

# Synthese leitfähiger elastischer Materialkomposite durch Verwendung metallischer Nanodrähte



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-  
Universität Würzburg

vorgelegt von

**Katharina Lang**

aus Michajlowka, ehem. UdSSR.

Würzburg 2021.

# Synthesis of conductive elastic material composites by using metallic nanowires



Dissertation to obtain the scientific doctoral degree at the Faculty  
Chemistry and Pharmacy of the Julius-Maximilians-University of  
Würzburg

submitted by

**Katharina Lang**

from Michajlowka.

Würzburg 2021.



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

\_\_\_\_\_

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Motivation.....	3
3.	Grundlagen.....	4
3.1	Herstellung und Eigenschaften von Silbernanodrähten .....	4
3.1.1	Herstellung von Silbernanodrähten .....	5
3.1.2	Perkolationstheorie.....	10
3.1.3	Eigenschaften von Silbernanodrähten .....	12
3.2	Sol-Gel-Prozess und Anorganisch-organische Hybridpolymere .....	17
3.3	UV-lithographischer Strukturierungsprozess .....	20
3.3.1	Radikalische Photopolymerisation .....	21
3.3.2	Kationische Photopolymerisation .....	23
4.	Experimenteller Teil .....	26
4.1	Verwendete Chemikalien .....	27
4.2	Synthesen und Probenherstellung .....	28
4.2.1	Synthese von Silbernanodrähten .....	28
4.2.2	Synthese von methacrylat-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymeren.....	29
4.2.3	Synthese von epoxy-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere ....	30
4.2.4	Kompositherstellung und -behandlung.....	32
4.2.5	Probenherstellung .....	33
4.3	Methoden.....	35
4.3.1	Kernresonanzspektroskopie .....	35
4.3.2	Thermogravimetrische-differentialkalorimetrische Untersuchungen .....	35
4.3.3	$\mu$ -Ramanspektroskopie.....	36
4.3.4	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	36
4.3.5	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie .....	37
4.3.6	UV-Vis-Spektroskopie .....	38
4.3.7	Dichte .....	38
4.3.8	Kontaktwinkel.....	39
4.3.9	Elektrische Untersuchungen.....	39
4.3.10	Mechanische Untersuchungen.....	40
4.3.11	WVTR-Messungen zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit .....	40
5.	Ergebnisse und Diskussion .....	42
5.1	Verwendung von Silbernanodrähten .....	43
5.2	Darstellung des Grundharzsystems.....	46

5.2.1	Synthese eines methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymers für dehnbare und photostrukturierbare Anwendungen .....	49
5.2.2	Synthese eines epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers für dehnbare und photostrukturierbare Anwendungen .....	54
5.3	Herstellung eines Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits .....	60
5.4	Herstellung einer Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht.....	65
5.4.1	Einfluss der Aktivierungstemperatur auf das Gesamtsystem .....	69
5.4.2	Perkulationsgrenze.....	74
5.4.3	Optoelektronische Eigenschaften .....	78
5.4.4	Mechanische Eigenschaften.....	84
5.5	UV-Lithographische Strukturierung.....	90
5.5.1	Einfluss des Prebake-Schrittes auf die Kompositschicht .....	92
5.5.2	Einflüsse während des UV-lithographischen Prozesses auf die Strukturqualität .....	94
5.5.3	Notwendigkeit einer Nachbehandlung der Strukturzwischenräume.....	101
5.5.4	Zusammenhang zwischen dem perkulierenden Verhalten von Silbernanodrähten im Komposit bei Abnahme der Linienbreite der Kompositstruktur .....	107
6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	110
7.	Summary and Outlook.....	114
8.	Literatur .....	119

## Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
AgNw	Silbernanodrähte (Engl.: silver nanowires)
CCD	Charge Coupled Device
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (Engl.: carbon nanotubes)
DMDMS	Dimethyldimethoxysilan
DPDMS	Diphenyldimethoxysilan
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Engl.: differential scanning calorimetry)
EG	Ethylenglykol
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>engl.</i> : energy dispersive x-ray spectroscopy)
Epoxy	[2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan
ETFE	Ethylen-Tetraethylen
(FT-)IR	(Fouriertransformations-)Infrarotspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
ITO	Indiumzinnoxid (Engl.: indium tinn oxide)
LSM	Raster-Lasermikroskop (Engl.: laser-scanning microscope)
MEMO	Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan
MS	Massenspektroskopie
MW	Molekulargewicht (Engl.: molecular weight)
NMR	magnetische Kernresonanz ( <i>engl.</i> : nuclear magnetic resonance)
PDMS	Polydimethoxysiloxan
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Engl.: parts per million (Einheit)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute ( <i>engl.</i> : rounds per minute)
SAM	Selbstorganisierende Monoschicht (Engl.: self-assembled monolayer)



TCM	Transparente leitfähige Materialien (Engl.: transparent conductive materials)
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett
UV-VIS	Ultraviolett-sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
VMDMS	Vinylmethyldimethoxysilan
Vol.-%	Volumenprozent
VTMS	Vinyltrimethoxysilan
VSEPR-Modell	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (Engl.: valence shell electron pair repulsion)
WVTR	Wasserdampfdurchlässigkeitsrate (Engl.: water vapour transmission rate)

## Verwendete Variablen

A	Fläche
CD	Auflösung
d	Schichtdicke
$\vec{E}$	Feldstärke
$E_{el}$	Elektrische Energie
E-Modul	Elastizitätsmodul
F	Kraft
g	Spaltabstand
I	Strom
$I_0$	Lichtintensität
$\vec{j}$	Stromdichte
L	Länge
$L_0$	Ausgangslänge der Messstrecke
$\Delta L$	Längenänderung
$\langle l \rangle$	Mittlere Länge
m	Perkolationsexponent
$M'$	Materialparameter
[M]	Monomerkonzentration
$n_{AgNw}$	Anteil der Silbernanodrähte
$n_c$	Kritische Dichte
$N_{mp}$	Pixelanteil der Silbernanodrähte mit Silberpartikel
$N_{op}$	Pixelanteil der Silbernanodrähte ohne Silberpartikel
P	Elektrische Leistung
Q	Wärmeenergie
$Q_{ext}$	Effizienz der Extinktion
$R^+$	Radikalkation
$R'$	Arylradikal
[R]	Radikalkonzentration
$R_i$	Ratenkonstante Initiation
$R_p$	Ratenkonstante Propagation
$R_s$	Flächenwiderstand
$R_t$	Ratenkonstante Termination

$S_0$	Querschnittsfläche der Probe
T	Transmission
t	Zeit
U	Spannung
$X^-$	Anion
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient oder Gesamtdehnung
$\eta_{s,t}$	Perkolationsschwellendichte
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Valenzschwingung
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit oder mechanische Spannung
$\phi$	Volumenanteil
$\phi_c$	Kritischer Volumenanteil

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1.1: Darstellung der fünf grundlegenden Wachstumsschritte von Silbernanodrähten im Polyolprozess. Die Abbildung wurde von Ma et al. adaptiert.	5
Abb. 3.1.2: Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Silberionen durch Ethylenglykol im Polyolprozess.	6
Abb. 3.1.3: Eindimensionales Wachstum des pentagonalen Silberclusters durch Anlagerung von Silberatomen und Anlagerung von PVP als Template (a). Querschnittsansicht eines wachsenden pentagonalen Silberclusters sowie Anlagerung von Silberatomen an die {111}-Ebenen, dargestellt durch die schwarzen Pfeile.	7
Abb. 3.1.4: Darstellung eines koordinierenden PVP-Moleküls an die Silberoberfläche durch Absorption von Chloridionen und weitere Koordination der Nitrationen als Vermittler zur Ausbildung des Polymertemplate.	8
Abb. 3.1.5: Darstellung der Absorption von Luftsauerstoff an die Silberoberfläche und die damit gleichzeitig verbundene Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) sowie Reduktion durch Ethylenglykol. Die Abbildung wurde nach Wiley adaptiert.	8
Abb. 3.1.6: Darstellung zweier zusammenwachsender Silbernanostäbe im letzten Schritt des Polyolprozesses mit molekularer Sicht auf die PVP-Kette als strukturgebendes Template.	9
Abb. 3.1.7: Schematische Darstellung eines Perkolationspfades (orange) in einer Silbernanodrahtschicht. Die Abbildung wurde nach IOP Publishing Ltd. adaptiert.	10
Abb. 3.1.8: Schematische Darstellung des thermischen Degradationsprozesses bei Silbernanodrahtstrukturen, aufgrund entstehender Einschnürungen bis hin zur Tröpfchenbildung und damit zum Zerfall. Die Abbildung wurde nach <i>Karim et al.</i> adaptiert.	12
Abb. 3.1.9: Transmissionsspektren im sichtbaren Infrarotbereich von Indiumzinnoxid (ITO), Aluminium-dotiertes Zinnoxid (AZO), PEDOT:PSS, Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren.	14
Abb. 3.2.1: Die relevanten Einzelschritte der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Alkoxysilanen. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.	17
Abb. 3.2.2: Reaktionsschema zur Herstellung des polaren Hybridpolymers. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.	18

Abb. 3.2.3: Reaktionsschema zur Herstellung der unpolaren Hybridpolymere. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.	19
Abb. 3.3.1: Lichtinduzierter Zerfall des verwendeten Initiators Ciba® Darocur® 1173 durch homolytische C-C-Bindungsspaltung. Dabei bilden sich zwei reaktive Radikale: ein Benzoyl- und ein 2-Propanolyradikal.	21
Abb. 3.3.2: Reaktionsschemata der Initiations-, Propagations- sowie Terminationsreaktionen bei der radikalischen Photopolymerisation methacrylathaltiger Monomere mit den jeweiligen Ratenkonstanten $k_i$ , $k_p$ und $k_t$ . Die Termination ist dargestellt als bimolekulare Reaktion zweier Radikale $R_1$ und $R_2$ , wobei diese Initiator-, Monomer- sowie auch Kettenradikale darstellen können. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.	22
Abb. 3.3.3 Exemplarische Abbildung eines lichtinduzierten Zerfalls eines kationischen Initiators. Dabei stellt $M$ das Monomer und $HX$ die Brönstedt-Säure dar.	24
Abb. 3.3.4 Initiation und Propagation einer kationischen ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden.	25
Abb. 4.2.1: Syntheseroute zur Herstellung der unpolaren methacrylat-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.	30
Abb. 4.2.2: Syntheseroute zur Herstellung der unpolaren epoxy-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.	31
Abb. 4.2.3: Schematische Darstellung eines Prüfkörpers nach Din 53504 zur Bestimmung der Bruchdehnung und des Zug-E-Moduls in der Aufsicht.	33
Abb. 4.2.4: Schematische Darstellung des UV-lithographischen Strukturierungsprozesses der hergestellten photostrukturierbaren Hybridpolymere.	34
Abb. 4.3.1: Photographie eines Probenträgers für WVTR-Messungen mit PI-Folie als Referenzsubstrat.	40
Abb. 5.1.1: REM-Aufnahme einer Silbernanodraht-Charge bei einer Vergrößerung von 7500, einer Spannung von 1,5 kV und einem Arbeitsabstand von 2,5 mm mit SE2-Detektor.	44
Abb. 5.2.1: Balkendiagramm zur Wasserdampfdurchlässigkeit eines Hybridpolymersystems mit [A] und ohne [B] Phenylanteil. Die Werte wurden ausgehend von einer Schichtdicke von 100 $\mu\text{m}$ abgeleitet.	47
Abb. 5.2.2: $\mu$ -Ramanspektrum des Grundharzsystems. Die Pfeile geben die Banden der Ringschwingung, der (C=C)-Valenzschwingung ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der (=C-H)-Valenzschwingung ( $3100\text{ cm}^{-1}$ ) wieder.	48

- Abb. 5.2.3: Schematische Darstellung einer platinkatalysierten thermischen Quervernetzung der Vinyleinheiten zur Stabilisierung im Hybridpolymersystem. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche. 48
- Abb. 5.2.4: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren methacrylate-funktionalisierten Hybridpolymere. Die Pfeile geben die Banden der (C=C)-Valenzschwingung ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der (C=O)-Valenzschwingung ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) wieder. 51
- Abb. 5.2.5: Ausschnitt eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des unpolaren methacrylate-funktionalisierten Hybridpolymers M1. Das Spektrum ist unterteilt in die verschiedenen Gruppen, welche unterschiedliche Anzahlen benachbarter Si-Atome umfassen. 52
- Abb. 5.2.6: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere. Der Pfeil gibt die Bande der (C-O-C)-Valenzschwingung ( $1275\text{ cm}^{-1}$ ) wieder. 57
- Abb. 5.2.7: Ausschnitt eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers E2. Das Spektrum ist unterteilt in die verschiedenen Gruppen, welche unterschiedliche Anzahlen benachbarter Si-Atome umfassen. 58
- Abb. 5.3.1: Bildaufnahmen von Wassertropfen auf einem Silikonfilm (a), einem unpolaren Hybridpolymer (b) und einem polaren Hybridpolymer (c) mit gemessenen Kontaktwinkeln. 61
- Abb. 5.3.2: LSM-Aufnahmen von modifizierten Silbernanodrähten mit 1-Propanthiol (a) und mit 1-Decanthiol (b) suspendiert in Ethylacetat (links) und Ethanol (rechts). Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung. 63
- Abb. 5.4.1: Schleuderkurve eines unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits. Die Schichtdicke ist dabei zur Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen. Die Fehlerbalken sind schwarz markiert. 65
- Abb. 5.4.2: LSM-Aufnahmen einer schleuderbeschichteten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht. Links im mittleren Bereich der Schicht und rechts im Randbereich. Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung. 66
- Abb. 5.4.3: LSM-Aufnahmen von Silbernanodraht-Kompositen mit verschiedenen durchschnittlichen Nanodrahtlängen auf Si-Wafern. Es wurden jeweils 3 Vol.-% Silbernanodraht-Anteil in ein Silikon sowie ein unpolares und polares Hybridpolymer eingearbeitet. Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung. 68

- Abb. 5.4.4: REM- Aufnahme der Oberfläche eines Silbernanodrahts (links). Rechts das dazugehörige EDX-Spektrum. Die relevanten Banden sind mit Pfeilen gekennzeichnet. 70
- Abb. 5.4.5: Auf das Maximum normierte Leitfähigkeit aufgetragen gegen unterschiedliche Temperaturstufen von verschiedenen Silbernanodraht-Kompositsystemen mit Einteilung der drei Phasen. •: Silikonkomposit •: unpolares Hybridpolymer-Komposit •: polares Hybridpolymer-Komposit. Es wurde ein Akima-Spline als Hilfestellung eingefügt. 71
- Abb. 5.4.6: LSM-Aufnahmen einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht nach thermischer Behandlung bei 350 °C. Die roten Pfeile kennzeichnen Veränderungen in der Schicht, die zur genauen Betrachtung vergrößert wurden. 72
- Abb. 5.4.7:  $\mu$ -Raman-Spektren als Nachweis für die Vollständige Vernetzung der Kompositschichten nach zweistündiger Ofenzeit. Die SiH-Bande stellt die thermische Vernetzungseinheit dar (links: vor dem Ofenprozess, rechts: nach dem Ofenprozess). 74
- Abb. 5.4.8: Oberflächenwiderstand eines unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits als Funktion des Silbergehalts für verschiedene durchschnittliche Nanodrahtlängen sowie jeweiligem Fit aus Gl. 2. Die eingearbeiteten durchschnittlichen Längen der Nanodrähte sind an den Graphen angegeben. Aus Übersichtsgründen sind die hohen Widerstände nicht abgebildet. 76
- Abb. 5.4.9: Transmissionsspektren der unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten bei verschiedenen Volumenanteile an Silbernanodrähten. Als Referenz dient ein Transmissionsspektrum des unbehandelten Glassubstrats. 79
- Abb. 5.4.10: Die optische Durchlässigkeit bei 550 nm für Silbernanodraht-Kompositschichten mit unterschiedlichen Silbergehalten in Abhängigkeit zum Flächenwiderstand sowie jeweiligem Fit aus Gl. 14. •: Silikonkomposit •: unpolares Hybridpolymer-Komposit •: polares Hybridpolymer-Komposit. 80
- Abb. 5.4.11: Experimentell ermittelte Daten der Wärmeentwicklung über die Zeit in unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten bei verschiedenen Spannungen (links) und mit unterschiedlichen Schichtwiderständen bei 11 V. 83
- Abb. 5.4.12: Experimentell ermittelte Daten der Wärmeentwicklung in unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten mit einem Schichtwiderstand von  $20 \Omega$  mit zunehmender Spannung (links). Rechts eine Wärmebildaufnahme bei ca. 9 V und 0,5 A. 83

- Abb. 5.4.13: Oberflächenwiderstände verschiedener Silbernanodraht-Polymer-Kompositschichten (•: Silikonkomposit •: unpolares Hybridpolymer-Komposit) als Funktion der Dehnung. 86
- Abb. 5.4.14: LSM-Aufnahme einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht bei 30 % Dehnung. Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung. 87
- Abb. 5.4.15: Zyklische Versuchsreihe an unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten unter Auftragung des Oberflächenwiderstands gegen die Zyklenanzahl bei 20 % Dehnung. 88
- Abb. 5.5.1: Das Mischungs-Entmischungs-Diagramm von unpolaren methacrylat- und epoxy-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten zur Darstellung der oberen kritischen Temperatur  $T_k$ . Aufgetragen wurden dabei die Zeit sowie die Temperatur der Heizplatte, auf welcher die Kompositschichten erwärmt wurden. 93
- Abb. 5.5.2: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere. Die Pfeile geben die relevanten Banden der (C=C)-Valenzschwingung ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der (C=O)-Valenzschwingung ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) für die photochemische Vernetzungsreaktion im unbehandelten Zustand (links) wieder. Der rechte Ausschnitt zeigt den Vergleich nach lichtinduzierter Behandlung durch eine UV-Quelle sowie thermischer Nachbehandlung. 95
- Abb. 5.5.3: Schematische Darstellung des Effektes des Belichtungsschrittes unter Schutzgasatmosphäre auf die Entwicklung der strukturierten Schicht. Die LSM-Aufnahme zeigt eine dünne verbleibende Schicht in den unbelichteten Zwischenbereichen auf dem Substrat, die nicht vollständig entwickelt werden konnte. 97
- Abb. 5.5.4: Fotografie- und LSM-Aufnahme einer unpolaren methacrylat-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat. LSM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt bei 10-facher Vergrößerung. 99
- Abb. 5.5.5: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere. Der Pfeil gibt die relevante Bande der (C–O–C)-Valenzschwingung ( $1275\text{ cm}^{-1}$ ) für die photochemische Vernetzungsreaktion im unbehandelten Zustand (links) wieder. Der rechte Ausschnitt zeigt den Vergleich nach lichtinduzierter Behandlung durch eine UV-Quelle. 100
- Abb. 5.5.6: Fotografie-Aufnahme einer Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat vor (links) und nach (rechts) der 102



Behandlung mit einer sauren Ätzlösung ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ ) zur Entfernung von übrigen Silber in den Zwischenräumen.

Abb. 5.5.7: LSM-Aufnahme einer Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur 103

vor (links) und nach (rechts) der Behandlung mit einer sauren Ätzlösung ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ ). LSM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt bei 150-facher Vergrößerung.

Abb. 5.5.8: Darstellung der Behandlungszeiten in einem Wasserstoffperoxid-Bad zur 105

Entfernung von übrigen Silbernanodrähten unter Auftragung der gemessenen Widerstände [ $\text{k}\Omega$ ] in den unbelichteten Zwischenräumen. Die Proben wurden einem Post-bake zur Aktivierung und vollständigen Vernetzung ausgesetzt, um anschließend elektrische Messungen durchführen zu können. Die Fotografie-Aufnahme einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur zeigt die Wirkung nach 10 s, 30 s und 60 s Behandlungszeit. Die Widerstände in den belichteten Bereichen blieben dabei unverändert [ $< 5 \Omega$ ].

Abb. 5.5.9: LSM-Aufnahme einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer- 106

Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat. Die Aufnahmen zeigen einen Strukturausschnitt vor (links) und anschließender Nachbehandlung (rechts) in einem Wasserstoffperoxid-Bad bei 10-facher Vergrößerung.

Abb. 5.5.10: Fotografie- und LSM-Aufnahme des markierten Bildausschnittes einer 106

leitenden unpolaren Silbernanodraht- Hybridpolymer-Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat. LSM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt bei 10-facher Vergrößerung.

Abb. 5.5.11: Fotografie-Aufnahme von leitenden unpolaren Silbernanodraht- 108

Hybridpolymer-Kompositstrukturen auf Si-Wafer als Substrat. Im Graph dargestellt sind die experimentell ermittelten Daten zum Flächenwiderstand bei unterschiedlichen Strukturbreiten der Leiterbahnen sowie die asymptotische Annäherung in Form eines exponentiellen Fits. Die Fehlerbalken sind schwarz markiert.

