}$	kritische Kraft
$g$	Erdbeschleunigung
$I$	Pixelintensität
$I_T$	Schwellwert der Pixelintensität
$J$	Flächenmoment 2. Ordnung
KVS	konstanter Verdampfungsstrom
$L_{ob}$	Löslichkeit einer Oberfläche
$L_P$	Porenlänge
$L_{par}$	Löslichkeitv eines Partikels
$L_S$	Stablänge
$L_{S,kri}$	kritische Stablänge
$M_b$	Biegemoment
$N$	Anzahl der Polymerstäbe
NIL	Nanoimprintlithografie
$N(I_T)$	kumulative Verteilungsfunktion
$NN_{shell}$	Schale in einen hexagonalen bzw. quadratischen Gitter
$N_V$	Anteil abgebrochener Polymerstäbe
nm	Nanometer
$P$	Druck
p.a.	pro analysi
PDF	Paarverteilungsfunktion
PDLLA	Poly(DL)lactid
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Primärelektronen
PL	Photolithografie
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
$r$	Wasser : Silicat Verhältnis
$R$	Gaskonstante
$r_c$	Radius der adhierenden Kontaktfläche
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
$R_S$	Stabradius

---

$r_K$	Krümmungsradius
$r_M$	Radius des Menikus
$S$	Spreitungsparameter
SE	Sekundärelektronen
$SiO_2$	Siliziumdioxid
$S_K$	Knicksicherheit
$S_{SE}$	Signalintensität der Sekundärelektronen
$T$	Temperatur
TE	Tissue Engineering
TEOS	Tetraethoxysilan
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TMOS	Tetramethoxysilan
$T_s$	Schmelztemperatur
$U$	elektrisches Potential
$U_A$	Adhäsionsenergie
$U_K$	Knickenergie
$\nu$	Poissonzahl
$V$	Volumen
$W_{Ad}$	Adhäsionsarbeit
$W_K$	Kohäsionsarbeit

# C. Materialien und Geräte

## C.1. Materialien

Materialien	Hersteller
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilan (97 %)	ABCR (Karlsruhe)
2,2-Dimethoxy-1,2-Diphenylethan-1-on (Irgacure 651)	CIBA, BASF (Basel, Schweiz)
Aluminiumoxid-Template (Eigenanfertigung)	Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Halle)
Doppelseitiges Klebeband universal	TESA (Hamburg)
Dulbeccos modified Eagle Medium (DMEM, D6171)	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Dulbeccos modified Eagle Medium (DMEM, D8437)	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Ethanol (für Analyse)	Merck (Darmstadt)
Fetal bovine serum	Gibco (Barcelona, Spanien)
Fibroblasten (DPK-SKDF)	Dominion Pharmakine, S.L. (Derio, Spanien)
Gelatin Type B	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Glutaraldehyd	Fluka (Neu-Ulm)
Heparin	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Hoechst 33342	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Kaliumhydroxid	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Kristallviolett	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Kupferchlorid-dihydrat	Merck (Darmstadt)
L-Gutamin	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Osteoblasten (Hob, 406-05a)	European Collector of Cell Cultures (Salisbury, UK)
Penicillin/Streptomycin	Invitrogen GmbH (Karlsruhe)

## C.1 Materialien

---

Phalloidin (TRITC, P1951)	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Phosphatpufferlösung (D8537)	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Poly-(DL)-lactid (RESOMER R 207)	Böhringer Ingelheim
Polyetheracrylat (LAROMER PO 77F)	BASF (Ludwigshafen)
Polymethylmethacrylat	Sigma-Aldrich (Steinheim)
Polystyrol (BASF 1440)	BASF (Ludwigshafen)
Polyvinylidenfluorid (Solef 1008)	Solvay (Düsseldorf)
Salzsäure (37 %)	Sigma
Schwefelsäure (96 %)	Sigma
Silizium-Template (Eigenanfertigung)	Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Halle)
Tetraethoxysilan	Alfa Aesar
Wasserstoffperoxid (30 %)	Merck (Darmstadt)