Abb. 5.5.12: Entworfenes Amplitudenmasken-Layout (Darstellung der Chromseite) 109

für die konventionelle 2-Punkt-Messung der Leiterbahnen bei verschiedenen Strukturbreiten sowie erfolgreich strukturierte Proben auf Si-Wafer als Substrat.

## Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1.1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Angabe zu Hersteller, Reinheitsgrad und CAS-Nummer.	27
Tab. 4.2.1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzungen zur Herstellung der unpolaren methacrylat-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.	29
Tab. 4.2.2: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzungen zur Herstellung der unpolaren epoxy-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.	31
Tab. 5.2.1: Spektroskopische Messergebnisse zu dem unpolaren methacrylate-funktionalisierten Hybridpolymere M1.	50
Tab. 5.2.2: Mechanische Kenndaten der unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere mit steigendem MEMO-Gehalt sowie die der Referenzsysteme (Silikon, polares Hybridpolymer).	53
Tab. 5.2.3: Mechanische Kenndaten der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere mit variabler Epoxy-Zusammensetzung sowie die des Referenzsystems aus Silikon.	54
Tab. 5.2.4: Spektroskopische Messergebnisse zu dem unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere E2.	56
Tab. 5.4.1: Tabellarische Auflistung aller verwendeten Substrate sowie Benetzungsverhalten. Die Bewertung mit „+“ steht für ein positives Benetzungsverhalten, mit „-“ für eine Negatives.	67
Tab. 5.4.2: Zusammenfassung der erhaltenen Fittingparameter der verschiedenen Kompositsystemen zu der Perkolationsversuchsreihe für Silbernanodrähte der durchschnittlichen Länge von 12 $\mu\text{m}$ .	77
Tab. 5.4.3: Tabellarischer Überblick der Eigenschaften von verschiedenen Silbernanodraht-Kompositschichten sowie der von kommerziellen ITO-Schichten.	81



## 1. Einleitung

Überall geht ein früheres Ahnen dem späteren Wissen voraus.

**Alexander von Humboldt**

Geprägt durch das letzte Jahrhundert, mit zwei Weltkriegen, der Industrialisierung und der Weltwirtschaftskrise, befinden wir uns nun in einem Zeitalter des Konsums und der Entwicklung von immer fortschrittlicheren Informationstechnologien. Dadurch leben wir in einer aktiven und sich ständig verändernden Gesellschaft, die unsere Welt in höchstem Maße herausfordert. Doch nicht immer sind diese Erfolge und Entwicklungen positiv. Themen wie Klimawandel und Ressourcenknappheit sind heute unsere ständigen Begleiter und wurden in vergangenen Zeiten bereits erahnt, jedoch vage angegangen. Unsere Aufgabe, als Menschen und WissenschaftlerInnen, ist es nun die Verantwortung für diese momentane Lage zu tragen und in eine bessere Zukunft zu investieren. Dabei können erneuerbare und nachhaltige Energien helfen den Konsum zu verringern sowie fortgeschrittene Technologien die Kosten von Verfahren senken. Das Feld der „grünen“ Energie erstreckt sich über ein weites Spektrum von Photovoltaik bis hin zu energieeffizienten Kleinteilen und Geräten. So auch im Bereich der transparenten leitfähigen Materialien (im Englischen: Transparent Conductive Materials, TCM), das tragende Thema dieser Arbeit. Transparente leitfähige Materialien werden in großem Umfang in der Displaytechnologie<sup>[1-3]</sup>, der Anwendung von Solarzellen<sup>[4-6]</sup> und Beleuchtung<sup>[7]</sup> sowie als Spannungs- bzw. Drucksensoren für Smart Textiles eingesetzt<sup>[8, 9, 10]</sup>. Die Attraktivität dieser Materialien ergibt sich aus dem wachsenden Interesse und der hohen Nachfrage von privaten elektronischen Geräten. Bis heute wird dieser Markt durch den Einsatz von transparenten leitfähigen Oxiden (im Englischen: Transparent Conductive Oxide), vor allem durch Indium-Zinn-Oxid (im Englischen: Indium Tin Oxide, ITO), angeführt. Aufgrund seines geringen spezifischen Widerstands von  $1,77 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  kombiniert mit einer erreichbaren Transparenz von über 80 % machen aus ihm bisher einen vielversprechenden Kandidaten<sup>[11, 12]</sup>. Allerdings ergeben sich gerade zur heutigen Zeit gewisse Nachteile. So zählt Indium, als Selten-Erdmetall, zu den kritischen Rohstoffen und ist daher nur endlich in der Erdkruste verfügbar<sup>[13]</sup>. Auch die Gewinnung und das Herstellungsverfahren von dünnen Schichten erweist sich als aufwendig und kostspielig<sup>[14]</sup>. Da sich im Laufe der Zeit die Anforderungen für zukünftige Anwendungen hin zu flexiblen und dehnbaren Endgeräten geändert

haben, muss nach Ersatz für das spröde ITO geforscht werden<sup>[15]</sup>. Dabei erwiesen sich, neben Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphen, besonders die Netzwerke von metallischen Nanodrähten als aussichtsreich, vor allem aus Silber. Die Forschung um das metallische Element Silber ist aufgrund der höchsten elektrischen Leitfähigkeit unter den Edelmetallen in den Fokus gelangt<sup>[16]</sup>. Gepaart mit der Eigenschaft Netzwerke in Form von Nanodrähten zu bilden, ergeben sich biegsame und dehnbare Schichten, ohne dabei an Leitfähigkeit und Transparenz (bis zu 90 %) einzubüßen<sup>[17, 18]</sup>. Da diese Silbernanodraht-Schichten üblicherweise unbehandelt und ohne zusätzliche Schutzschicht aufgetragen werden, sind sie natürlich besonders anfällig für mechanische Schäden, wie Abrieb und Kratzern, sowie für Veränderungen durch Umwelteinflüsse<sup>[1, 19]</sup>. Aus diesem Grund verwenden derzeitige Forschungsgruppen den Vorteil einer Verkapselung bzw. Einbettung in Form von Polymeren, wie z.B. Polyurethan, um diese Probleme zu umgehen<sup>[1, 20-22]</sup>. Die direkte elektrische Kontaktierung über die Oberfläche wird auf diese Weise jedoch verhindert, wodurch der Einsatz der einzelnen Komponenten, aus Matrix und elektrisch leitenden Nanodrähten, als Komposit in den Vordergrund tritt. Diese Verfahrenstechnik bringt zum einen eine Vielfalt an einstufigen Verarbeitungsmethoden, wie Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung und Sprühbeschichtung, zum anderen kann ihre Anwendung durch den Einsatz von alternativen Matrixmaterialien im Bereich der Dehnbarkeit und der Mikrostrukturen bzw. der UV-Lithographie etabliert werden. Transparente Hybridpolymere können all diese Erwartungen erfüllen, indem sie durch Variation der funktionellen Gruppen im organischen Hybridanteil verändert werden<sup>[23, 24]</sup>. Damit eröffnet sich ein vielversprechendes und zukunftsorientiertes Forschungsfeld im Bereich der Displaytechnologie bis hin zu Smart Materials.

## 2. Motivation

Zielsetzung dieser Arbeit war die Herstellung leitfähiger elastischer Materialkomposite durch Verwendung von Silbernanodrähten. Zunächst lag die Aufgabe in der Optimierung einer beständigen Methode zur Synthese der Silbernanodrähte für die Anwendung im Komposit. Um dahingehend unabhängig und individuell handeln zu können, wurde auf kommerzielle Produkte verzichtet. Zusätzlich sollte die eigenständige Synthese der Nanodrähte generell für ein verbessertes Verständnis möglicher Effekte oder Problematiken sorgen, welche sowohl in den Silbernanodraht-Suspensionen auftreten können als auch in den Zusammensetzungen in Kompositen. Letztere sollte über eine einfache Einarbeitungsmethode von Silbernanodrähte in ausgewählte Polymermaterialien, zur Herstellung dünner leitfähiger und elastischer Kompositschichten, umgesetzt werden. Die anschließende Charakterisierung dieser Kompositschichten sollte auf elektrischer, optische sowie mechanischer Ebene verlaufen und in Einklang gebracht werden. Dabei spielte der perkolative Charakter der Nanodrähte im Zusammenspiel mit den Matrices eine bedeutende Rolle. Im Hinblick auf dehnbare Beschichtungen oder strukturierten Leiterbahnen für dehnbare Displays standen vor allem Hybridpolymermaterialien, durch deren variablen Gebrauch, im Fokus. Ihre Eigenschaften lassen sich durch unterschiedliche Zusammensetzungen und verschiedene Verhältnisse von anorganischen und organischen Komponenten modifizieren und anpassen, da die Rolle und die Anforderungen erheblich variieren können abhängig von der Art und Anwendung des finalen Geräts. Im Falle von Solarzellen dient beispielsweise eine großflächige transparente Elektrode als Anode, um Ladungsträger aus der absorbierenden Schicht zu extrahieren und zu trennen. In Leuchtdioden und Touchscreens hingegen müssen die Elektroden im Mikrometermaßstab strukturiert sein, damit sie den räumlichen Standort zusagen können. Daher werden für zukünftige Generationen optoelektronischer Geräte leitende Elektroden erwartet, die transparent, elastisch, billig und kompatibel im Herstellungsverfahren sind.

Ziel der Arbeit war somit die Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten, die sowohl in ihren optoelektronischen und mechanischen Eigenschaften überzeugen als auch für Anwendungen im Mikrometermaßstab UV-lithographisch strukturierbar sind.

### 3. Grundlagen

In folgendem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, auf denen diese Arbeit basiert, behandelt. Zunächst werden die Eigenschaften und die Herstellung von Silbernanodrähten sowie deren Anwendungen vorgestellt. Es folgt ein Einblick in die Herstellung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren auf Basis von Sol-Gel-Synthese. Im Anschluss soll auf die Herstellung und Umsetzung photostrukturierbarer Hybridsysteme unter Anwendung von UV-Lithographie eingegangen werden. Dabei werden die radikalische, als auch kationische Photopolymerisation für zwei Materialklassen, in Form eines methacrylat- und epoxy-funktionalisierten Systems, genauer betrachtet.

#### 3.1 Herstellung und Eigenschaften von Silbernanodrähten

Wie der Name bereits vermuten lässt, sind die Dimensionen metallischer Nanodrähte, hinsichtlich ihres Durchmessers, auf die Nanometer-Skala reduziert. Sie erreichen Durchmesser  $d$  von einigen zehn Nanometern. Die Länge  $L$  der Nanodrähte kann dabei zwischen wenigen und ein paar Dutzend Mikrometern variieren<sup>[25, 26]</sup>. Im Allgemeinen zeichnen sie sich durch ein hohes Aspektverhältnis im Bereich von 80 bis 1000, beschrieben durch  $L/d$  (Länge dividiert durch den Durchmesser), aus<sup>[27-30]</sup>. Während der letzten Jahrzehnte wurde neben den, am häufigsten untersuchten, Silbernanodrähten auch weitere metallische Nanodrähte für die Verwendung in beispielsweise transparenten Elektroden diskutiert. Darunter befanden sich Kupfer-<sup>[31-34]</sup>, Gold-<sup>[35, 36]</sup> sowie Kupfernichel-Nanodrähte<sup>[37]</sup>. Eines der wichtigsten Kriterien in der Herstellung ist weiterhin die Notwendigkeit geeigneter Materialien als kostengünstige Lösung anzubieten. Da Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle mit  $> 60 \text{ MSm}^{-1}$  (Kupfer:  $\sim 58 \text{ MSm}^{-1}$ , Gold:  $\sim 45 \text{ MSm}^{-1}$ ) aufweist, weniger oxidationsanfällig ist als Kupfer und ein gleichzeitig deutlicher günstiger Rohstoff im Vergleich zum Gold ist, welches sonst so oft Einsatz in der Mikroelektronik findet, stellt es einen vielversprechenden Kandidaten dar<sup>[16, 38]</sup>. Darüber hinaus ist die Herstellung vergleichsweise simpel, leicht skalierbar und ebenfalls kostensparend. Daher kommen, aufgrund der genannten Vorteile, im Rahmen dieser Arbeit nur Silbernanodrähte bei der Herstellung von leitfähigen elastischen Materialkompositen zum Einsatz.

### 3.1.1 Herstellung von Silbernanodrähten

Es wurden experimentell mehrere Wege beschrieben, um Silbernanostrukturen verschiedenster Formen herzustellen. Diese Methoden umfassen beispielsweise hydrothermale, mikrowellengestützte, elektrochemische, photoinduzierte als auch nasschemische Prozesse<sup>[38-42]</sup>. Um eine eindimensionale Strukturgebung der Silbernanodrähte zu erhalten, wurde die am häufigsten angewandte Methode zur Synthese herangezogen. Dabei handelt es sich um den Polyolprozess, der ein anisotropes Wachstum fördern soll, bei dem sich Silber auf Initiator-Keimen abscheiden lassen. Mit Hilfe einer Vorlage (im Englischen: Template) kann zusätzlich die Wachstumsrichtung vorgegeben werden. Die Pionierarbeit wurde dazu von der Arbeitsgruppe um *Sun et al.* geleistet<sup>[43-45]</sup>. Für die Synthese von Silbernanodrähten wird dabei eine einfache Route durch Reduktion von Metallsalzen in Anwesenheit von Ethylenglykol, welches als Lösungs- sowie als Reduktionsmittel fungiert, vorgeschlagen. Diese Synthesemöglichkeit bietet den Vorteil einer Eintopfreaktion und sorgt für eine leichte Umsetzung im Labor. Die Erzeugung der Silbernanodrähte im Polyolprozess lässt sich dabei in fünf grundlegende Schritte unterteilen, welche in Abbildung 3.1.1 dargestellt sind.

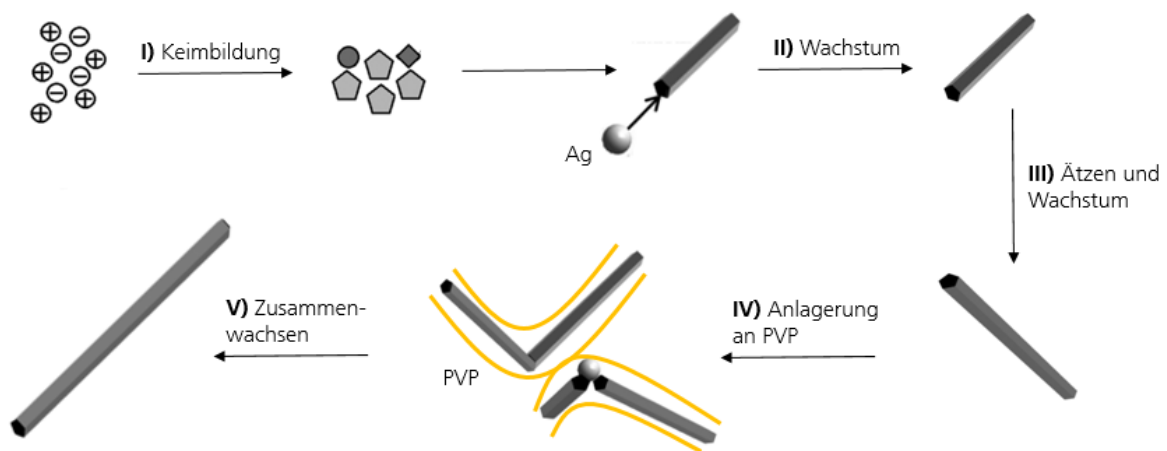


Abb. 3.1.1: Darstellung der fünf grundlegenden Wachstumsschritte von Silbernanodrähten im Polyolprozess. Die Abbildung wurde von Ma et al. adaptiert<sup>[46]</sup> (mit Genehmigung nach [46], Copyright © 2143 Royal Society of Chemistry).

Es handelt sich um: I) die Keimbildung, II) das Wachstum der Keime, III) zusätzliches Ätzen und Wachsen, IV) die Anlagerung an das Template und zuletzt V) das Zusammenwachsen der einzelnen beieinanderliegenden Fragmente.



Die Eintopfreaktion setzt sich aus Silbernitrat, Ethylenglykol (EG), Natriumchlorid und Eisen(III)-nitrat sowie aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) zusammen. Die Funktionen der einzelnen Bestandteile sollen im weiteren Verlauf aufgegriffen und beschrieben werden.

Zunächst wird ein Silbersalz, hier in Form des Silbernitrats, zu Ethylenglykol in Anwesenheit von PVP zugeführt. Bei hohen Temperaturen zwischen 120-160 °C<sup>[16, 43-51]</sup> kommt es dabei zur Reaktion und Entstehung von reinen Silberkeimen im Gemisch. Beim Erhitzen von EG entsteht unabhängig von Luftsauerstoff die entsprechenden Glykoaldehyde, 2-Hydroxyethanal und Ethanal. Diese Aldehydformen sind während der Reaktion für die Reduktion der Silberkationen zuständig und werden dabei in Diacetyl und Hydroxyethansäure umgesetzt<sup>[52, 53, 130]</sup>. Abbildung 3.1.2 zeigt die relevanten Reaktionen bei der Reduktion der Silberkationen im Polyolprozess.

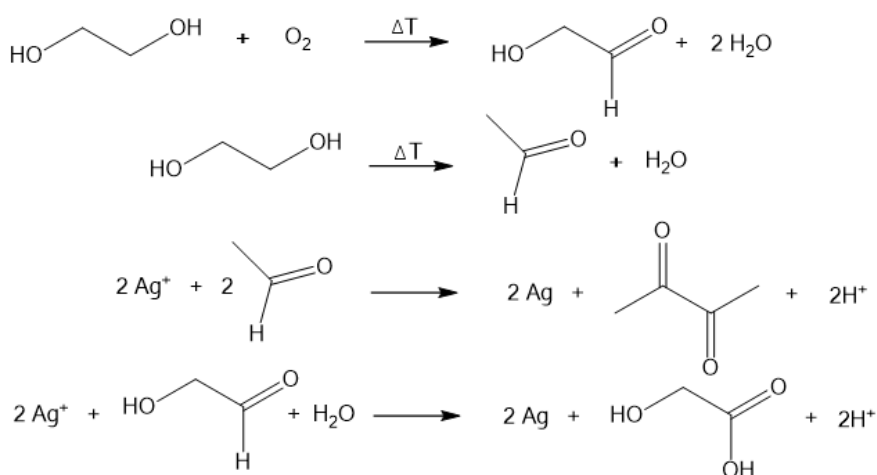


Abb. 3.1.2: Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Silberionen durch Ethylenglykol im Polyolprozess<sup>[52, 53, 130]</sup>.

Die daraus entstandenen Silberatome schließen sich zu Clustern zusammen<sup>[30, 53]</sup> und bilden letztendlich Silberkeime bzw. Silberzwillingspartikel aus, aus denen Cluster mit pentagonaler Facette entstehen können. Diese Form der fünfzähligen Symmetrie bildet die thermodynamisch stabilsten Partikel, an die sich weitere Silberatome bevorzugt anlagern und so das Nanodrahtwachstum fördern<sup>[49]</sup>. Die im Reaktionsgemisch befindlichen Chloridionen stabilisieren zudem den gesamten Prozess<sup>[50]</sup>. Die Silbernitratlösung wird nur langsam zugetropft, um die Verfügbarkeit der Silberionen zu reduzieren, da dies für ein effizienteres Wachstum der entstandenen Keime sorgt<sup>[51]</sup>. Ein gebildeter pentagonaler Cluster aus Zwillingspartikel ist in Abbildung 3.1.3 dargestellt<sup>[49]</sup>.

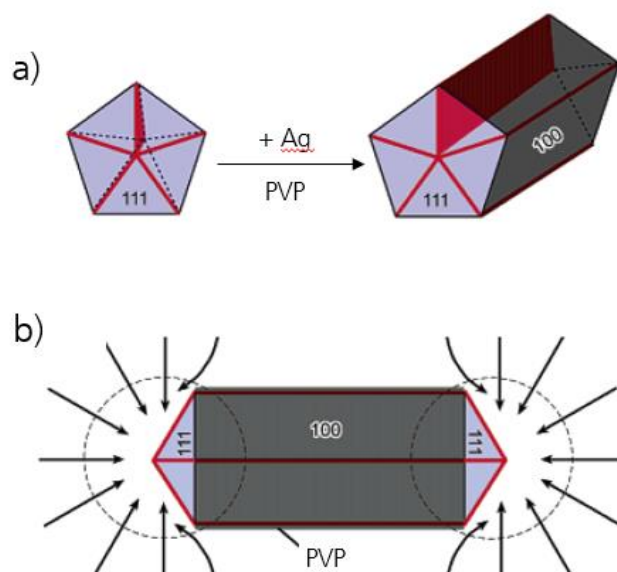


Abb. 3.1.3: Eindimensionales Wachstum des pentagonalen Silberclusters durch Anlagerung von Silberatomen und Anlagerung von PVP als Template (a). Querschnittsansicht eines wachsenden pentagonalen Silberclusters sowie Anlagerung von Silberatomen an die  $\{111\}$ -Ebenen, dargestellt durch die schwarzen Pfeile<sup>[49]</sup> (mit Genehmigung nach [49], Copyright © 2003 American Chemical Society).