## C.2. Geräte

Geräte	Hersteller
<b>Mikroskopie</b>	
Rasterelektronenmikroskop (JEOL 7500F)	JEOL (Eching b. München)
konfokales Laserscanning Mikroskop (Leica TCS SP2)	Leica Mikrosystems (Wetzlar)
Optisches Mikroskop Nikon Eclipse E600 Kamera Nikon DXM 1200	Nikon (Düsseldorf)
<b>Software</b>	
Image J 1.42q	W. Rasband, National Institute of Health (Bethesda, USA)
PDF_B	Fortran Programm, Dr. R. Hillebrand, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Halle)
ADF_B	Fortran Programm, Dr. R. Hillebrand, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Halle)
Drop Shape Analysis, DSA 1.10.0.13	Krüss (Hamburg)
<b>Zugmaschinen</b>	
Zugmaschine 1 (Eigenbau)	Makromolekularen Chemie 1, Universität Bayreuth (Bayreuth)
Zugmaschine 2 (Eigenbau)	Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Halle)
<b>Sonstiges</b>	
Kontaktwinkelmessgerät G10	Krüss (Hamburg)
Porosimeter 140 Series	Thermo Finnigan (Bremen)

## D. Auszeichnungen

- **Förderpreis des Vereins deutscher Ingenieure (Bezirksverein Halle)**

Beste Diplomarbeit 2007, Hochgeordnete Polymer-Mikrofaserarrays aus wiederverwendbaren porösen Templaten

- **DAAD Doktorandenstipendium**

Forschungsaufenthalt im Institut für Polymerwissenschaft und Technologie (Instituto de ciencia y tecnologia de polimeros, ICTP) Madrid/Spanien vom 1. Mai - 15 Juli. 2008



# E. Publikationen

## E.1. Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- **Nondestructive Mechanical Release of Ordered Polymer Microfiber Arrays from Porous Templates**  
S. Grimm, K. Schwirn, P. Göring, H. Knoll, P. T. Miclea, A. Greiner, J. H. Wendorff, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and M. Steinhart, , Small, 3, 993-1000, 2007
- **Nondestructive Replication of Self-Ordered Nanoporous Alumina Membranes via Cross-Linked Polyacrylate Nanofiber Arrays**  
S. Grimm, R. Giesa, K. Sklarek, A. Langner, U. Goesele, H-W. Schmidt and M. Steinhart, , Nano Letters, 8, 1954-1959, 2008
- **Characterization of microrod arrays by image analysis**  
R. Hillebrand, S. Grimm, R. Giesa, H-W. Schmidt, K. Mathwig, U. Gösele and M. Steinhart, Characterization of microrod arrays by image analysis, Applied Physics Letters, 94, 164103, 2009
- **Polymer microrod arrays prepared by non Destructive molding evaluated by real space image analysis**  
R. Hillebrand, S.Grimm, R. Giesa, H.-W. Schmidt, K. Mathwig, U. Gösele and M. Steinhart, P, Polymer preprints, papers presented at Salt Lake City, UT, 2009 ; [2009 spring ACS national meeting] / Division of Polymer Chemistry, 50, 1, 2009
- **Sub-20 nm Si/Ge Superlattice Nanowires by Metal-Assisted Etching**  
N. Geyer, Z. Huang, B. Fuhrmann, S. Grimm, M. Reiche, T.-K. Nguyen-Duc, J. de Boor, H. S. Leipner, P. Werner, and U. Gösele, Sub-20 nm Si/Ge Superlattice Nanowires by Metal-Assisted Etching, Nano Letters, 9, 3106-3110, 2009
- **Cellular interactions of biodegradable nanorod arrays prepared by nondestructive extraction from nanoporous alumina**  
S. Grimm, J. Martin, G. Rodriguez, M. Fernandez-Gutierrez, K. Mathwig, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J. San Roman, C. Mijangos, M. Steinhart, Journal of Materials Chemistry, 20, 16, 3171, 2010