In Folge von sehr reaktiven Grenzflächen, durch Gitterverzerrungen und Defekten (rot dargestellt) erzeugt, können sich neue Silberatome gezielt an den  $\{111\}$ -Ebenen anlagern, was einen eindimensionalen Wachstumsprozess des Clusters verursacht<sup>[49]</sup>. Die Anwesenheit des Polymers und Templates PVP verstärken diesen Effekt zusätzlich und verhindern, durch ihre erhöhte Affinität zu den  $\{100\}$ -Ebenen, eine Anlagerung von Silberatomen an der Längsseite<sup>[49, 54, 55]</sup>. Jedoch ist ein Überschuss an PVP hinderlich, da es zu einem Einschluss von Nanopartikeln kommt, welches die Bildung von Nanodrähten stark einschränkt<sup>[56]</sup>. Die Adsorption von PVP an Silber ist besonders den Nitrationen, des eingesetzten Silber- und Eisen(III)-nitrats, zu verdanken<sup>[47]</sup>. Da an der Silberoberfläche Chloridionen adsorbieren und die Nitrationen, nach dem VSEPR-Modell, eine positive Ladung am Stickstoffatom aufweisen, können diese hervorragend koordinieren. Gleichzeitig wirken die drei negativ geladenen Sauerstoffatome des Nitrats als Vermittler zwischen Silberoberfläche und PVP<sup>[57]</sup>. Abbildung 3.1.4 zeigt eine Darstellung eines koordinierenden PVP-Moleküls an die Oberfläche der Silbernanopartikel.

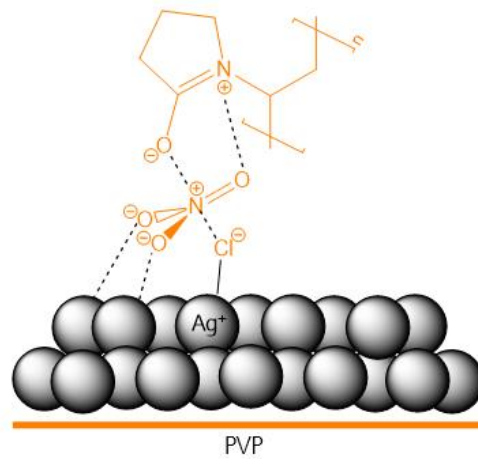


Abb. 3.1.4: Darstellung eines koordinierenden PVP-Moleküls an die Silberoberfläche durch Adsorption von Chloridionen und weitere Koordination der Nitrationen als Vermittler zur Ausbildung des Polymertemplate<sup>[47]</sup> (mit Genehmigung nach [47], Copyright © 2012 American Chemical Society).

In Abbildung 3.1.5 wird der dritte Schritt des Ätzens und Wachsens im Zuge des Polyolprozesses dargestellt.

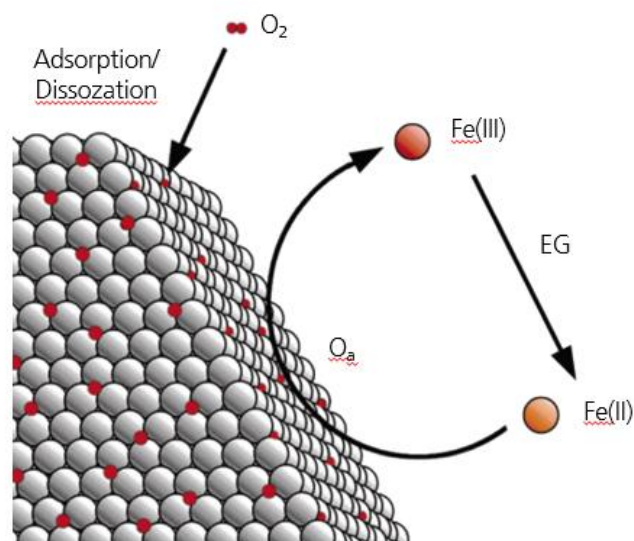


Abb. 3.1.5: Darstellung der Adsorption von Luftsauerstoff an die Silberoberfläche und die damit gleichzeitig verbundene Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) sowie Reduktion durch Ethylenglykol. Die Abbildung wurde nach Wiley adaptiert<sup>[50]</sup> (mit Genehmigung nach [50], Copyright © 2005 American Chemical Society).

Durch die Adsorption von Luftsauerstoff an den freien Oberflächen der vorhandenen Silbernanopartikel sowie -nanodrähte kommt es zu einem Ätzschritt, bei dem vor allem die energiereichen Fehlstellen im pentagonalen Cluster bevorzugt angegriffen werden und somit ein

Anlagern von weiteren Silberatomen ermöglicht. Damit allerdings anhaftenden Sauerstoffatome an der Oberfläche das Wachstum der Nanodrähte nicht unterbinden und diesen Schritt verhindern, muss die Ätzwirkung des Sauerstoffs über eine reduktive Komponente eingeschränkt werden. Das in die Reaktionsmischung hinzugefügte Eisen-(II) liefert die dazu benötigte reduktive Eigenschaft und nimmt dadurch selbst die eine höher oxidierte Form des Eisens an. Zwischen den beiden Formen Eisen-(II) und Eisen-(III) stellt sich durch das Ethylenglykol, welches als Lösungs- sowie Reduktionsmittel dient, ein Gleichgewicht ein. Dadurch kann der an der Oberfläche anhaftende Sauerstoff, durch den Zusatz der Eisenverbindung, fortlaufend katalytisch entfernt werden und das Wachstum der Silbernanodrähte vorantreiben. Für einen erfolgreichen Ätz- und Wachstumsschritt spielt entsprechend die Eisen-(II)-Konzentration eine wichtige Rolle. Eine zu geringe Konzentration würde, aufgrund einer verlangsamten Entfernung der Sauerstoffatome an der Oberfläche und starkes Ätzen, zur überwiegenden Ausbildung von Nanopartikeln führen. Wohingegen eine zu hohe Konzentration die notwendige Ätzwirkung während der Synthese vollständig unterbinden könnte [50].

In den beiden letzten Schritten findet eine Anlagerung von entstandenen Nanofragmenten (Nanopartikel, -stäbe, -drähte) an das PVP, welches die Rolle des Template übernimmt und als PVP-Kette eine eindimensionale Wachstumsrichtung vorgibt, an. Erst dadurch wird die Bildung von langen Nanodrähten durch das Zusammenwachsen im letzten Schritt angestoßen (Abb. 3.1.6).

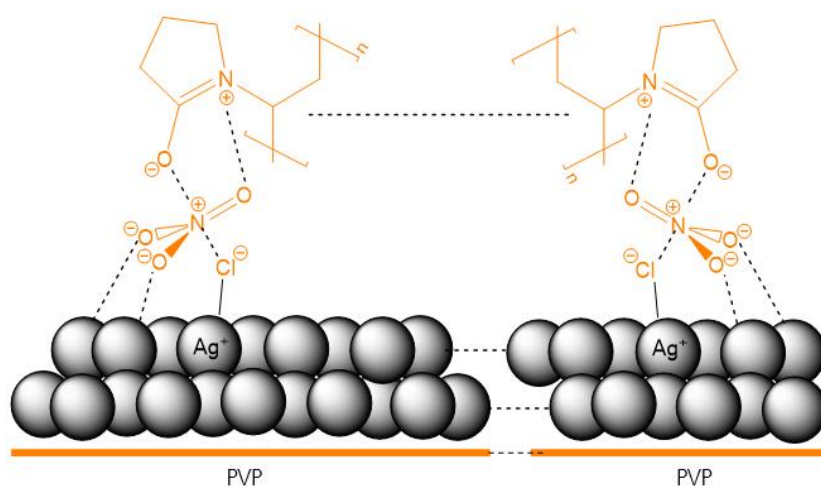


Abb. 3.1.6: Darstellung zweier zusammenwachsender Silbernanostäbe im letzten Schritt des Polyolprozesses mit molekularer Sicht auf die PVP-Kette als strukturgebendes Template<sup>[50]</sup> (mit Genehmigung nach [50], Copyright © 2005 American Chemical Society).

Das Polyolverfahren wurde seit der ersten Silbernanodraht-Synthese kontinuierlich verfolgt und weiterentwickelt. Es existieren daher mittlerweile vielfältige Varianten, die unterschiedlichste Zusätze, Reaktionsparameter, PVP-Kettenlängen und vor allem aber auch Initiator-Keime einsetzen. Hierfür

wird das Silber-(I)-Salz beispielsweise durch  $\text{PtCl}_2^{[44, 45]}$ ,  $\text{FeCl}_2^{[58]}$  oder  $\text{CuCl}_2^{[59]}$  ersetzt. Die Aufreinigung der hergestellten Nanodrähte erfolgt anschließend im Allgemeinen durch mehrmaliges Zentrifugieren und Redispersieren in Ethanol.

### 3.1.2 Perkolationsstheorie

In den letzten sechs Jahrzehnten war die Perkolationsstheorie Thema zahlreicher Untersuchungen. Dabei stellten sich die Fragen: Was ist Perkolationsstheorie? Und warum ist sie für das Verständnis von Nanodrahtnetzwerke von großem Interesse?

In erster Linie beschreibt die Perkolationsstheorie die Formation von Pfaden durch die zufällige Besetzung eines festgelegten Gitters mit Strukturen, wie Stäben oder Kugeln, in verschiedenen Systemen<sup>[60]</sup>. Weit verbreitet, betrifft es alles, was sich durch ein System bewegen kann, welches eine Sammlung von offenen und geschlossenen Wegen beinhaltet. Im speziellen Falle der hier angewendeten Silbernanodrähte behandelt sie die Verteilung im Netzwerk, um so eine leitfähige dünne Schicht zu gewährleisten. In Abbildung 3.1.7 ist eine schematische Darstellung einer perkolierenden Silbernanodrahtschicht gegeben.

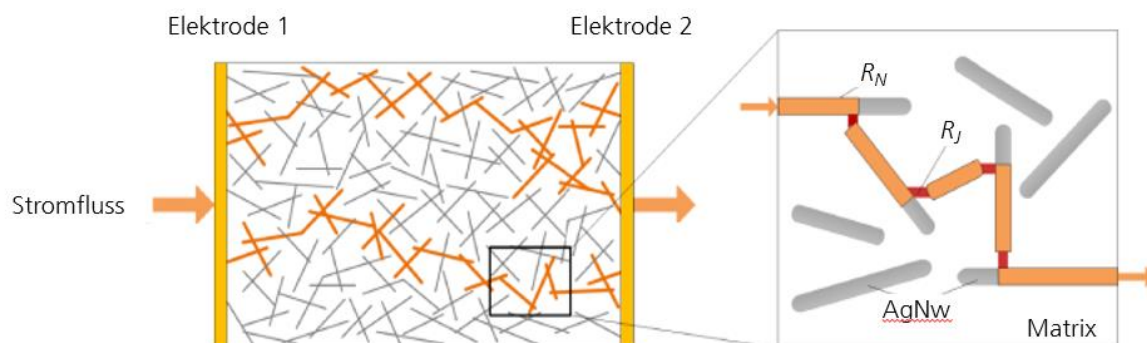


Abb. 3.1.7: Schematische Darstellung eines Perkolationspfades (orange) in einer Silbernanodrahtschicht. Die Abbildung wurde nach IOP Publishing Ltd. adaptiert<sup>[60]</sup> (Copyright © 2013 IOP Publishing Ltd).

Das Netzwerk zeigt zwischen zwei Elektroden durchgängige Pfade aus Nanodrähten, in orange dargestellt. Näher betrachtet ermöglichen ebendiese geschlossenen elektronischen Pfade im System den Erhalt von leitfähigen Schichten, unter Einbeziehung der existierenden Widerstände. Generell ist eine zufällige Verteilung von einzelnen langen Nanodrähten besonders von Vorteil, da stark ausgerichtete Drähte zu einer deutlich späteren Perkolationsstufen im Falle von Leitfähigkeitsmessungen parallel zur Ausrichtung neigen<sup>[61-65]</sup>. Die Bezeichnung der „späten Perkolationsstufen“ äußert sich in Form

eines Grenzbereiches, der sprunghaft von einem nichtleitenden zu einem leitenden System wechselt. Dieser Bereich wird auch als Perkulationsgrenze bzw.-schwelle beschrieben.

Um die Bildung leitfähiger Nanodrahtnetzwerke zu verstehen muss jedoch auch deren Dimensionalität berücksichtigt werden. Dazu kann ein zweidimensionales Perkulationsmodell verwendet werden, was den Umstand zur Beschreibung des Perkulationsphänomens erleichtert, da die Ausrichtung der Nanodrähte entlang der z-Achse nicht miteinbezogen wird. Die ersten wegweisenden Arbeiten dazu lieferten die Beiträge von Pike und Seager im Jahr 1974<sup>[66, 67]</sup>. Hierbei wurde bevorzugt eine Monte-Carlo-Simulation hinzugezogen, um die Perkulationsschwelle zu ermitteln, welche vorgegebene und begrenzte zweidimensionale (sowie auch dreidimensionale) Gitter mit den entsprechenden Strukturen besetzt. Die daraus ermittelte Anzahl an Strukturen gibt an, wann ein leitendes Netzwerk im System erreicht wurde und somit eine Perkulation, von einer zur gegenüberliegenden Seite, erfolgt ist. Die Reproduktion von früheren Arbeiten und der Simulation durch die Arbeitsgruppe um Li und Zhang<sup>[68]</sup> zeigte, dass im Allgemeinen die kritische Dichte im Bereich der Perkulationsschwelle für ein zweidimensionales System durch Gleichung 1 gegeben ist<sup>[68]</sup>:

$$n_c = 5,63726/l^2 \quad (1)$$

$l$  ist dabei die Länge der Nanodrähte. Wird diese erhöht, erniedrigt sich die kritische Dichte des Silbernanodrahtgehalts, um ein perkulierendes System zu erlangen. Ein weiterer wichtiger Zusammenhang ergibt sich aus dem Zusammenspiel von elektrischem Widerstand und Volumenkonzentration der Schicht in Gleichung 2<sup>[65]</sup>:

$$R_s = \frac{1}{M' (\phi - \phi_c)^m} \quad (2)$$

$R_s$  ist dabei der gemessene Widerstand,  $M'$  ein Materialparameter,  $\phi$  der Volumenanteil,  $\phi_c$  der kritische Volumenanteil an der Perkulationsgrenze und  $m$  der Perkulationsexponent. Letzteres hat Einfluss auf die Steigung und besitzt für ideale Systeme in der zweiten Dimension den Wert 1,30 bis 1,33. Bei niedrigen Werten für  $m$  macht sich eine starke Krümmung mit asymptotischer Näherung bemerkbar. Die metallischen Eigenschaften des Silbers sowie Schicht- und Temperaturbedingungen fließen in den Materialparameter  $M'$  ein<sup>[65]</sup>. Im realen Fall spielt jedoch zusätzlich die umgebende Matrix bei der Herstellung von Dünnschichten sowie der daraus entstehenden Perkulationseigenschaften. Diese bestimmen auch maßgeblich die physikalischen Eigenschaften des Gesamtsystems.

Wird aus den hergestellten Silbernanodrähten, zur Anwendung als leitfähige Schicht, letztlich ein perkulierendes Netzwerk generiert, so müssen diese dennoch vorerst thermisch aktiviert werden, um Kontaktwiderstände, in Folge der sie umhüllenden PVP-Schicht, zwischen den Nanodrähten zu

verringern<sup>[60]</sup>. Dabei sind thermische Zersetzungseffekte (Degradation) nicht außer Acht zu lassen, denn diese würden zu einem Versagen der leitenden Schicht führen. Durch zu starkes Erhitzen bilden sich, aufgrund eines intensiven Massetransport innerhalb der Nanodrahtstruktur, zunächst Einschnürungen an den Oberflächen, die einen raschen Zerfall zu Tröpfchen mit sich bringen. Die Verkleinerung der Oberflächenenergie und folglich die Absenkung der Gesamtenergie des Systems sorgt für diesen Degradationseffekt<sup>[69, 70]</sup>, welcher in Abbildung 3.1.8 schematisch dargestellt ist.

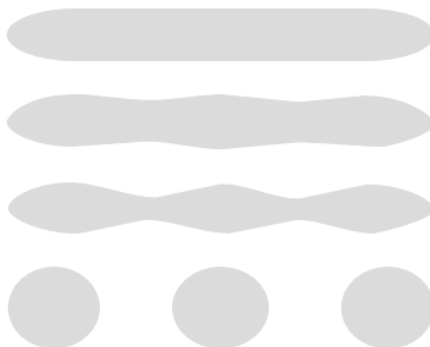


Abb. 3.1.8: Schematische Darstellung des thermischen Degradationsprozesses bei Silbernanodrahtstrukturen, aufgrund entstehender Einschnürungen bis hin zur Tröpfchenbildung und damit zum Zerfall. Die Abbildung wurde nach Karim *et al.* adaptiert<sup>[71]</sup> (mit Genehmigung nach [71], Copyright © 2004 American Institute of Physics).

Gerade Kreuzungspunkte der Nanodrähte sind nach dem Ostwaldschen Reifungsprozess besonders gefährdet und zerfallen dadurch leicht<sup>[71]</sup>.

### 3.1.3 Eigenschaften von Silbernanodrähten

#### 3.1.3.1 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von Nanodrahtnetzwerken sind zum einen von den Nanodrähten selbst abhängig, also von der Morphologie des Netzwerkes. Bei dem Kontakt von mindestens zwei Nanodrähten lässt sich so bereits ein elektrischer Übergang an der Berührungsstelle generieren. Die Bildung einer leitenden Elektrode erfordert viele solcher Übergänge, um einen leitenden Pfad über die Elektrode hinweg zu erzeugen. Dieses Verhalten beschreibt damit das, in Kapitel 3.1.2 behandelte, Perkulationsverhalten wieder und ist wichtiger Bestandteil der elektrischen Eigenschaft.

Im Allgemeinen nimmt der Widerstand des Netzwerkes mit der Länge der verwendeten Nanodrähte ab<sup>[72, 73]</sup>, gleichzeitig liefert jedoch eine Abnahme des Durchmessers, aufgrund von verstärkter Oberflächenstreuung, den gegenteiligen Effekt nach Bid *et al.* <sup>[74]</sup>. Dadurch wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen verringert, was zu einer Erhöhung des Widerstandes im System führt.

Die Rolle der Nanodrahtlänge ist hingegen ein direktes Ergebnis der Perkulationsnatur des Leitungsmechanismus in Nanodrahtnetzwerken. So bestimmt die Orientierung der Nanodrähte die Anzahl der leitenden Verbindungen, die erforderlich sind, für ein perkolierendes Netzwerk. Das Minimum der Anzahl jedoch wird durch die Länge der Nanodrähte bestimmt. Ein elektrisch leitendes Netzwerk aus langen Nanodrähten benötigt daher durchaus eine geringere Anzahl an Drähten und Übergängen, um einen Leitungspfad über einen bestimmten Raum herzustellen und den Übergangswiderstand dadurch zu verringern<sup>[75]</sup>. Somit spielt neben der Nanodrahtlänge sowie des Nanodrahtdurchmessers auch die Netzwerkdichte eine wichtige Rolle bei den elektrischen Eigenschaften.

Zur Senkung der Übergangswiderstände in den Nanodraht-Netzwerken werden in der Literatur einige Methoden, wie thermisches Tempern<sup>[76-79]</sup>, Hochdruckverfahren<sup>[79]</sup>, elektrisches Tempern<sup>[77]</sup> und optisches Sintern<sup>[80]</sup>, beschrieben.

Dabei werden die Kontaktstellen zwischen den Drähten verbessert, was zu einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit  $\sigma$  gekennzeichnet und besitzt die SI-Einheit [S/m], welche den Zusammenhang in  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$  zwischen der Stromdichte  $\vec{j}$  und der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  als Proportionalitätskonstante definiert<sup>[81]</sup>. Die Widerstandsmessungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Netzwerkschichten lassen sich mit einem 4-Punkt-Messgerät bestimmen. Dieses nutzt vier Elektroden, welche sich in gleichem Abstand zueinander befinden und die zu messende Oberfläche kontaktieren. Die beiden äußeren Spitzen leiten dabei einen Strom  $I$  durch das System, während die inneren Messspitzen eine messbare Spannung  $U$  abfangen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass Kontaktwiderstände zwischen Messsonde und Schicht ausgelöscht werden.

Für den Flächenwiderstand  $R_s$  gilt der Zusammenhang<sup>[82]</sup>:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} = 4,53 \cdot \frac{U}{I} \quad (3)$$

Dies stellt jedoch einen Idealfall für dünne unendlich ausgedehnte Schichten dar, bei denen die Abstände der Elektroden deutlich kleiner sind als die Schicht selbst, da sonst die Messungen, aufgrund von nicht gleichmäßig ausgebreiteten elektrischen Stromlinien, verfälscht werden würde.



Im Falle von definierten elektrisch leitenden Strukturen müssen weitere relevanten Größen, wie Elektrodenfläche  $A_E$  und Schichtdicke  $d$ , miteinbezogen werden. Der Zusammenhang für die Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich dabei aus Gleichung 4<sup>[82]</sup>:

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot d} \quad (4)$$

### 3.1.3.2 Optoelektronische Eigenschaften

Die Optimierung der Eigenschaften eines transparent elektrisch leitenden Materials (im Englischen: Transparent Conductive Materials, TCM) ist bis in die heutige Zeit keine leichte Herausforderung. Sie ist verbunden mit dem Kompromiss beider Anforderungen aus hervorragender elektrischer Leitfähigkeit sowie optischer Durchlässigkeit. Abbildung 3.1.9 zeigt zunächst einmal verschiedene Transmissionsspektren von transparenten Leitern im sichtbaren Infrarotbereich.

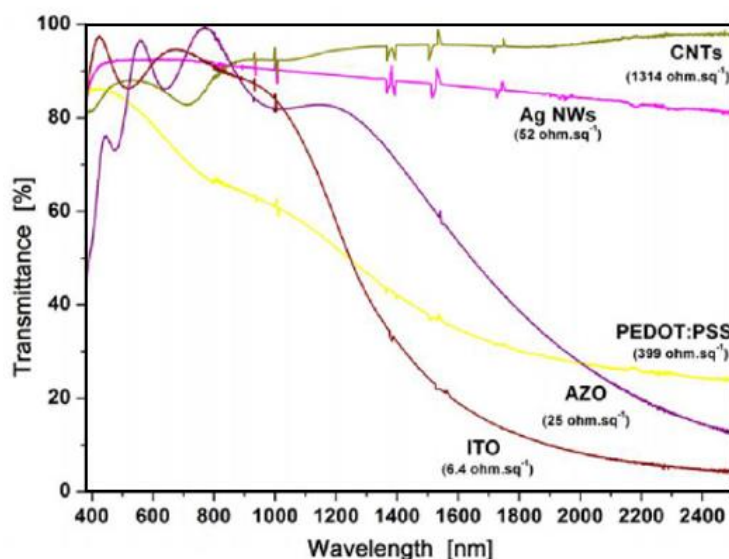


Abb. 3.1.9: Transmissionsspektren im sichtbaren Infrarotbereich von Indiumzinnoxid (ITO), Aluminium-dotiertes Zinnoxid (AZO), PEDOT:PSS, Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren<sup>[60]</sup> (mit Genehmigung nach [60], Copyright © 2014 Research Gate GmbH).

Die Transmissionseigenschaften der Oxide als TCM's fallen im nahen Infrarotbereich stark ab, sodass die Durchlässigkeit drastisch abnimmt. In dieser Region weisen Silbernanodrähte und Kohlenstoffnanoröhren kein solches Verhalten auf. Sie zeigen eine konstante optische Durchlässigkeit über das Spektrum auf. Der geringe Verlust im Falle der Silbernanodrähte ist hauptsächlich auf reflektierende Streuung des Lichts durch die Nanodrähte zurückzuführen<sup>[83]</sup>. Der Einsatz von

Silbernanodrähte zur Herstellung von transparenten leitenden Materialien liefert somit, unter Einbeziehung der hervorragenden elektrischen Eigenschaften, einen passenden Kandidaten als Ersatz für das bevorzugt eingesetzte, kostspielige und aufwendig hergestellte ITO. Ein, dem System, angepasstes Gleichgewicht beider Merkmale ermöglicht sowohl gute leitende Eigenschaften durch genügend Leitungswege im Nanodraht-Netzwerk, als auch gute optische Eigenschaften, infolge einer definierten Netzwerkdicke<sup>[31, 32, 76, 78, 84]</sup>.

### 3.1.3.3 Mechanische Eigenschaften

Für zukünftige Anwendungen hin zu flexiblen und dehnbaren Endgeräten versprechen Nanodrähte aus mechanischer Sicht, im Vergleich zu den gängigen transparenten leitfähigen spröden Oxiden (ITO etc.), aussichtsreiche Eigenschaften. Es wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen gezeigt, dass die Fähigkeit daraus hergestellter Elektroden, äußeren mechanischen Belastungen standzuhalten, von biegsamen bis hin zu knitterbaren Materialien weitreichend eingesetzt werden kann<sup>[60, 77]</sup>.

Es wurden auch große Fortschritte, besonders bei der Verbesserung der Leistung von Silbernanodraht-Filmen, hinsichtlich der optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften erzielt<sup>[76, 78, 84-89]</sup>. Hu *et al.* erreichte dabei optische Durchlässigkeit von 80 % bei geringen Schichtwiderständen von  $50 \Omega \square$ <sup>[84]</sup>. Ähnliche Ergebnisse lieferte auch Scardaci *et al.* für sprühbeschichtete Silbernanodraht-Proben<sup>[87]</sup>. Yu *et al.* berichteten über eine hervorragende Flexibilität von Silbernanodraht-Schichten auf Polyacrylatsubstraten unter Biegung. Dabei blieb der Widerstand nahezu unverändert<sup>[88, 89]</sup>. Die Hauptschwäche metallischer Nanodrahtnetzwerke liegt vor allem aber in der Haftung der Schichten auf dem Substratmaterial. Ist diese zu gering, kann diese unter mechanischer Beanspruchung, wie beispielsweise Reiben oder Knittern, zum Ausfall des Gesamtnetzwerkes führen. Durch Einbettung bzw. Einkapselung in flexible und sogar dehnbare Materialien konnten die Arbeitsgruppen um Kim *et al.*<sup>[91]</sup> und Xu *et al.*<sup>[22]</sup> bereits positive Ergebnisse für die Anwendung erzielen. In dieser Arbeit werden ebenfalls verkapselte Silbernanodraht-Kompositsysteme vorgestellt, die über UV-lithographische Prozesse zu dehnbaren Elektrodenstrukturen umgesetzt werden können.

Aus Zugversuchen können mechanische Kenndaten erworben werden. Während dieser Versuche werden die Kraft  $F$  an der Probe und die Längenänderung  $\Delta L$  in der Messstrecke der Probe kontinuierlich gemessen sowie bei geringer Geschwindigkeit gesteigert. Aus der Kraft wird, unter Einbeziehung der Querschnittsfläche der Probe  $S_0$  die mechanische Spannung  $\sigma$  berechnet:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (5)$$

Die Gesamtdehnung  $\varepsilon$  ergibt sich aus der Längenänderung  $\Delta L$  mit Bezug auf die Ausgangslänge  $L_0$  der Messstrecke, welche in folgender Gleichung dargestellt ist:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (6)$$

Aus den Ergebnissen der Zugversuche lassen sich weitere technische Werkstoffkenngrößen ablesen, beispielsweise der Zug-E-Modul  $E$ . Dieser ist als Steigung des Graphen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm innerhalb eines linearen Elastizitätsbereichs definiert:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \textit{konstant} \quad (7)$$

Die Betrachtung der elektrischen Eigenschaften bei Dehnung wird dabei durch Messung der Widerstandswerte in Abhängigkeit ihrer Dehnung bzw. mechanischen Spannung an geeigneten Proben betrachtet.

Folglich lässt sich zusammenfassen, dass die Steuerung der gewünschten Eigenschaften bezüglich Transparenz und Leitfähigkeit bereits ein großes Spektrum an Anwendungsbereichen abdeckt, wodurch Geräte wie Solarzellen oder Leuchtdioden aufgebaut werden können<sup>[7]</sup>. Durch Einführung zusätzlicher Variabilitätskonstanten, wie dehnbare und hitzebeständige Polymermaterialien als Matrixmaterial können klare Vorteile zu dem handelsüblichen ITO liefern. Anwendungen im Bereich dehnbare Elektronik, smarter Textilien sowie elastischer Heizmodule sind dabei ein ganzes Stückchen näher zu rücken.

### 3.2 Sol-Gel-Prozess und Anorganisch-organische Hybridpolymere

Im Allgemeinen wird die Hydrolyse und anschließende Kondensation von Metallalkoxiden in Lösung zu polymeren Strukturen als Sol-Gel-Prozess bezeichnet<sup>[92]</sup>. Am häufigsten werden dazu Siliciumalkoxide verwendet. Die Abfolge der Hydrolyse- und Kondensationsschritte erfolgt stufenweise unter Gleichgewichtsbedingungen. Die Hydrolyse stellt dabei den ersten Schritt in Form eines nukleophilen Angriffs der Si-O-Bindungen durch Wasser dar. Bevor dieser jedoch vollständig abgeschlossen ist, beginnt zumeist der Schritt der Kondensation. Die beiden Mechanismen verlaufen über ein pentakoordiniertes Intermediat oder Übergangszustand<sup>[93]</sup>. Die jeweiligen Einzelschritte können für die Gesamtreaktion wie in Abbildung 3.2.1 formuliert werden<sup>[92, 94, 95]</sup>.

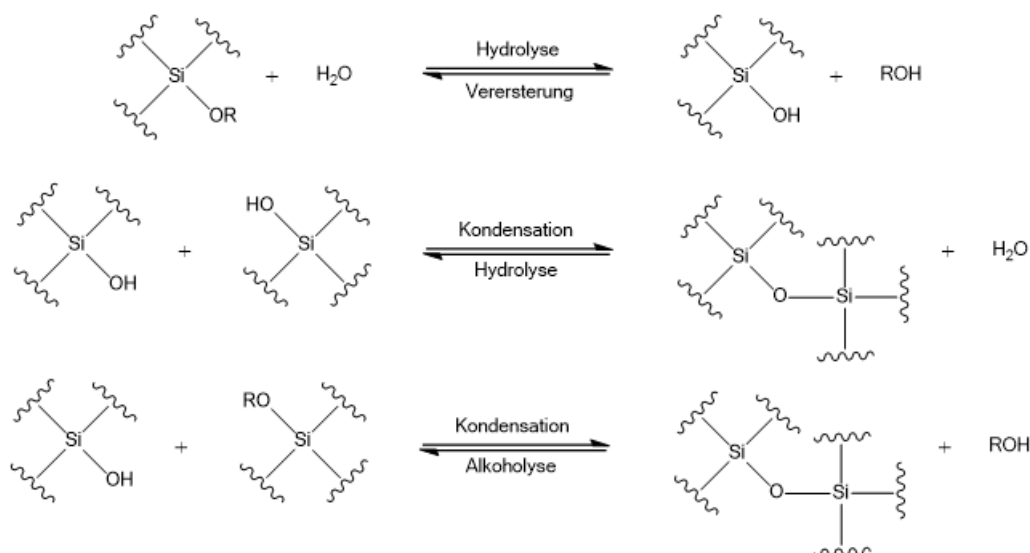


Abb. 3.2.1: Die relevanten Einzelschritte der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Alkoxy silanen<sup>[92]</sup> (mit Genehmigung nach [92], Copyright © 1990 Elsevier ). Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.

Zur Beschleunigung des Prozesses werden in der Regel Katalysatoren, wie Säuren und Basen, aber auch Fluoride oder ausgewählte Metallkomplexe, zugesetzt. Bei der Katalyse mit Säure werden die anwesenden Alkoxygruppen am Silicium protoniert und erleichtern so den Angriff des Nukleophils Wasser. Unter Einsatz von Basen können diese direkt als angreifende Spezies wirken, da sie grundsätzlich nukleophiler als Wasser sind. Letztere übernehmen eine ähnliche Rolle bei der Katalyse<sup>[92, 94, 96]</sup>.

Bei der Verwendung von Organosilanen im Sol-Gel-Prozess wird die Reaktionskinetik stark durch elektronische, als auch sterische Effekte der Organosubstitutionen beeinflusst. Beispielsweise bewirkt der positive induktive Effekt von Alkylgruppen eine Stabilisierung von elektrophilen Intermediaten, was eine Beschleunigung der Hydrolyse unter Säurekatalyse bewirkt. Unter basischen Bedingungen

wird diese jedoch verlangsamt<sup>[92, 94]</sup>. Enthalten die Organosilane zusätzlich funktionelle Gruppen im organischen Rest, so beeinflusst das zusätzlich den Hydrolyse- und Kondensationscharakter<sup>[97]</sup>. Weiterhin ist neben dem anorganischen Sol-Gel-Netzwerk, in diesen sogenannten Hybridmaterialien, die Ausbildung eines zweiten organischen Netzwerkes möglich. Derartige Hybridmaterialien sind als ORMOCER®e (ORGanically MODified CERamics) bekannt. Von literaturbekannten Hybridmaterialien unterscheiden sie sich insbesondere durch ihre starken kovalenten Bindungen zwischen den anorganischen und organischen Struktureinheiten.

Die Materialeigenschaften profitieren dabei von den zahlreichen Synergieeffekten, die sowohl von anorganischer, als auch organischer Seite gefördert werden<sup>[24, 98]</sup> und bieten dadurch eine breite Spannweite in der Anwendung. So werden sie als Schutzschicht bzw. Füllmaterial in der Dentaltechnik, zur Herstellung von Fasern und Folien sowie im Bereich der Mikromedizin und- elektronik eingesetzt<sup>[24, 100]</sup>.

In dieser Arbeit werden ein polares Hybridpolymer sowie unpolare Hybridpolymere verwendet. Die Synthese des polaren Hybridpolymers erfolgt nach Rose *et al.*<sup>[99]</sup> und reagiert über eine Additionsvernetzung von Triethoxy(3-isocyanatopropyl)silan an einen vinylischen Diether zu einem Urethan. Unter Hydrolyse und Kondensation vernetzen die Si-O-Gruppen in einem Sol-Gel-Prozess miteinander. Die UV-aktiven organischen Gruppen werden anschließend mit Hilfe eines Radikalstarters unter einer UV-Quelle polymerisiert. Abbildung 3.2.2 zeigt das dazugehörige Reaktionsschema mit Sol-Gel- sowie organischer Vernetzungsreaktion.

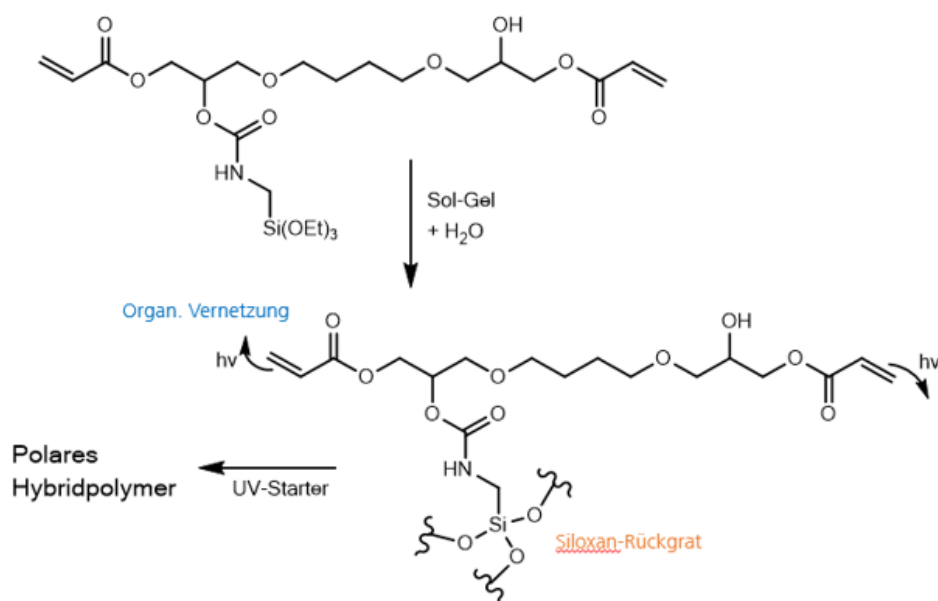


Abb. 3.2.2: Reaktionsschema zur Herstellung des polaren Hybridpolymers. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.

Die unpolaren Hybridepolymere sind gleichzeitig licht- als auch temperaturhärtende Materialien. Durch eine Sol-Gel-Reaktion wird auch hier das anorganische Netzwerk aus Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan und 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan bzw. [2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan gebildet<sup>[24]</sup>. Eine thermische Vernetzung der Vinylgruppen erfolgt über eine platin-katalysierte Reaktion mit ausgewähltem SiH-Crosslinker. Die UV-aktiven Gruppen werden im Falle der Methacrylateinheiten durch radikalische lichtinduzierte Polymerisation initiiert, während die Epoxyeinheiten über eine kationische lichtinduzierte Polymerisation aktiviert werden. Sowohl die thermische als auch die photochemische Reaktion sorgt für die organische Verknüpfung des Gesamtsystems und somit für die Aushärtung. Die Wahl der eingesetzten Silane ermöglicht zudem eine Aufweitung des Netzwerkes, wodurch verbesserte mechanische Eigenschaften nach der Aushärtung erzielt werden können. Abbildung 3.2.3 zeigt das dazugehörige Reaktionsschema mit Sol-Gel- sowie organischer Vernetzungsreaktion.

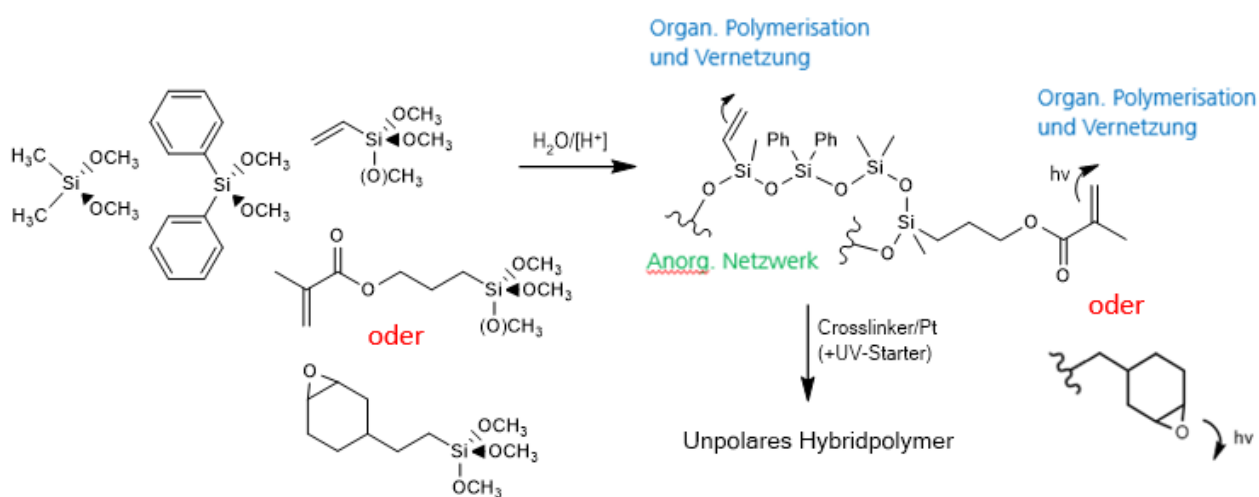


Abb. 3.2.3: Reaktionsschema zur Herstellung der unpolaren Hybridpolymere. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die hergestellten unpolaren Hybridpolymere charakterisiert und, neben dem polaren Hybridpolymer sowie einer Silikonzusammensetzung als Referenzsystemen, für die Herstellung von Silbernanodraht-Kompositschichten verwendet.

### 3.3 UV-lithographischer Strukturierungsprozess

Das chemische Prinzip von UV-lithographischen Strukturierungsverfahren beruht auf lichtinduzierten Prozessen strukturierbarer bzw. photosensitiver Materialien. Man differenziert zwischen zwei Arten von Materialtypen, die sich in ihren Lösungseigenschaften durch Belichtung unterscheiden<sup>[101]</sup>. So führt bei Positiv-Resisten (im Englischen: positive-tone) die Wechselwirkung mit Licht dazu, dass sich die Löslichkeit der belichteten Bereiche in einer strukturierten Schicht steigt und somit mit Lösungsmittel zu entfernen sind<sup>[101, 102]</sup>. Dabei kommt es durch Absorption energiereicher Strahlung zu einem Bindungsbruch in Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA)<sup>[103]</sup>. Den gegenteiligen Effekt verursacht ein Negativ-Resist, indem die Löslichkeit der belichteten Bereiche sinkt, wodurch sich nur die unbelichteten Bereiche lösen lassen (im Englischen: negative-tone)<sup>[104, 105]</sup>. Grundlage ist eine photochemisch induzierte Polymerisation, die funktionelle Gruppen, wie Doppelbindungen des Methacrylats, miteinander verknüpft. So entstandene Polymere sind in der Regel unlöslich in vielen Lösungsmitteln. In beiden Fällen erzeugt die photochemische Behandlung eine Änderung des Aggregatzustandes oder der Löslichkeit, sodass die Strukturierbarkeit durch Entfernen von polymerisierten oder entpolymerisierten Bereichen mit Lösungsmittel erfolgen kann<sup>[101]</sup>. Die Strukturgebung kann unter Verwendung einer lithographischen Maske auf drei unterschiedliche Methoden durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um den Contact-Mode, die Projektionsbelichtung sowie die Proximity-Belichtung. Im Contact-Mode liegt die Maske im direkten Kontakt auf der behandelnden Schicht an<sup>[106]</sup>. Ein großer Nachteil liegt dabei in der Beschädigung der Maske oder der belichteten Schicht nach Ablösen. Bei der Projektionsbelichtung die Projektion der Maske durch ein Linsensystem erhalten. Dabei ist die Herstellung kleinerer Strukturelemente möglich, da eine Verkleinerung der Maskendimension durch die Projektionseinstellungen denkbar ist. Bei der letzten Methode, der Proximity-Belichtung, wird der Abstand zwischen Maske und behandelnder Schicht durch einen kleinen Spalt (10-25  $\mu\text{m}$ ) gewahrt, um eine Beschädigung der beiden Beteiligten zu vermeiden. Allerdings hat dies Auswirkungen auf die theoretisch maximal erreichbare Auflösung  $CD$ , die vom Spaltabstand  $g$  abhängt (Gleichung 8).

$$CD = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\lambda \cdot \left(g + \frac{d}{2}\right)} \quad (8)$$

$\lambda$  beschreibt dabei die Wellenlänge und  $d$  die Schichtdicke des aufgetragenen Materials<sup>[106]</sup>. Die Proximity-Belichtung wird im Rahmen dieser Arbeit zur strukturellen Aushärtung der photosensitiven vernetzbaren Gruppen in den Hybridpolymeren weiterverfolgt.