### E.2. Konferenzbeiträge

- **Non-Destructive Mechanical Release of Ordered Polymer Microfibre Arrays from Porous Templates**  
P. Göring, S. Grimm, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, H. Knoll, A. Greiner, J. H. Wendorff, Poster, 3rd VW symposium on Complex Materials, Kerkrade, 2007
- **Polyacrylate Resin Nanofiber and Microfiber Arrays by Mechanical Extraction from Ordered Porous Templates**  
S. Grimm, R. Giesa, A. Langner, K. Sklarek, H-W. Schmidt, U. Goesele and M. Steinhart, Poster, Bayreuth Polymer Symposium 2007, Bayreuth, 2007 (awarded: best poster)
- **Mechanical extraction of fiber arrays as potential MEMS components from recyclable porous templates**  
S. Grimm, K. Schwirn, P. Göring, A. Langner, R. Giesa, H-W. Schmidt, U. Goesele and M. Steinhart, Poster, MRS-Fall Meeting 2007, Boston, 2007
- **Nondestructive Replication of Self-Ordered Nanoporous Alumina Membranes via Cross-Linked Polyacrylate Nanofiber Arrays**  
S. Grimm, R. Giesa, A. Langner, K. Sklarek, H-W. Schmidt, U. Goesele and M. Steinhart, , Poster, International Materials Forum 2008, Bayreuth, 2008
- **Evaluation of Nanofiber and Microfiber Arrays by Image Processing**  
R. Hillebrand, S. Grimm, R. Giesa, H-W. Schmidt, K. Mathwig, U. Goesele and M. Steinhart, Poster, International Materials Forum 2008, Bayreuth, 2008
- **Mesostructured materials derived from nanoporous templates: potential scaffolds for solar cells?**  
S. Grimm, Y. Wang, X. Chen, M. Knez, R. Giesa, H-W. Schmidt, U. Goesele and M. Steinhart, M, Vortrag, 13. International Conference Polymeric Materials 2008, Halle/Saale 2008
- **Polymer microrod arrays prepared by non destructive molding evaluated by real space image analysis**  
R. Hillebrand, S. Grimm, R. Giesa, H-W. Schmidt, K. Mathwig, U. Goesele and M. Steinhart, , Poster, 237th ACS National Meeting & Exposition, Salt Lake City, 2009
- **Biodegradable polymer nanorod and microrod arrays prepared by nondestructive molding as synthetic extracellular matrices**  
S. Grimm, J. Martin, G. Rodriguez, K. Mathwig, J. S. Roman, C. Mijangos, U. Gösele and M. Steinhart, Biodegradable polymer nanorod and microrod arrays prepared by nondestructive molding as synthetic extracellular matrices, Vortrag, 237th ACS National Meeting & Exposition, Salt Lake City, 2009
- **High-throughput production of nanorod and microrod arrays with recyclable porous templates**

S. Grimm, R. Hillebrand, U. Gösele, R. Giesa, H.-W. Schmidt and M. Steinhart, High-throughput production of nanorod and microrod arrays with recyclable porous templates, Vortrag, Achema 2009 29. Internationaler Ausstellungskongress für chemische Technik, Umweltschutz und Biotechnologie, Frankfurt, 2009

- **High-throughput production of nanorod and microrod arrays with recyclable porous templates**

S. Grimm, J. Martin, G. Rodriguez, M. Fernandez-Gutierrez, K. Mathwig, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J. San Roman, C. Mijangos, M. Steinhart, Poster, 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites 2010, Madrid, 2010

## F. Tabellarischer Lebenslauf

Name	Silko Grimm
Geburtsdatum	31. August 1980
Geburtsort	Merseburg

---

### Ausbildung

07/1997	Realschulabschluss, Sekundarschule Schkopau
08/1997 - 01/2001	Ausbildung zum Chemielaboranten, Mitec GmbH & Co. KG, Leuna
08/2001 - 06/2002	Fachhochschulreife, Berufsbildende Schulen Merseburg
10/2002 - 03/2007	Studium der physikalischen Technik und Informationsverarbeitung, Fachhochschule Merseburg
2/2008	Zulassung zur Promotion am Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Universität Halle-Wittenberg

### Berufserfahrung

02/2001 - 08/2001	Chemielaborant, Abteilung: Forschung und Entwicklungsservice, Mitec GmbH & Co. KG, Leuna
05/2003 - 03/2007	Studentische Hilfskraft, Arbeitsgruppe: ordered porous materials, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle
10/2004 - 03/2005	Praktikum: Herstellung nanoskaliger Leuchtstoffe und deren Charakterisierung, Siemens AG (CT MM 2 Ceramics), München
09/2006 - 03/2007	Diplomarbeit: Hochgeordnete Polymer-Mikrofaserarrays aus wiederverwendbaren porösen Templaten, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle
seit 03/2007	Promotion: Multifunktionale Mikro- und Nanostabarrays, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle

### Auslandserfahrung

05/2008 - 07/2008	Forschungsaufenthalt: Tissue Engineering auf bioabbaubaren extrazellulären Matrices, Instituto de ciencia y tecnologia de Polimeros, CSIC, Madrid
-------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

# **G. Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst und nur mit Hilfe der benannten Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Die wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet und den entnommenen Werken zugeordnet. Die Arbeit ist in vorliegender oder ähnlicher Form bei keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines Doktorgrades eingereicht worden.

Silko Grimm

Halle den, 17. Mai 2010