### 3.3.1 Radikalische Photopolymerisation

Als Basis für die Herstellung photostrukturierter Dünnschichten dienen Hybridpolymere mit UV-aktiven Gruppen als Ausgangsmaterialien, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben sind. Werden durch den Eintrag von Energie in Form von UV-Licht<sup>[107]</sup> oder Wärme<sup>[108]</sup> reaktive niedermolekulare Monomere verknüpft, so handelt es sich hierbei um eine Polymerisation<sup>[109]</sup>. Abhängig von der initiierenden Spezies unterscheidet man dabei verschiedene Arten<sup>[110]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die radikalische sowie kationische Photopolymerisation angewendet und werden im Folgenden näher behandelt.

Im Falle des verwendeten methacrylat-funktionalisierten Systems wird die radikalische Photopolymerisation unter Hinzunahme eines Initiators gestartet<sup>[111]</sup>. Durch das einfallende Licht bei der Bestrahlung wird dieser in einen angeregten Zustand gebracht, der unter homolytischer C-C-Bindungsspaltung erfolgt und so die **Initiation** der Polymerisation im Material anstoßen kann. Während der Initiation der Polymerisation kann es zu weiteren Konkurrenzreaktionen, wie beispielsweise Rekombinationen, Disproportionierung, Termination etc. kommen, die es zu verhindern gilt<sup>[111, 112]</sup>. Um eine geeignete Initiatorwahl für das jeweilige Materialsystem zu gewährleisten, muss das Löslichkeitsverhalten sowie eine Übereinstimmung der Absorptionsbande des Initiators mit dem Emissionsbereich der Lichtquelle beachtet werden<sup>[101, 113]</sup>. Dazu wurde der flüssige Initiator Ciba® Darocur® 1173 verwendet, da dieser im Wellenlängenbereich des verwendeten Lichts (ca. 365 nm) absorbiert<sup>[114]</sup>.

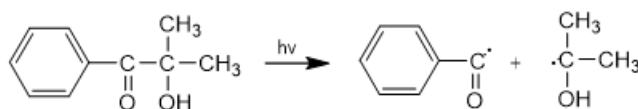


Abb. 3.3.1: Lichtinduzierter Zerfall des verwendeten Initiators Ciba® Darocur® 1173 durch homolytische C-C-Bindungsspaltung. Dabei bilden sich zwei reaktive Radikale: ein Benzoyl- und ein 2-Propanolylradikal.

Unter homolytischer Bindungsspaltung zerfällt der verwendete Initiator bei Belichtung in zwei Radikale, ein Benzoyl- und ein 2-Propanolylradikal (Abb. 3.3.1)<sup>[114]</sup>. Im methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymer zeigt es eine gute Löslichkeit und ermöglicht eine homogene Verteilung darin.

Nach erfolgtem Initiatorzerfall kann die Bildung der Kettenpolymerisation in Gang gesetzt werden, indem sie mit den sensitiven Methacrylat-Moleküleinheiten reagieren. Dabei entstehen neue Radikale, die anschließend mit weiteren Einheiten vernetzen, was auch als **Propagation** bezeichnet wird. Im **Termination**sschritt wird die Kettenpolymerisation durch verschiedene Mechanismen der Radikaldeaktivierung, wie Wasserstoff-Abstraktion oder Rekombination, beendet. In Abbildung 3.3.2



sind die verschiedenen Schritte während der radikalischen Photopolymerisation an einem Methacrylat-System dargestellt.

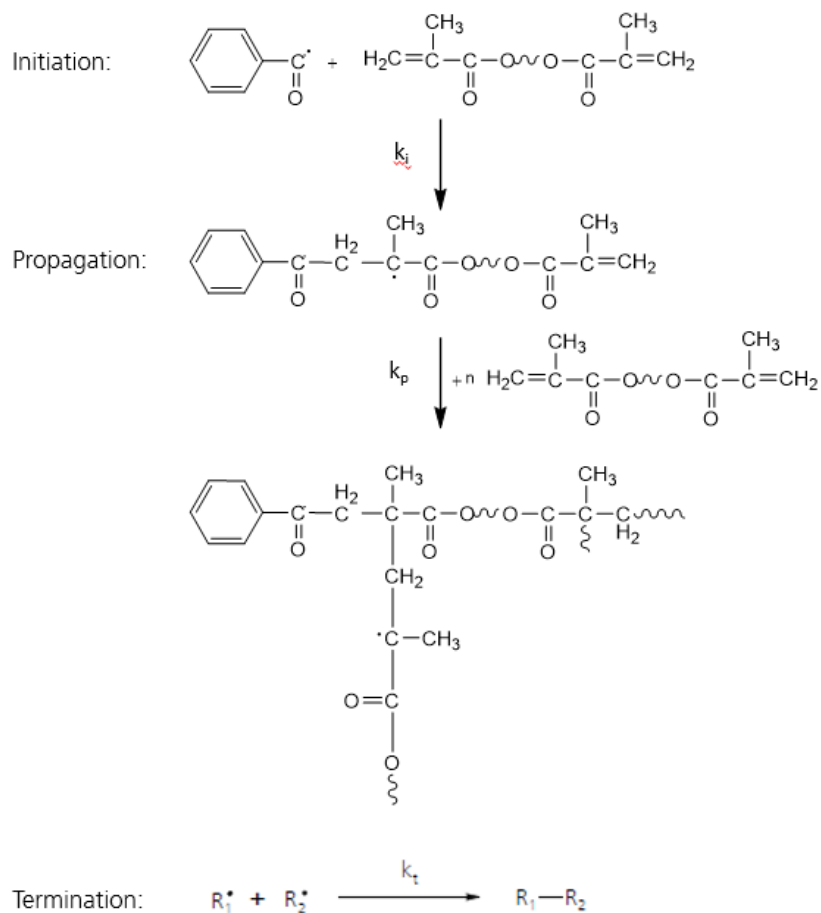


Abb. 3.3.2: Reaktionsschemata der Initiations-, Propagations- sowie Terminationsreaktionen bei der radikalischen Photopolymerisation methacrylathaltiger Monomere mit den jeweiligen Ratenkonstanten  $k_i$ ,  $k_p$  und  $k_t$ . Die Termination ist dargestellt als bimolekulare Reaktion zweier Radikale  $R_1$  und  $R_2$ , wobei diese Initiator-, Monomer- sowie auch Kettenradikale darstellen können. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.

Die Ratengleichungen 9-11 stellen die einzelnen Schritte der radikalischen Kettenpolymerisation dar<sup>[112, 113, 115]</sup>.

Initiation: 
$$R_i = 2k_i \phi \cdot [I_0] = 2\phi \cdot I_0 \cdot [1 - e^{-\epsilon \cdot (I_0) \cdot d}] \quad (9)$$

Propagation: 
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M][R^{\bullet}] \quad (10)$$

Termination: 
$$R_t = -\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = k_t \cdot [R^{\bullet}]^2 \quad (11)$$

$R_i$ ,  $R_p$  und  $R_t$  beschreiben dabei die Reaktionsraten der Initiation, Propagation und Termination. Durch  $[M]$  bzw.  $[R]$  wird die Monomer („funktionelle Moleküleinheit“)- bzw. Radikalkonzentration dargestellt.  $\phi$  ist die Quantenausbeute des Initiators mit der Konzentration  $[I_{ni}]$  bei der Lichtintensität  $I_0$ . Schichtdicke und Extinktionskoeffizient sind durch  $d$  und  $\varepsilon$  festgelegt.

Zu beachten ist während der radikalischen Photopolymerisation, dass die Effizienz des Initiators bzw. die Propagation unter Sauerstoffatmosphäre stark beeinträchtigt werden kann (**Sauerstoffinhibierung**)<sup>[116-120]</sup>. Dabei können unreaktive Peroxy-Radikale, durch die Fähigkeit des Diradikals Sauerstoff andere Radikale abzufangen, entstehen, die die Reaktivität gegenüber C=C-Bindungen vermindert oder gänzlich inhibiert<sup>[117]</sup>. Die Kettenreaktion wird dadurch ausgebremst. Aufgrund der begrenzten Diffusion von Sauerstoff im Material, findet die Inhibierung bevorzugt an der Oberfläche der Probe statt<sup>[118-120]</sup>. Besonders bei dünnen Schichten ist dieser Effekt, aufgrund der hohen Diffusionstiefe des Sauerstoffs, sehr ausgeprägt und führt zu einer deutlichen Reduktion der Polymerisation. Folglich ist es sinnvoll die Belichtung unter Schutzgasatmosphäre, wie beispielsweise unter Stickstoff-Atmosphäre, durchzuführen, um eine kontrollierte und effiziente Polymerisation des Materials zu erhalten<sup>[121]</sup>.

### 3.3.2 Kationische Photopolymerisation

Um den Effekt der Sauerstoffinhibierung zu umgehen wurde zudem die Synthese und die Verwendung eines epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers für photostrukturierbare Zwecke gewählt. Hierbei verläuft der chemische Mechanismus auf Basis einer kationischen Photopolymerisation<sup>[122]</sup>. Als Starter der Reaktion fungiert dabei ein kationischer Photoinitiator, die aufgrund ihrer späteren Entdeckung und der begrenzten Anzahl an vernetzbaren Monomeren (z.B. Epoxy, Vinylether), im Vergleich zu radikalischen Initiatoren, weniger bekannt sind. Der Hauptunterschied zwischen diesen beiden besteht in dem Vorhandensein einer kationischen Spezies, verbunden mit seinem Gegenion. Folglich wird die Kinetik der kationischen Polymerisation merklich von dem Gegenion beeinflusst. Wie bereits erwähnt tritt durch die Anwesenheit von Sauerstoff kein Inhibierungseffekt an der Oberfläche des Materials auf, jedoch hat das Vorhandensein von Wasser einen signifikanten Effekt auf die Reaktivität. So kann in Spurenmengen (ppm) eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, aufgrund von Solvatisierungseffekten, festgestellt werden, bei größeren Mengen wird wiederum eine Abbruchreaktion gefördert<sup>[122]</sup>. Grundsätzlich gibt es zwei Arten von kationischen Photoinitiatoren, in Form von UV-generierten Brönstedt-Säuren (Protonendonator) oder Lewis-Säuren (elektrophiler Elektronenpaarakzeptor). Bevorzugt werden dabei Sulfonium- und Iodoniumsalzen verwendet, entdeckt von Crivello *et al.*<sup>[122]</sup>, sowie auch der in dieser Arbeit verwendete flüssige Initiator

Cyracure™ UVI-6974, ein Triarylsulfoniumhexafluorantimonat-Salzgemisch in Propylencarbonat<sup>[123]</sup>. Dieses generiert, nach dem in Abbildung 3.3.3 vorgeschlagenen Mechanismus der Photolyse die starke Hexafluorantimonsäure, welche die **Initiation** der Polymerisationsreaktion im Material anstoßen kann<sup>[123]</sup>.

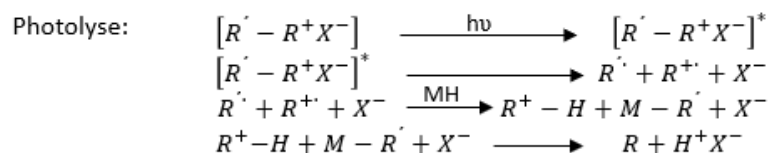


Abb. 3.3.3 Exemplarische Abbildung eines lichtinduzierten Zerfalls eines kationischen Initiators. Dabei stellt  $M$  das Monomer und  $HX$  die Brönstedt-Säure dar.

Die homolytische Spaltung und die Dissoziation eines Gegenions finden dabei zur gleichen Zeit statt, sodass ein Radikalkation ( $R^+$ ), ein Arylradikal ( $R^\cdot$ ) und ein Anion ( $X^-$ ) erzeugt werden. Ein schwach gebundenes Wasserstoff-Atom wird vom Radikalkation gebunden und später durch das Anion deprotoniert, was zu einer, für die Polymerisation notwendigen, starken Säure führt<sup>[124]</sup>.

Der Kettenstart bei der kationischen Polymerisation wird durch die Reaktion der Protonensäure, aus dem Zerfall eines Photoinitiators, mit der sensitiven Epoxy-Moleküleinheit in Gang gesetzt. Dabei lagert sich das positiv geladene H-Atom an die Moleküleinheit, was zu einem offenkettigen Intermediat des Epoxids führt. Die Propagation erfolgt dann durch das entstandene Carbokation, welches in der Regel nicht besonders stabil ist und folglich mit Monomeren bzw. weiteren Epoxy-Einheiten reagiert und die Polymerisation fortführt. Abbildung 3.3.4 zeigt den Mechanismus einer kationischen Polymerisation exemplarisch an solch einem Epoxidsystem<sup>[125]</sup>.

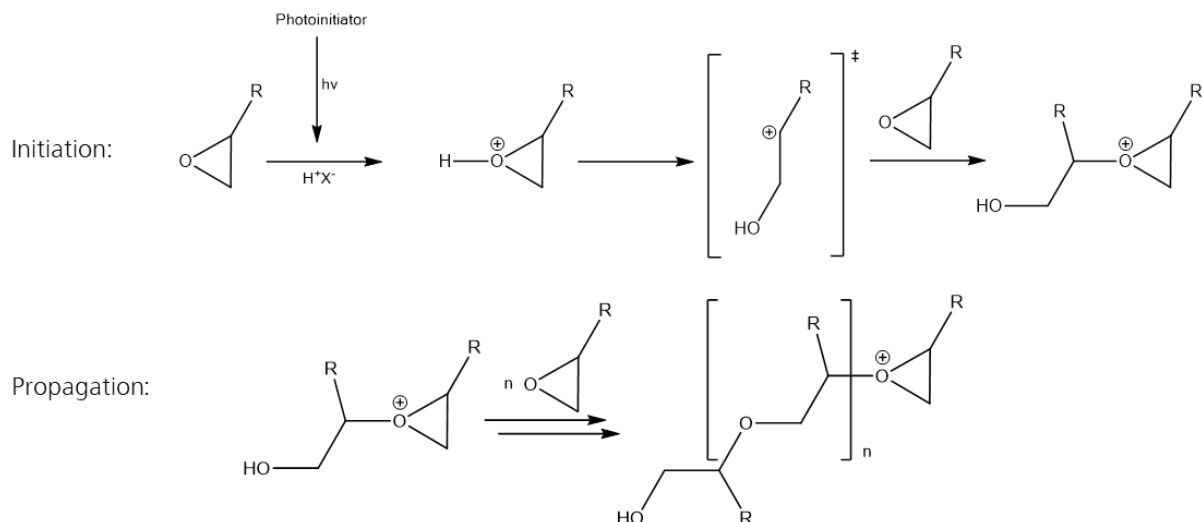


Abb. 3.3.4 Initiation und Propagation einer kationischen ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden.

Aufgrund der Instabilität von Carbokationen sind allerdings auch spontane und unkontrollierte Abbruchreaktionen, beispielsweise durch Kombination mit dem Gegenion, Temperaturerhöhung oder durch Zusatz von Abbruchreagenzien (Wasser, Alkohole etc.), möglich<sup>[122, 126]</sup>.

Diese Methoden können aber auch gezielt zur Kontrolle des Polymerisationsgrades eingesetzt werden.

## 4. Experimenteller Teil

Folgendes Kapitel soll einen umfassenden Überblick zu den experimentellen Angaben dieser Arbeit, sowohl aus chemisch als auch aus präparativer Sicht, verschaffen. Aufgrund der Verwendung von einigen lichtempfindlichen Materialien wurden alle Laborarbeiten in einem Gelblichtlabor durchgeführt, um unerwünschte photoinduzierte Reaktionen zu vermeiden.

## 4.1 Verwendete Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4.1.1, unter Angabe von Hersteller, Reinheitsgrad und CAS-Nummer, aufgeführt.

Tab. 4.1.1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Angabe zu Hersteller, Reinheitsgrad und CAS-Nummer.

Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad	CAS-Nummer
<b>Silbernanodrahtsynthese</b>			
Silbernitrat	Sigma Aldrich	≥ 99,0 %	7761-88-8
Polyvinylpyrrolidon (MW ~ 55000)	Sigma Aldrich	-	9003-39-8
Ethylenglykol (wasserfrei)	Sigma Aldrich	99,8 %	107-21-1
Ethanol (vergällt mit 1 % Methylethylketon)	CSC Jäklechemie	99,8 %	64-17-5
Natriumchlorid	Sigma Aldrich	≥ 99,0 %	7647-14-5
Eisen(III)-nitrat	Sigma Aldrich	≥ 98,0 %	7782-61-8
<b>Hybridpolymer-Synthesen</b>			
Vinyltrimethoxysilan	abcr	≥ 99,0 % (destilliert)	2768-02-7
Vinylmethyldimethoxysilan	abcr	≥ 97,0 %	16753-62-1
Diphenyldimethoxysilan	abcr	≥ 97,0 % (destilliert)	6843-66-9
Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan	Alfa Chemistry	98,0 %	14513-34-9
Salzsäure	Sigma Aldrich	99,8 %	7647-01-0
Ethylacetat	CSC Jäklechemie	99,0 %	141-78-6
Dimethyldimethoxysilan	Gelest	96,0 %	1112-39-6
2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethylmethyldimethoxysilan	Sigma Aldrich	≥ 97,0 %	3388-04-3
Ammoniumfluorid	Sigma Aldrich	≥ 99,9 %	12125-01-8
Diethylcarbonat	abcr	≥ 99,0 %	105-58-8
Bis[(p-Dimethylsilyl)phenyl]ether	Angene	95,0 %	13315-17-8
Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex	abcr	2,1-2,4 % in Xylol	68478-92-2
Ciba® Darocur® 1173	Ciba Speciality Chemicals	-	7473-98-5
Triarylsulfoniumhexafluorantimonatsalze (Cyracure™ UVI-6974)	Sigma Aldrich	50 Gew.-% in Polycarbonat	109037-75-4
Wasserstoffperoxid-Lösung	Sigma Aldrich	30 %	7722-84-1

## 4.2 Synthesen und Probenherstellung

### 4.2.1 Synthese von Silbernanodrähten

Auf Basis des Polyol-Prozesses nach Sun *et al.*<sup>[43-45, 49]</sup> wurde die Silbernanodrahtsynthese entsprechend angepasst und optimiert. Dazu wurden 5,31 g PVP (MW ~ 55000; 0,097 mmol) in 115,93 g wasserfreiem Ethylenglykol, mit Hilfe einer Behandlung im Ultraschallbad, gelöst und anschließend auf 140 °C Innentemperatur vorgeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurden 865 µL einer 0,22 mol/L Natriumchlorid-Lösung (0,19 mmol in EG) sowie 240 µL einer 0,2 mmol Eisen(III)-nitrat-Lösung (0,048 µmol in EG) mit einer Eppendorf-Pipette zugetropft und 5 min gerührt. Parallel dazu wurde eine Silbernitrat-Lösung (1,10 g in 28,83 g EG entsprechen 6,42 mmol AgNO<sub>3</sub>) angesetzt und ebenfalls im Ultraschallbad behandelt bis das Silbernitrat vollständig gelöst war. 1 mL der leicht violetten Silbernitrat-Lösung wurde dann, mittels Tropftrichter, zunächst schnell in die vorgeheizte PVP-Lösung eingetropft und anschließend auf eine Geschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde reduziert. Sobald die gesamte Lösung in das Reaktionsgemisch übergegangen ist, wurde 90 min mit 100 rpm bei 135-145 °C unter Reflux erhitzt. Die erhaltene silbrige Suspension wurde nach Ablauf der Reaktionszeit langsam im Ölbad heruntergekühlt und mit 80-100 mL Ethanol versetzt, um die Reaktion zu beenden.

Durch Zentrifugation wurde die Silbernanodraht-Suspension aufgearbeitet. Dabei wurde einmal bei 2000 U/min und fünfmal bei 1500 U/min für je 15 min zentrifugiert. Im Anschluss eines jeden Zentrifugen-Schrittes wurde der Überstand abdekantiert und die Sedimente in ca. 20 mL frischem Ethanol dispergiert. Die Zusammenführung der Sedimente erfolgte ebenfalls in einem letzten Zentrifugen-Schritt und wurde in einem 10-20 mL-Messkolben zur Massenbestimmung mit Ethanol überführt.

Die Ausbeutebestimmung erfolgte über die Entnahme von je 3 x 5 mL der Suspension aus dem Messkolben und anschließende Überführung in zuvor drei ausgeheizte Porzellantiegel. In einem Muffelofen wurden diese dann 2,5 h bei 500 °C behandelt, um vorhandenes PVP durch die Synthese vollständig zu verheizen. Der zurückgebliebene reine Silberrückstand konnte dann ausgewogen und die Ausbeute, bezogen auf den Gesamtansatz, berechnet werden. Insgesamt lag die Ausbeute der reinen Silbernanodrähte bei 70-80 %. Weiterhin wurde die durchschnittliche Länge der Silbernanodrähte sowie der Partikelanteil in der Suspension ermittelt (Kap. 9). Jedoch ist dabei zu beachten, dass es sich bei den Auswertungsmethoden um flächendeckende und nicht volumetrische Angaben handelt.

#### 4.2.2 Synthese von methacrylat-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymeren

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der unpolaren methacrylat-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere<sup>[23, 24]</sup> waren Vinyltrimethoxysilan (VTMS), Vinylmethyldimethoxysilan (VMDMS), Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) und 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan (MEMO). Dabei wurden unterschiedliche Zusammensetzungen (M1-M3), welche in Tabelle 4.2.1 dargestellt sind, im Verlauf dieser Arbeit ausgewählt.

Tab. 4.2.1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzungen zur Herstellung der unpolaren methacrylat-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.

Zusammensetzung	VTMS [Mol-%]	VMDMS [Mol-%]	DPDMS [Mol-%]	MEMO [Mol-%]
M1	3	32	40	25
M2	3	32	30	35
M3	3	32	20	45

Die Komponenten wurden entsprechend in dem gewünschten Verhältnis als 0,5 Mol-Ansatz eingewogen und die Hydrolyse sowie Polykondensation der Siliciumalkoxide über eine 0,5 N HCl-Lösung durch langsames Zutropfen induziert. Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde schließlich 24 Stunden bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen in 300 mL Ethylacetat aufgenommen und nach Bedarf ca. fünfmal mit je 125 mL vollentsalztem Wasser gewaschen bis die Waschlösung einen neutralen pH-Wert anzeigte. Hinterher wurde über einen hydrophoben Filter filtriert zur Entfernung wässriger Bestandteile und destillativ unter vermindertem Druck (bis  $1,4 \times 10^{-1}$  mbar) bei 40 °C Wasserbadtemperatur von anderen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Hybridpolymer-Sol wurde abschließend über einen 0,2 µm-Filter bei Raumtemperatur mit 5 bar (N<sub>2</sub>) druckfiltriert. In Abbildung 4.2.1 ist ein Überblick der Syntheseroute gegeben.



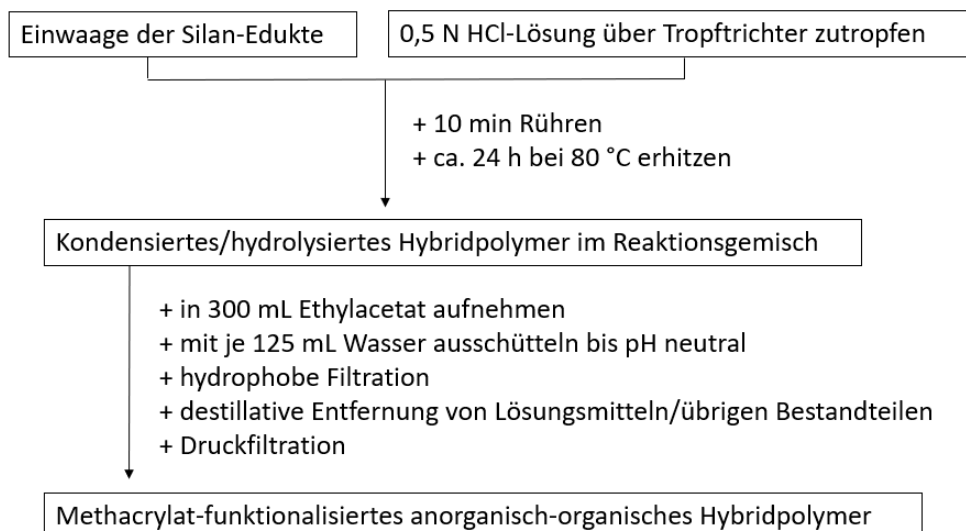


Abb. 4.2.1: Syntheseroute zur Herstellung der unpolaren methacrylat-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.

Es wurden transparente, leicht viskose Hybridpolymer-Sole für M1-M3 erhalten. Die Ausbeuten lagen dabei um die 80 %. Die Lagerung der hergestellten Hybridpolymere erfolgte bei 4 °C im Kühlschrank.

#### 4.2.3 Synthese von epoxy-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der unpolaren epoxy-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere<sup>[23, 24]</sup> waren Vinyltrimethoxysilan (VTMS), Vinylmethyldimethoxysilan (VMDMS), Diphenyldimethoxysilan (DPDMS), Dimethyldimethoxysilan (DMDMS) und [2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (Epoxy). Dabei wurden auch hier unterschiedliche Zusammensetzungen (E1-E3) im Verlauf dieser Arbeit ausgewählt. Diese sind Tabelle 4.2.2 zu entnehmen.

Tab. 4.2.2: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzungen zur Herstellung der unpolaren epoxy-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.

Zusammensetzung	VTMS [Mol-%]	VMDMS [Mol-%]	DPDMS [Mol-%]	DMDMS [Mol-%]	Epoxy [Mol-%]
E1	3	32	40	-	25
E2	3	32	27	13	25
E3	3	32	20	10	35

Die Silan-Komponenten wurden, wie bereits bei der methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymer-Synthese, in dem gewünschten Verhältnis als 0,5 Mol-Ansatz eingewogen und mit 166,0 g (3,00 mol/mol Silan) Diethylcarbonat vermischt. Die Hydrolyse sowie Polykondensation der Siliciumalkoxide wurde dabei durch Zutropfen einer wässrigen  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung (ca. 8,80 g; 0,01 mol/mol Silan) induziert. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung von Lösungsmitteln und flüchtiger Bestandteile wurde auch hier unter vermindertem Druck (bis 5 mbar) bei 40 °C Wasserbadtemperatur destilliert. Das Hybridpolymer-Sol wurde abschließend über einen 0,2  $\mu\text{m}$ -Filter bei Raumtemperatur mit 5 bar ( $\text{N}_2$ ) druckfiltriert. Der Überblick der Syntheseroute ist in Abbildung 4.2.2 dargestellt.

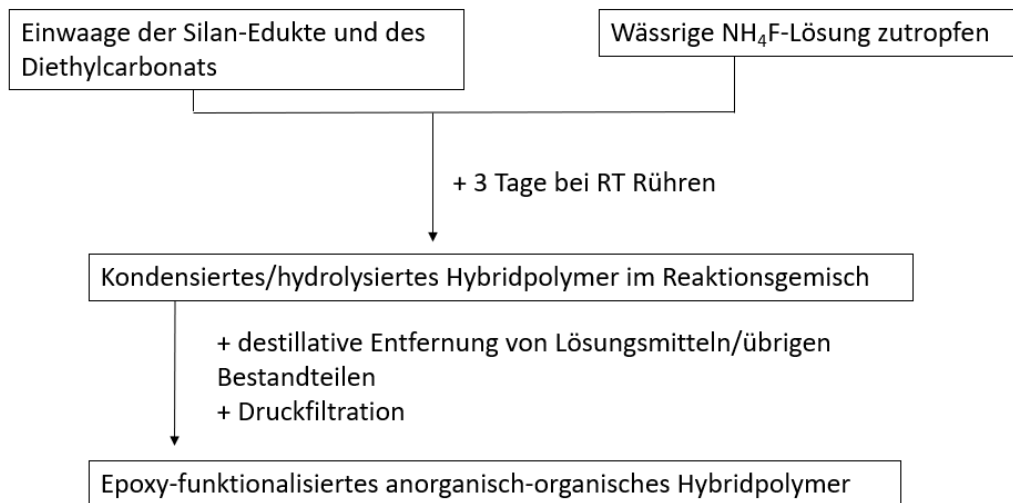


Abb. 4.2.2: Syntheseroute zur Herstellung der unpolaren epoxy-funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridpolymere.

Es wurden gelblich-transparente, leicht viskose Hybridpolymer-Sole für E1-E3 erhalten. Die Ausbeuten lagen dabei um die 90 %. Die Lagerung der hergestellten Hybridpolymere erfolgte ebenfalls bei 4 °C im Kühlschrank.

Des Weiteren handelte es sich bei dem Silikon-Referenzsystem um eine kommerziell erhältliche Formulierung, aus vinyl-funktionalisierten PDMS-Einheit, einem Modifier und Binder von Evonik Industries. Das polare anorganisch-organische Hybridpolymer-Referenzsystem wurde hausintern von K.Rose, durch stöchiometrische saure Hydrolyse aus einer Methacrylateinheit und Tetraethoxysilan (TEOS), synthetisiert und bereitgestellt<sup>[127]</sup>. Die Lagerung des Hybridpolymers erfolgte bei -18 °C im Gefrierschrank.

#### 4.2.4 Kompositherstellung und -behandlung

Die Herstellung der Komposite erforderte zu Beginn einen Hybridpolymer-Ansatz als Matrix, welches im Zuge der Anwendung schließlich thermisch sowie lichtinduziert vernetzt werden konnte. Dazu wurde der gewählte Matrix-Ansatz 1:10 mit Ethanol verdünnt und mit 1:1 Silbernanodraht-Suspension gemischt.

Die thermische Vernetzung in den Ansätzen erfolgte durch Hydrosilylierung der organischen Vinyl-Komponenten. Dabei wurden den hergestellten Hybridpolymeren zuvor das Hydrosilylierungsreagenz Bis-[(dimethylsilyl)phenyl]ether mit halber Stoffmenge bezüglich des Vinyltrimethoxysilans zugegeben. Die Verknüpfung der Organik wurde durch Hinzufügen eines 1 Gew.-%, kommerziell erhältlichen Pt-Katalysator initiiert. Hierbei handelte es sich um einen mit Xylol verdünnten Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex (Karstedt-Katalysator). Die Zugabe erfolgte der Reihe nach und der Ansatz wurde hinterher mindestens 20 min bei Raumtemperatur gut miteinander vermischt. Anschließend wurde die Silbernanodraht-Suspension hinzugefügt und das Kompositgemisch direkt verarbeitet. Das Aushärteverfahren wurde dem Verfahren der thermischen Aktivierung der Silbernanodrähte in Kapitel 5.4.1 angepasst und näher erläutert.

Die lichtinduzierte Vernetzung der UV-aktiven Gruppen wurde im Falle der methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere durch 1 Gew.-% Ciba® Darocur® 1173 und im Falle der epoxy-funktionalisierten Hybridpolymer durch 3 Gew.-% Cyacure™ UVI-6974 als flüssigem UV-Initiator gesichert. Die Ansätze wurden, noch vor der Zugabe der Silbernanodraht-Suspension, ebenfalls gut mit den UV-Initiatoren vermischt.

#### 4.2.5 Probenherstellung

Zur Charakterisierung der Materialeigenschaften wurden für einige Messmethoden individuelle Probengeometrien gefordert. Im Folgenden sollen aufgrund der Übersichtlichkeit die wesentlichen Präparationsschritte beschrieben werden.

##### 4.2.5.1 Schichtherstellung

Zur Schichtherstellung wurden die angefertigten Komposite durch Aufschleudern auf ein gewünschtes Substrat aufgebracht. Dabei konnten besonders dünne und homogene Schichten, nach vollflächiger Auftragung der Komposit-Suspension auf das Substrat, bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm für 20 s erhalten werden.

##### 4.2.5.2 Formkörper für mechanische Messungen

Für die Messungen mechanischer Kennwerte wurden spezielle Formkörper der Harz- sowie Kompositssysteme hergestellt. Dabei zeigte sich das Ausstanzen aus angefertigten Folien, die zuvor in Metallformen ausgelegt mit silikonisierter PE-Folie gegossen und photochemisch als auch thermisch vernetzt wurden, als aussichtsreich. In Anlehnung an DIN 53504<sup>[128]</sup> hatten diese Prüfkörper eine Gesamtlänge von 54 mm und einen Querschnitt von  $2 \times 4 \text{ mm}^2$ . Abbildung 4.2.3 zeigt die schematische Darstellung in der Aufsicht.

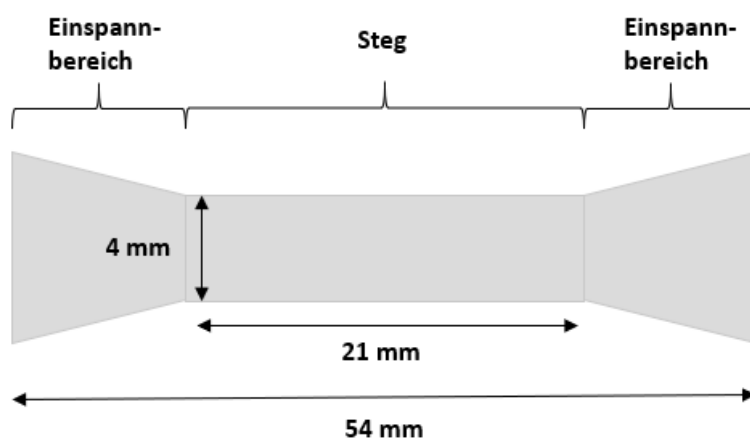


Abb. 4.2.3: Schematische Darstellung eines Prüfkörpers nach Din 53504<sup>[128]</sup> zur Bestimmung der Bruchdehnung und des Zug-E-Moduls in der Aufsicht.

#### 4.2.5.3 UV-lithographische Strukturierung

Der UV-lithographische Strukturierungsprozess erfolgte im Anschluss des Aufschleuderns der Schicht (Kap. 4.2.5.1) auf das Substrat. Eine schematische Darstellung während des UV-Lithographieprozesses erfolgten Schritte sind in Abbildung 4.2.4 dargestellt.

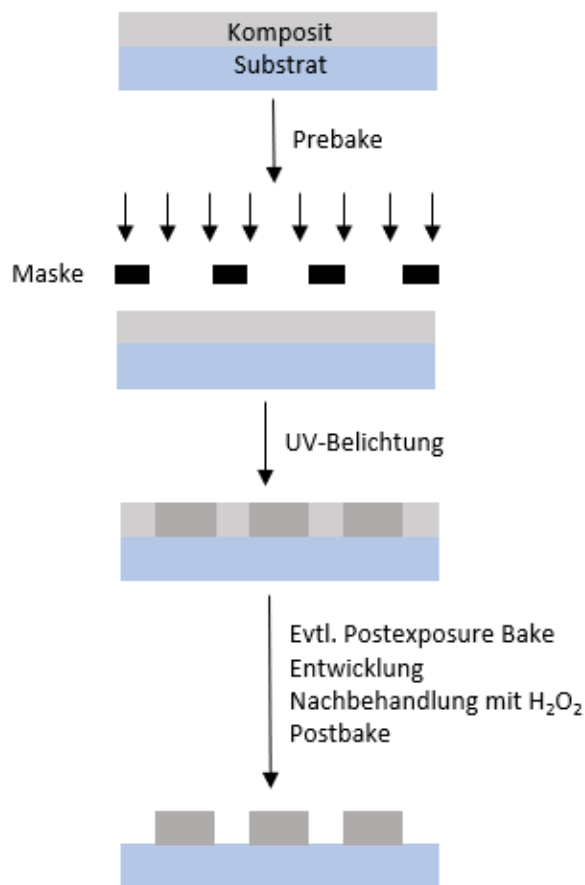


Abb. 4.2.4: Schematische Darstellung des UV-lithographischen Strukturierungsprozesses der hergestellten photostrukturierbaren Hybridpolymere.

Dazu wurde die Probe in einem ersten Temperaturschritt, dem Prebake, erwärmt. Anschließend wurde die Schicht mit Hilfe des Mask Aligner belichtet und abhängig von der Wahl des Hybridpolymersystems nochmals thermisch behandelt (Postexposure Bake). Nach der Entwicklung der unbelichteten Bereiche durch ausgewählte Lösungsmittel wurde die Probe zunächst bei Raumtemperatur getrocknet, bevor sie in einem Wasserstoffperoxid-Bad nachbehandelt wurde, um verbliebene Silbernanodrähte in den Zwischenbereichen zu entfernen. Zuletzt wurden die Strukturen in einem Ofenschritt, dem Postbake, vollständig vernetzt und die Silbernanodrähte gleichzeitig thermisch aktiviert. Die genauen Strukturierungsparameter für die jeweiligen Systeme sind in Kap. 5.5. erläutert.

## 4.3 Methoden

### 4.3.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie-Messungen (engl.: nuclear magnetic resonance, NMR) der Hybridpolymere zur chemischen Strukturaufklärung wurden an einem Bruker-Spectrospin 400 UltraShield™-Gerät (B-AC-S80/AVANCE400) durchgeführt. Die Messfrequenz für  $^1\text{H}$ -Spektren betrug 400 MHz bei einer Messtemperatur von 23 °C. Als Lösungsmittel und interner Standard wurde Aceton- $\text{d}_6$  mit Tetramethoxysilan (TMS) verwendet. Die chemische Verschiebung von TMS betrug dabei  $\delta = 0,00$  ppm und das Restprotonensignal von Aceton- $\text{d}_6$  betrug  $\delta = 2,04$  ppm im  $^1\text{H}$ -Spektrum. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum wurde Aceton- $\text{d}_6$  als interner Standard mit  $\delta = 29,8$  und 206,0 ppm verwendet. Alle  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden 1H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

### 4.3.2 Thermogravimetrische-differentialkalorimetrische Untersuchungen

Durch Kombination von thermoanalytischen Verfahren, wie Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differentialkalometrie (DSC), können thermisch induzierte Prozesse verfolgt werden. Ersteres detektiert den Massenverlust zwischen der Probe und einer Referenz über einen weiten Temperaturbereich, während Letzteres den Wärmefluss erfasst. Der parallele Einsatz der beiden Messmethoden (TG-DSC) kann Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Prozesse geben, wie beispielsweise Zersetzen, Kristallisieren, Verdampfen oder Schmelzen. Zudem kann eine Analyse der Zersetzungsprodukte durch Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Massenspektroskopie (MS) durchgeführt werden. Für die Messungen wurde ein Gerät STA449C Jupiter der Firma Netzsch kombiniert mit einem Tensor 27 Fouriertransforms-Infrarot-Gerät der Firma Bruker verwendet. Die massenspektrale Analyse erfolgte durch ein Aëolos QMS 403c Massenspektrometrie-Gerät von Netzsch. Die Probenmenge (ca. 30 mg) wurde in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit einer maximalen Volumengröße von 0,30 mL gegeben. Die Probe wurde unter synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min auf 500 °C geheizt und bei 250 °C für 60 min gehalten.

### 4.3.3 $\mu$ -Ramanspektroskopie

Mit Hilfe der  $\mu$ -Ramanspektroskopie wurde die Identifizierung und semiquantitative Abschätzung der Anzahl funktioneller chemischer Gruppen (z.B. der C=C-Umsatz) über ihre charakteristischen Schwingungsabsorptionen ermöglicht. Durch die Kombination mit einem Mikroskop konnten spektrale Informationen mit einer Ortsauflösung verknüpft werden. Die gesamten Messungen der vorliegenden Arbeit erfolgten in Form von Einzelmessungen und Zeitreihen an einem konfokalen  $\mu$ -Raman-Spektrometer der Firma Witec (alpha 300) mit einem optischen Gitter im Bereich von 0 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die Gitterkonstante des optischen Gitters betrug  $g = 1/600 \text{ nm}$ , woraus eine spektrale Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  resultierte. Als Lichtquelle wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Um lichtinduzierte Reaktionen des Materials durch Wechselwirkung mit dem Laser zu vermeiden, wurde die Laserleistung auf etwa ein Drittel reduziert. Bei Verwendung eines 100x-Luftobjektivs wurde dazu die Intensität des Peaks bei 960-980  $\text{cm}^{-1}$  einer n-Si-(100)-Waferoberfläche im Oszilloskop-Modus auf 30 CCD counts (Integrationszeit 0,05 s) heruntergeregelt. Die Integrationszeiten der Einzelspektren betragen 0,5 s bei 10 Akkumulationen. Für Zeitreihen zur in-situ-Verfolgung von Reaktionen wurden Integrationszeiten von 2 s oder 10 s verwendet.

Für die Messungen, zur semiquantitativen Verfolgung der lichtinduzierten, als auch thermisch induzierten C=C-Polymerisation an Hybridpolymersystemen zwischen zwei Glasplättchen, erfolgte die Positionierung der Probe und die Einstellung des Fokus zunächst an einer zufällig gewählten Stelle. Nach Ausschalten der Probenbeleuchtung an einer Position, welche zuvor außerhalb des Lichtkegels der Probenbeleuchtung lag, wurde die Messung an einem 100x-Öl-Immersion-Objektiv mit einer numerischen Apertur von 1,25 und einem Arbeitsabstand von 0,23 mm durchgeführt.

### 4.3.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahmen wurden zur Abbildung der Oberflächenmorphologie der Proben, sowohl in Aufsicht als auch von Querschnitten, an einem Supra-REM der Firma Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 1-3 kV durchgeführt. Hierzu wurden die Proben vor den Messungen mit einer dünnen Platinschicht besputtert, um Aufladungen durch den Elektronenstrahl zu minimieren. Der Sputterprozess erfolgte an der Anlage SCD040 der Firma Balzers Union für 15 s bei 30 mA unter Argonatmosphäre ( $<0,05 \text{ mbar}$ ). Die Aufnahmen konnten anschließend mit einem Sekundärelektronen-Detektor umgesetzt werden. Die energiedispersiven Röntgenspektren (EDX) zur Identifizierung der Atomzusammensetzung des Materials wurden an einem

Rasterelektronenmikroskop vom Typ LEO 1450 VP von Leo Electron Microscopy Ltd., ausgestattet mit einem Detektor von EDAX für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an nicht besputterten Proben durchgeführt.

#### 4.3.5 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

Mikroskopaufnahmen zur optischen Betrachtung der angefertigten Schichten sowie zur Auswertung der Längenverteilung und des Partikelanteils der Silbernanodrahtchargen wurden mit einem Keyence VK-X200/H 3D-Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) der Firma Keyence Corporation durchgeführt. Dabei wird die Probe über eine konfokale Blende (Pinhole) scharf gestellt und in diesem Bereich mit einem fokussierten Laserstrahl punktförmig abgerastert. Ein Verfahren des Objektivs in x-, y-, z-Richtung kann die Lage sowie die Fokusebene verschieben und entsprechend dreidimensionale Strukturen abbilden. Es lassen sich laterale Auflösungen von bis zu 200 nm (in z-Richtung bis zu 5 nm) erreichen. Die Auswertung erfolgte mit der Software „Analysis Application VK-H1XAE (Version 3.2.0.0). Schichten konnten so hinsichtlich Defekten, der Schichtdicke und Rauigkeit (rms-Rauheit  $R_q$ , engl. root-mean-squared roughness) untersucht werden.

##### 4.3.5.1 Schichtdicke und Rauigkeit

Speziell für **dehnbare** und somit **weiche Komposite** wurde diese Messmethode zur Bestimmung der Schichtdicke und Rauigkeit verwendet. Die Schichtdicke und Rauigkeit der **nicht dehnbaren** Kompositschichten wurden mit einem Tencor Alpha Step 200 Profiler der Firma KLA/TENCOR ermittelt. Dabei kann der Höhenunterschied mit einer dünnen Tastnadel durch vertikale Auslenkung detektiert werden. Die Schichtproben wurden an verschiedenen Positionen mit einem Skalpell angeritzt, um die Nadel für die Messung auf einer dieser freien Stelle positionieren zu können. Nach Fahren eines zuvor festgelegten Messweges (400  $\mu\text{m}$ ) konnte die durchschnittliche Schichthöhe oder Oberflächenrauigkeit mit einer vertikalen Auflösung von 5 nm ermittelt werden.



#### 4.3.5.2 Längen-/Partikelauswertung AgNw

Zur Ermittlung der Längenverteilung und des Partikelanteils der einzelnen Silbernanodrahtsynthesen wurden geeignete Mikroskop-Aufnahmen (mindestens 5 Aufnahmen) mit 150-facher Vergrößerung von Proben angefertigt. Mit dem Programm ImageJ konnten die Nanodrähte markiert und mit Hilfe des zuvor festgelegten Maßstabs vermessen werden. Die Statistikfunktion in Origin Labs ermöglichte die Berechnung des Mittelwertes und Durchschnitts.

Die Abschätzung des Partikelanteils erfolgte über ein 2-Bit konvertiertes Bild. Hierbei wurden die Pixel der Silbernanodrähte inklusive der Silberpartikel ( $N_{mP}$ ) mit dem Programm Origin Labs ausgezählt und im Anschluss die der Silberpartikel ( $N_{oP}$ ) herausgefiltert und ebenfalls ausgezählt. Das Verhältnis ergibt dann den Anteil der Silbernanodrähte  $n_{AgNw}$ .

$$n_{AgNw} = \frac{N_{oP}}{N_{mP}} \quad (12)$$

Allerdings beschränkt sich dieses Verfahren jedoch auf die Fläche der Nanodrähte und Partikel und lässt das Volumen außen vor.

#### 4.3.6 UV-Vis-Spektroskopie

Die Transmissionsspektren der Silbernanodrahtschichten wurden an einem UV-3100-Gerät der Firma SHIMADZU durchgeführt. Dazu wurde, vor Messung der Proben, ein unbeschichteter Glasträger (Borofloat-Glas, 5x5 cm) eingespannt und als Referenz festgelegt. Anschließend wurden die Spektren der Proben im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichts über einen Wellenlängenbereich von 250-1700 nm aufgenommen.

#### 4.3.7 Dichte

Als Grundlage für die Kompositzusammensetzung wurde die Dichte der verwendeten flüssigen Hybridpolymer-Chargen bestimmt. Die Durchführung erfolgte bei Raumtemperatur am Dichtemessgerät Densito 30PX der Firma Mettler-Toledo.

#### 4.3.8 Kontaktwinkel

Zur statischen Kontaktwinkelmessung wurde ein Messgerät der Firma KRÜSS GmbH verwendet. Dabei wurde ein Tropfen mit definiertem Volumen an einer Kanülenspitze gebildet, welcher anschließend auf der zu vermessenden Oberfläche abgesetzt wurde. Über einen automatischen Bewegungsablauf mit Mikroliterdosiereinheit des Geräts können so exakt reproduzierbare Tropfen an unterschiedlichen Stellen auf der Probe abgesetzt werden. Der Tropfen löst sich dabei von der Kanüle, sobald er mit der Oberfläche in Berührung kommt. Fotografische Aufnahmen des ruhenden Tropfens vor einer beleuchteten Mattscheibe ermöglichen die Abbildung seiner Kontur durch ein geeignetes Auswerteprogramm zur Berechnung des Kontaktwinkels. Zur Erhöhung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist eine zeitangepasste Messung notwendig, um mögliche Verdunstungseffekt bei sehr kleinem Tropfenvolumen zu reduzieren.

#### 4.3.9 Elektrische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit über den Flächenwiderstand wurden je nach Probengestaltung zwei Methoden gewählt. Zum einen die sogenannte 2-Punkt- und zum anderen die 4-Punkt-Messmethode.

Den Anfang macht die 2-Punkt-Methode. Hierbei wurden die Widerstandsmessungen an Kompositstrukturen mit Hilfe eines Multimetergeräts U1272A der Firma Agilent durchgeführt. Dieses Messgerät ist üblicherweise nichts anderes als ein Strommesser (Amperemeter), welches eine konstante Spannung in die Messung einspeist. Dazu müssen die beiden Elektrodeneinheiten an den jeweiligen Enden der Probe (2-Punkt) aufgesetzt werden, um diese zu kontaktieren. Anschließend kann der Ohm-Wert abgelesen werden.

Die 4-Punkt-Messungen wurden an einem 3458A Multimeter der Firma Hewlett-Packard mit linearer Spitzenanordnung an unendlich ( $>$ Messspitzenabstand  $s = 2,54$  mm) ausgedehnten Kompositsschichten durchgeführt, wobei über die beiden Äußeren Elektroden ein bekannter Strom fließt während die beiden Inneren den Potentialunterschied (die elektrische Spannung zwischen diesen Spitzen) messen. Der Mittelwert von mindestens fünf Messungen an verschiedenen Stellen einer Probe ergab den Widerstand. Dieser mit dem Faktor  $\pi/\ln 2$  multipliziert ergibt den Flächenwiderstand  $R_S$  in  $\Omega_{\square}$ . Durch Einbeziehen der Schichtdicke  $d$  leitet sich die Leitfähigkeit  $\sigma$  aus  $1/(R_S \cdot d)$  ab.

#### 4.3.10 Mechanische Untersuchungen

Die Messungen der mechanischen Eigenschaften wurden bei Raumtemperatur an der Zwick Z100 der Firma Zwick GmbH und Co. KG mit einem Standardkraftaufnehmer von 100 N durchgeführt. In Anlehnung an den Standard DIN 53504 für Elastomere und Kapitel 4.2.5 wurden Proben mit einer Gesamtlänge von 54 mm und einen Querschnitt von  $2 \times 4 \text{ mm}^2$  erstellt. Es handelte sich hierbei um thermisch behandelte, belichtete oder strukturierte 0,2-1 mm dicke Schulterstäbe mit einer Steglänge von 25 mm, die an den Schultern in manuell einstellbare Backenhalterungen eingespannt werden konnten. Die Kenndaten für den Zug-E-Modul und die Bruchdehnung wurde aus den Mittelwerten von mindestens fünf Probenkörpern bestimmt, wobei hauptsächlich die Messwerte von mittig gerissenen Prüfkörper verwendet wurden. Der Zug-E-Modul wurde dabei aus der Steigung der Graphen im aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Diagramm innerhalb des linearen Elastizitätsbereichs definiert (Kap. 3.1.3, Gleichung 7).

#### 4.3.11 WVTR-Messungen zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit

Bei der WVTR-Messung (im Englischen: Water Vapour Transmission Rate) handelt es sich um eine Messmethode zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit in einem Material. Die Messungen erfolgten an dem Gerät PERMATRAN-W (Model 3/61), welches von der Software Permeability System betrieben wird. Pro Durchgang können sechs runde Probenfolien auf dem Probenträger vermessen werden. In Abbildung 4.3.1 wird eine Photographie eines solchen Probenträgers gezeigt.



Abb. 4.3.1: Photographie eines Probenträgers für WVTR-Messungen mit PI-Folie als Referenzsubstrat.

Als Referenz diente eine Polyimid-Folie (PI). Grundsätzlich wird die verdunstete Menge an Wasser pro Flächeneinheit, auf 24 h bezogen, bestimmt. Die Einheit wird als  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  wiedergegeben. Insgesamt wurden 10 Zyklen zur Ermittlung des WVTR-Wertes bei Raumtemperatur gefahren.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse zur Herstellung von leitfähigen, elastischen und photostrukturierbaren Materialkompositen durch Verwendung von Silbernanodrähten (Kap. 5.1) vorgestellt und diskutiert. Zunächst bedurfte es der Synthese von Sol-Gel-Systemen mit ausgewählten Eigenschaften (Kap. 5.2). Das Ziel war zum einen an Elastizität zu gewinnen und zum anderen eine Photostrukturierung durch methacrylat- bzw. epoxyfunktionalisierten Einheiten zu ermöglichen. Des Weiteren sollten durch die Einbringung von, eigens hergestellten und optimierten, Silbernanodrähten Rückschlüsse auf die Stabilität in Form eines Materialkomposits geschlossen werden (Kap. 5.3). Ausgehend von den hergestellten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Suspensionen wurde im nächsten Schritt die Präparation, die opto-elektronischen und mechanischen Eigenschaften untersucht (Kap. 5.4). Mit Hilfe einer anschließenden thermischen Behandlung sollten die Einflüsse auf die Stabilität bei der Schichtherstellung sowie auf die Aktivierung der elektrisch leitenden Eigenschaften optimiert werden. Zuletzt wurden UV-lithographische Strukturierung dünner Kompositschichten durchgeführt und optimiert.

Für die folgende Arbeit wurden mehrere vergleichbare Chargen der Basisharze und der Silbernanodrähte nach Kap. 4.2. hergestellt und für Vorversuche, sowie für die experimentellen Reihen und deren Charakterisierung eingesetzt. Die Basisharze basieren auf einem Grundharzsystem, welches in Kap. 4.2 beschrieben wird. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen werden weitere mögliche Veränderungen im strukturellen Aufbau vorgestellt, die zur Darstellung der Harzsysteme geführt haben. Im Anschluss werden Eigenschaften und Vorteile aller daraus hergestellten Silbernanodrahtkomposite diskutiert und mit bereits bekannten Systemen, aus Silikon und einem polaren Hybridpolymer, zum Vergleich herangezogen<sup>[1, 22, 129]</sup>.

Für das elektrische Verhalten der zu vergleichenden Kompositsysteme spielt besonders die metallische Komponente, in Form von Silbernanodrähten, eine große Rolle. Da die Polymersysteme keine elektrisch leitende Funktion besitzen, sind diese wichtiger Bestandteil der Kompositformulierung. Die Herstellung der verwendeten Silbernanodrähte erfolgte aus praktikablen Gründen vor Ort, sodass unmittelbar Änderungen und Optimierungen bei der Synthese vorgenommen werden konnten. Mit Hilfe dieses Know-hows wurden passende Silbernanodrähte für die Kompositzusammensetzungen generiert, um möglichst gute Eigenschaften der finalen Kompositschichten zu erhalten. Das folgende Kapitel soll einen Einblick in die Herstellung und Verwendung von Silbernanodrähte für die weitere Arbeit verschaffen.

## 5.1 Verwendung von Silbernanodrähten

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit lag in erster Linie in der Synthese von metallischen Silbernanodrähten, die in der Herstellung von dünnen transparenten leitfähigen und elastischen Kompositschichten eingesetzt werden sollten. Dazu wurde eine bereits etablierte Silbernanodrahtsynthese aus der Masterarbeit von M. Klein am Fraunhofer ISC, auf Grundlage des Polyol-Prozesses von Sun *et. al.*<sup>[43-45, 49]</sup>, eingesetzt und aufgearbeitet, da diese nur sehr kurze ( $\sim 4 \mu\text{m}$ ) durchschnittliche und schlecht reproduzierbare Längen lieferten.

Um folglich die Reproduzierbarkeit und durchschnittliche Länge zu steigern, wurde die Synthese unter Einbeziehung verschiedener Parameter optimiert. Dazu wurden erst einmal relevante Faktoren in Betracht gezogen, die eine Verbesserung des Nanodraht-Wachstums initiieren könnten. Die Grundparameter lagen dabei nicht in einer neuen chemischen Zusammensetzung, sondern konzentrierten sich auf externe Indikatoren, wie die Rührgeschwindigkeit, die Reaktionstemperatur/-zeit, das Abkühlverhalten und die Aufarbeitung.

Varierte man zunächst das Abkühlverhalten (langsames/schnelles Abkühlen) sowie den Zeitpunkt der Aufarbeitung (direkt/Tage später) nach beendeter Reaktion, so konnte in beiden Fällen keine Verbesserung bzw. Verschlechterung in der Qualität und Ausbeute der Silbernanodrähte beobachtet werden. Folglich schien das Reaktionsgemisch nach Beenden der Synthese in dieser Hinsicht durchaus unempfindlich zu sein. Eine Änderung von ausgewählten Parametern, wie der Reaktionstemperatur/-zeit oder der Rührgeschwindigkeit, bei der Synthese zeigte dagegen erste Einflüsse. Laut Literatur wurde demnach ein Wachstum der Nanodrähte durch Senkung der Reaktionstemperatur und Steigerung der Reaktionszeit gefördert<sup>[130, 131]</sup>. Die Wahl fiel dabei, nach Anpassung der koppelnden Parameter in einer Testreihe, auf eine 10-stündige Syntheseroute bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich diente weiterhin die oben erwähnte Standardroute nach M. Klein mit zwei Stunden bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  für durchschnittlich kurze Nanodrähte. Es zeigte sich, dass mit Reduzierung der Reaktionstemperatur sowie gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionszeit eine Verbesserung des Nanodraht-Wachstums, um das Dreifache ( $\sim 12 \mu\text{m}$ ) erzielt werden konnte, allerdings bestand auch gelegentlich die Gefahr einer fehlgeschlagenen Synthese. Begründet wird dieses Verhalten von Xue *et al.* durch eine verstärkte Partikelbildung, aus morphologischer Sicht, bei sehr geringen (unter  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bzw. auch sehr hohen Reaktionstemperaturen (über  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[131]</sup>. Entsprechend war es nicht möglich eine stabile Optimierung der Syntheseroute im Bereich der morphologischen Grenzübergänge zu erhalten.

Schließlich brachte jedoch die Reduzierung der Rührgeschwindigkeit den gewünschten Erfolg einer Steigerung der durchschnittlichen Nanodrahtlänge. Die Reduzierung von über 300 rpm auf 100 rpm hatte zur Folge, dass die Reaktionskomponenten für eine erfolgreiche Synthese weiterhin genügend miteinander in Kontakt treten konnten und gleichzeitig eine geringere mechanische Belastung durch

das Rühren zu spüren bekamen. Dadurch wurde den Silbernanodrähten ein schonenderes Wachstum ermöglicht, was reproduzierbare durchschnittliche Nanodrahtlängen von um die 12  $\mu\text{m}$  und Durchmessern von um die 50 nm ermöglichte. Zusätzlich wurden die Stabilität und Reproduzierbarkeit der ausgearbeiteten Synthese durch die Arbeit in einem vollständig lichtgeschützten Labor unterstützt. Für die folgende Arbeit wurden mehrere vergleichbare Chargen der so hergestellten Silbernanodrähte (Kap. 4.2.) eingesetzt.

Ausschlaggebender Punkt für die Steigerung der durchschnittlichen Länge lag im sogenannten Aspektverhältnis (Länge dividiert durch den Durchmesser). Das Wissen, dass zur Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften von Silbernanodraht-Netzwerken ein großes Seitenverhältnis zu kleinem Durchmesser bevorzugt werden<sup>[132]</sup>, motivierte zu der Verwendung von längeren Nanodrähten bei unverändertem Durchmesser. Die Bestimmung von Durchmesser und Durchschnittslänge erfolgte durch optische Aufnahmen, mit Hilfe von REM- sowie LSM-Spektroskopie (Abb. 5.1.1, Kap. 9).

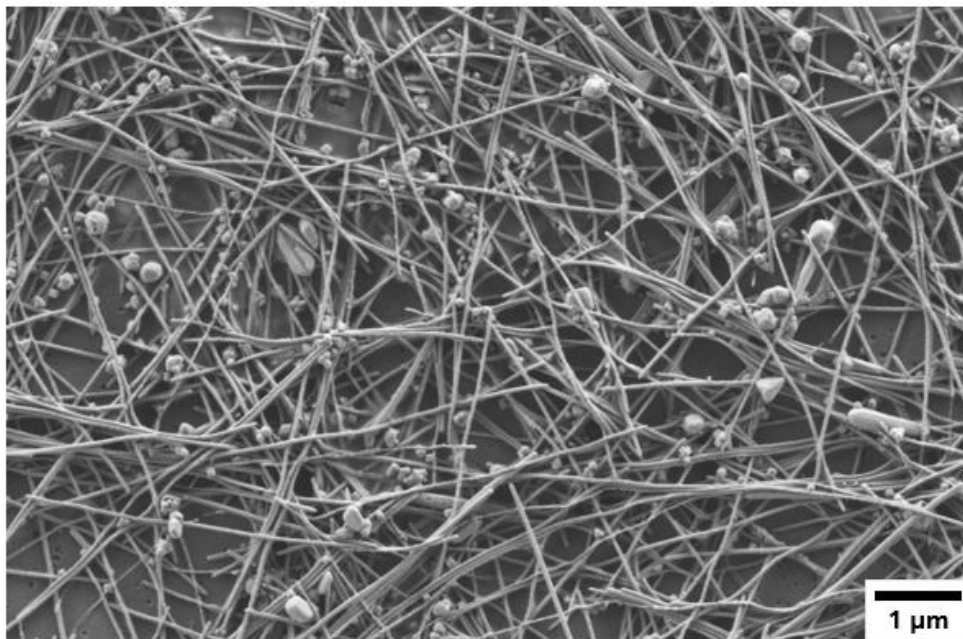


Abb. 5.1.1: REM-Aufnahme einer Silbernanodraht-Charge bei einer Vergrößerung von 7500, einer Spannung von 1,5 kV und einem Arbeitsabstand von 2,5 mm mit SE2-Detektor.

Grundsätzlich gilt für Nanodrahtnetzwerke, je höher das Aspektverhältnis der Nanodrähte, umso förderlicher ist dies für den Erhalt von geringen Widerständen bei hohen Transmissionen<sup>[132]</sup>.

Im Zuge dieser Arbeit wurde mit unterschiedlich langen Silbernanodraht-Chargen gearbeitet, um zudem die Kompatibilität bei der Herstellung von Kompositsystemen zu erfassen (Kap. 5.4). Ergänzend wurden auch weitere Anpassungsmöglichkeiten, aufbauend auf den ausgewählten Harzsystemen in Kapitel 5.2, in Betracht gezogen und diskutiert (Kap. 5.4).



## 5.2 Darstellung des Grundharzsystems

Bisher finden sich in der Literatur überwiegend Silikone als Polymere der Wahl für dehnbare Anwendungen. Sie haben den Vorteil in verschiedensten Variationen für niedrige Preise erhältlich zu sein und besonders gute mechanische Eigenschaften zu erzielen. Komposite mit eingebrachten Silbernanodrähten sind ebenfalls bereits bekannt<sup>[1, 22]</sup>, allerdings können damit weiterhin keine Mikrostrukturen für elektrische Schaltkreise und Elektroden erzielt werden.

In der Masterarbeit von M. Klein am Fraunhofer ISC wurden selbsthergestellte Silbernanodrähte erstmals in Hybridmaterialien wie ORMOCER®e eingebracht und als Kompositschichten verarbeitet. Es wurden ein speziell photochemisch vernetzbares Hybridpolymer auf Wasserbasis gewählt (Kap.3.2), um mögliche Polaritätsunterschiede mit den hergestellten ethanolischen Silbernanodraht-Lösungen zu umgehen und somit stabile Suspensionen zu erhalten. Allerdings handelte es sich hierbei letztendlich um spröde Materialien für kratzfeste Anwendungen, die für den flexiblen und dehnbaren Gebrauch nicht geeignet sind<sup>[127]</sup>.

Zur Darstellung eines Harzsystems als Grundstufe für optische und dehnbare Anwendungen wurden zunächst unterschiedliche Monomer-Bausteine, in Form von Alkoxysilanen, ausgewählt. Aufgrund der vielseitigen Auswahl von organischen Einheiten, bietet die Literatur für die Darstellung von Alkoxysilanen zahlreiche Möglichkeiten<sup>[23, 24]</sup>. Als Ausgangsverbindungen wurden das kommerziell erhältliche Vinyltrimethoxysilan, das Vinylmethyldimethoxysilan sowie das Diphenyldimethoxysilan gewählt. Diese Zusammensetzung sollte, durch die zweifache Verknüpfungsmöglichkeit der beiden letzten Komponenten zum anorganischen Netzwerk, den üblicherweise spröden, verzweigten Hybridpolymeren (ORMOCER®e) die Bildung von teillinearen Ketten ermöglichen und sie somit elastischer gestalten.

Die Elastizität wurde außerdem durch die organischen Einheiten aus Phenyl und Methyl erhöht. Hierbei erwies sich vor allem die Methyleinheit als sterisch anspruchslos und daher besonders förderlich um lange Ketten ausbilden zu können (vgl. Silikone).

Die Phenylgruppen übernehmen darüber hinaus die Funktion die Wärmebeständigkeit zu verbessern und die Wasserdampfdurchlässigkeit zu verringern. Eigenschaften, die in der Elektronik von großem Vorteil sind. Denn Hauptursache für Defekte und die geringe Lebensdauer von elektronischen Geräten ist überwiegend die hohe Empfindlichkeit der aktiven Materialien im Inneren gegenüber Wasserdampf. Ein leichtes Eindringen in die Oberfläche würde somit das Material schnell und langfristig schädigen. Wesentliche Unterschiede konnten durch den Einsatz bzw. das Fehlen von Phenylgruppen, mittels WVTR-Messungen zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit, festgestellt werden. Dazu wurde ein Hybridpolymersystem [A] mit Phenylanteil dem eines Systems [B]

ohne Phenylanteil, durch den Austausch der Einheit mit einer vergleichbaren Methylkomponente, gegenübergestellt.

Abgeleitet von einer Schicht mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  wies System B mit 250  $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  eine fünfmal höhere Wasserdampfdurchlässigkeit auf (Abb. 5.2.1).

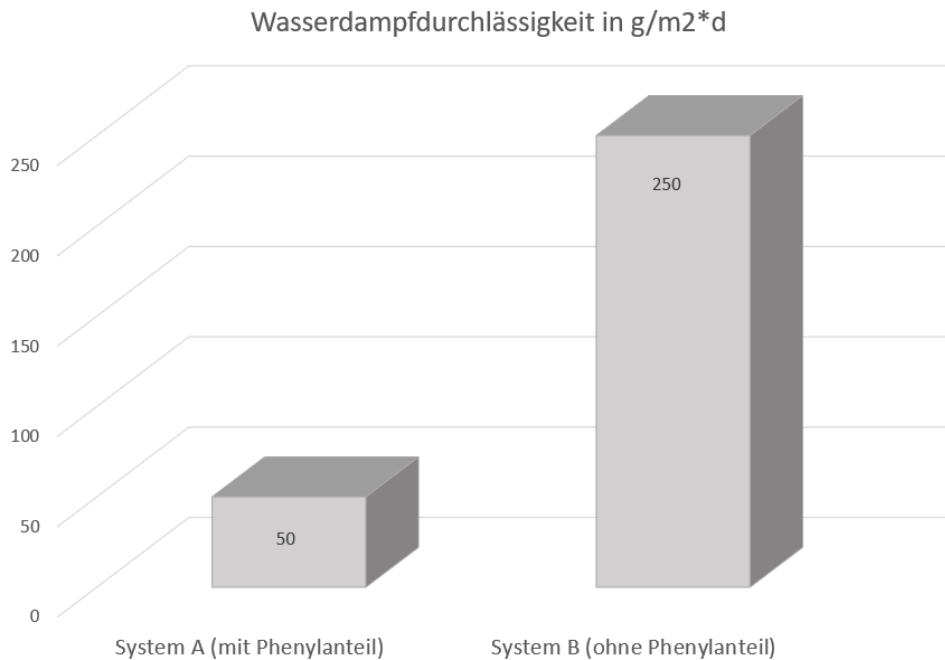


Abb. 5.2.1: Balkendiagramm zur Wasserdampfdurchlässigkeit eines Hybridpolymersystems mit [A] und ohne [B] Phenylanteil. Die Werte wurden ausgehend von einer Schichtdicke von 100  $\mu\text{m}$  abgeleitet.

In beiden Fällen handelt es sich weiterhin um zu hohe Ausgangswerte bezogen auf den gesamten elektronischen Aufbau, daher ist eine Verkapselung mit verbesserten Eigenschaften (bis zu  $1\cdot 10^{-6}$   $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ) in der Anwendung letztendlich äußerst empfehlenswert<sup>[134]</sup>.

Zudem realisiert das aromatische Konstrukt der Phenylgruppen aufgrund seines konjugierten Doppelbindungs-Systems eine zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit durch entsprechende Wechselwirkungen zwischen den Ketten (Effekt des  $\pi$ -stackings)<sup>[135]</sup>. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich die typischen Signale der ortho-, para- und meta-Wasserstoffatome als Multipllett bei einer chemischen Verschiebung von 7,6 – 7,0 ppm. Die Absorptionsbanden der  $=\text{C-H}$ -Valenzschwingung im  $\mu$ -Ramanspektrum liegen in Abb. 5.2.1 regulär bei 3100 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ , die der Ringschwingungen im Bereich von 1600 – 1400  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[136, 138]</sup>.

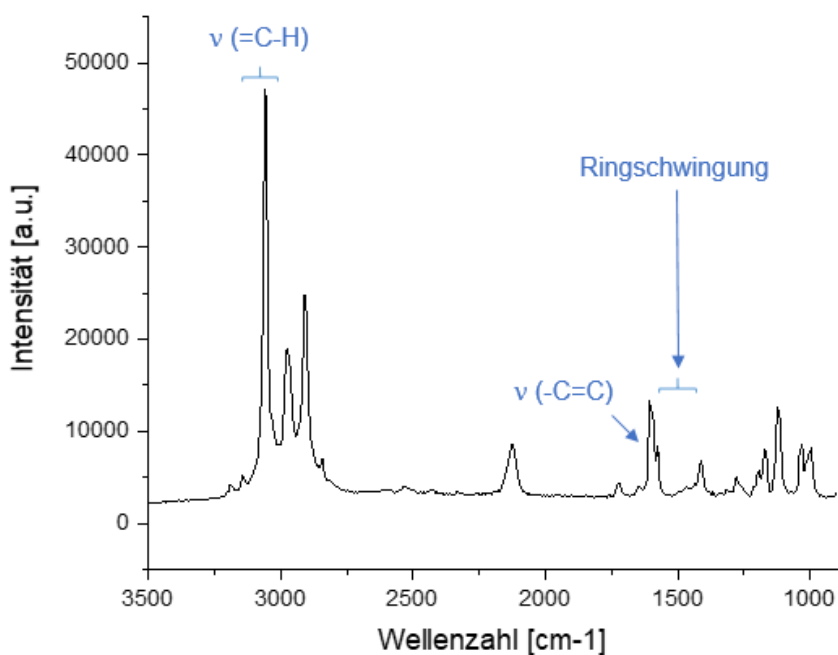


Abb. 5.2.2:  $\mu$ -Ramanspektrum des Grundharzsystems. Die Pfeile geben die Banden der Ringschwingung, der (C=C)-Valenzschwingung ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der (=CH)-Valenzschwingung ( $3100\text{ cm}^{-1}$ ) wieder.

Die organisch vernetzbare Vinylgruppe erwies sich ebenfalls als äußerst hilfreich die Stabilität des Gesamtsystems zu verbessern. Durch eine thermische platinkatalysierte Quervernetzung dieser organischen Gruppe können die anorganischen Si–O-Ketten untereinander gefestigt werden und verhindern so ein aneinander Vorbeigleiten (Abb. 5.2.3).

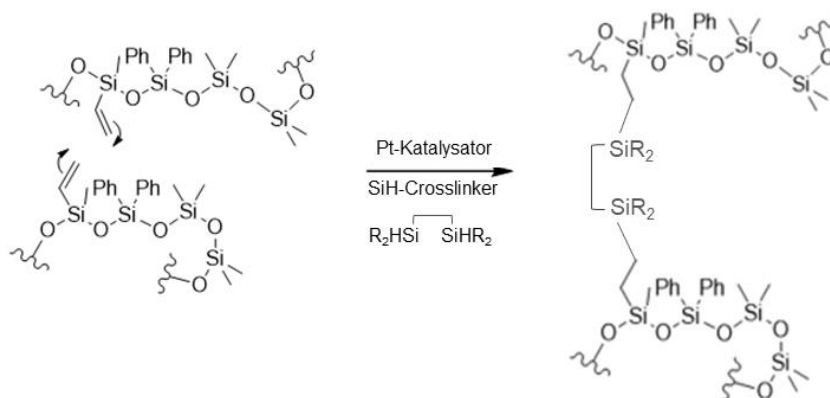


Abb. 5.2.3: Schematische Darstellung einer platinkatalysierten thermischen Quervernetzung der Vineinheiten zur Stabilisierung im Hybridpolymersystem. Die Wellenlinien entsprechen nicht gezeichneter Molekülbereiche.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im Bereich von 6,0 – 5,3 ppm eine chemische Verschiebung von Signalen, die der Vinyleinheit zugeordnet werden können<sup>[137]</sup>. Im  $\mu$ -Ramanspektrum in Abb. 5.2.2 liegt die Absorptionsbande der  $-\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und stimmt sehr gut mit den literaturbekannten Werten überein<sup>[136, 138]</sup>.

Für die folgende Arbeit wurden ein vinyl-funktionalisiertes Silikon sowie das zuvor beschriebene spröde, polare Hybridpolymer aus der Masterarbeit von M. Klein als Referenzsysteme bestimmt und zum Vergleich in den folgenden Kapiteln herangezogen. Ausgehend von dem beschriebenen Grundharzsystem wurden im Zuge dieser Arbeit weiterer darauf aufgebauter Hybridpolymere hergestellt (Kap. 5.2.1, 5.2.2), deren Eigenschaften durch die Verwendung bestimmter organischer Strukturelemente gezielt eingestellt werden konnten. Bei der Wahl der organischen Einheiten handelte es sich üblicherweise um vergleichsweise unpolare Bestandteile, daher soll für eine bessere Unterscheidung zum polaren Hybrid-Referenzsystem die Bezeichnung „unpolares Hybridpolymer“ verwendet werden.

#### 5.2.1 Synthese eines methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymers für dehnbare und photostrukturierbare Anwendungen

Die Synthese eines unpolaren photostrukturierbaren Hybridpolymers erforderte zunächst eine organisch vernetzbare Einheit, die durch UV-Belichtung aktiviert werden kann. Als organisch vernetzbare Einheiten für klassische Harzsysteme werden häufig Vinyl-, Styryl-, (Meth)acryl-, und Epoxygruppen verwendet<sup>[24]</sup>, wobei beide Letztere für photolithographische Anwendungen in Frage kommen. In der vorliegenden Arbeit wurden daher das bestehenden Grundharzsystem aus Kap. 5.2 variiert und Methacrylatgruppen als polymerisierbare Funktion eingesetzt. Diese können durch eine radikalische Polymerisation (Kap. 3.3.1), unter inerten Bedingungen, kovalente Bindungen zwischen zwei benachbarten Methacrylatgruppen ausbilden. Die organisch UV-vernetzende Einheit wurde in Form des Methacryloxypropylmethyldimethoxysilans eingebracht und in den für diese Arbeit synthetisierten Harzsystemen variiert, um so auch höhere Methacrylatgehalte zu realisieren. Dabei spielte die Quervernetzung später eine entscheidende Rolle, sobald es um die Strukturqualität bei der UV-lithographischen Prozessierung geht (Kap. 5.5.2). Die unpolaren Hybridpolymere mit verschiedenen Methacrylatgehalten besitzen für die Unterscheidung die Bezeichnungen M1 (25 mol% MEMO), M2 (35 mol% MEMO) und M3 (45 mol% MEMO).

Die methacrylate-funktionalisierten Hybridpolymere wurden mit Hilfen von spektroskopischen Methoden untersucht, um eine erfolgreiche Einbringung der funktionalisierten Monomereinheit zu

beobachten und Vorkenntnisse bezüglich der Polymerstruktur zu gewinnen. Eine eindeutige strukturelle Charakterisierung war nicht Teil dieser Arbeit. In Tab. 5.2.1 sind die relevanten Banden des unpolaren Hybridpolymers M1 aufgeführt.

Tab. 5.2.1: Spektroskopische Messergebnisse zu dem unpolaren methacrylate-funktionalisierten Hybridpolymere M1.

Spektroskopische Messmethode	Schwingungsbanden	Zuordnung der Schwingungen
<sup>1</sup> H-NMR	5,5 – 6,0 ppm	H <sub>2</sub> C=C(H,R)-Gruppe / MEMO
	4,0 – 4,3 / 1,3 – 1,8 ppm	Propyleinheit / MEMO
μ-Raman	1750 – 1600 cm <sup>-1</sup>	ν (-C=C) / MEMO
	1800 – 1720 cm <sup>-1</sup>	ν (-C=O) / MEMO
<sup>29</sup> Si-NMR	-20 ppm	D-Gruppen (D <sup>1</sup> , D <sup>2</sup> )
	-35 ppm	D <sup>2</sup>
	-45 ppm	T-Gruppen
	M2, M3: zusätzliches Signal bei -13 ppm	D <sup>1</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR zeigt insbesondere die spezifischen Banden der H<sub>2</sub>C=C-Gruppe der Methacrylateinheit bei einer chemischen Verschiebung von 5,5 – 6,0 ppm. Dabei handelt es sich um ein Multipllett, welches aufgrund des Überlapps mit den Signalen der End-Protonen der beiden Vinylkomponenten entsteht. Durch Integration ergaben sich entsprechend vier Protonen. Weiterhin konnten verschiedene Signale im Bereich von 1,3 – 1,8 und 4,0 – 4,3 ppm der Propyleinheit des Methacryloxypropylmethyldimethoxysilans zugeordnet werden.

Die Schwingungsbanden im μ-Ramanspektrum bestätigten ebenfalls die erfolgreiche Aufnahme des methacrylate-funktionalisierten Monomers in das Hybridpolymer. Hierbei konnte ein Signal im μ-Ramanspektrum bei 1640 cm<sup>-1</sup> für die Valenzschwingung der C=C-Bande des Methacrylats nachgewiesen werden (Abb. 5.2.4), welches mit den Werten der Literatur übereinstimmt<sup>[136, 138]</sup>. Das aussagekräftigste Signal jedoch ergab die C=O-Valenzschwingung im Bereich von 1800 – 1720 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5.2.4). Besonders relevant ist dieses Signal zum Nachweis einer gelungenen UV-Vernetzung und wird in Kap. 5.5 herangezogen.

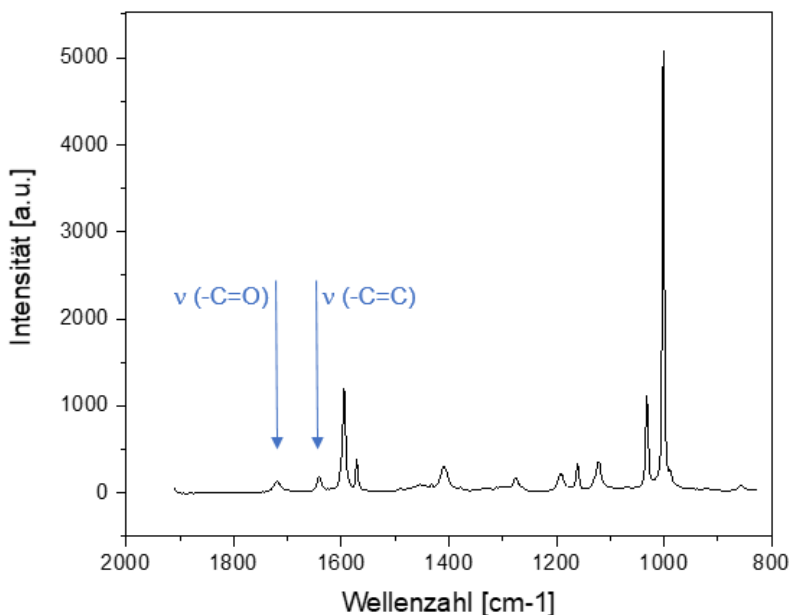


Abb. 5.2.4: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren methacrylate-funktionalisierten Hybridpolymere. Die Pfeile geben die Banden der (C=C)-Valenzschwingung ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der (C=O)-Valenzschwingung ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) wieder.

Die Beschaffenheit des erhaltenen anorganischen  $[\text{Si-O}]_x$ -Rückgrats wurde mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie am synthetisierten methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymer M1 untersucht. Da für die Umsetzung ein Trialkoxysilan und Dialkoxysilane eingesetzt wurden, resultieren daraus die sogenannten D- und T-Gruppen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR. Die Exponentenzahl gibt dabei die Anzahl der benachbarten O-Si-Bindungen am betrachteten Silicium-Atom an. Bei einer vollständigen Kondensation würden ausschließlich  $\text{T}^3$ - und  $\text{D}^2$ -Gruppen erkennbar sein, allerdings können ebenfalls unvollständig hydrolysierte Reste bei den Gruppen identifiziert werden<sup>[139]</sup>. Diese können nicht eindeutig unterschieden werden, da die Verschiebungen sehr nah beieinanderliegen und Rauschsignale die genaue Auswertung erschweren. Wie in Abb. 5.2.5 jedoch dargestellt ist, sind verschiedene Arten von D- und T-Gruppen zu beobachten.

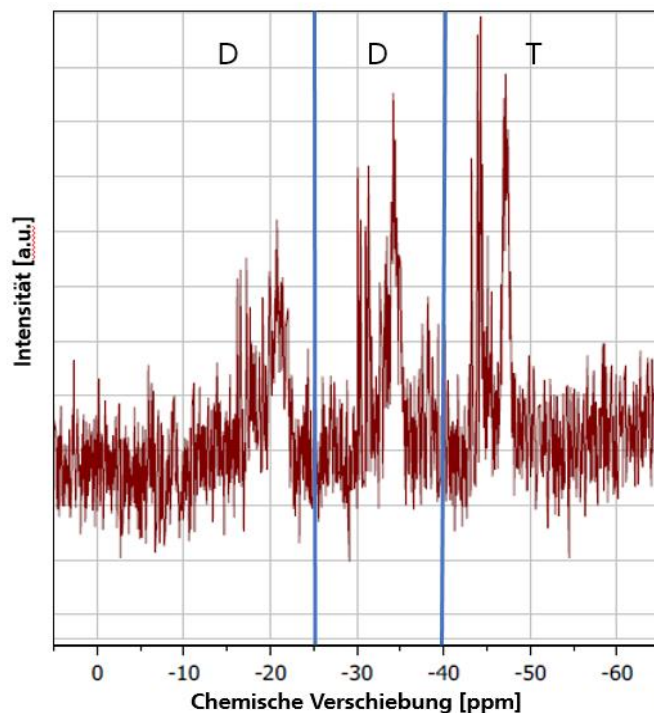


Abb. 5.2.5: Ausschnitt eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des unpolaren methacrylate-funktionalisierten Hybridpolymers M1. Das Spektrum ist unterteilt in die verschiedenen Gruppen, welche unterschiedliche Anzahlen benachbarter Si-Atome umfassen.

Bei einem erhöhten MEMO-Gehalt konnten zusätzlich sehr kleine D1-Signale im Bereich von  $-10,0$  bis  $-13,0$  ppm beobachtet werden (Tab. 5.2.1)<sup>[139]</sup>. Die Existenz dieser Gruppe zeigte, dass die Kondensationsreaktion somit nicht vollständig verlaufen ist und schließt sich damit den vorhandenen Methoxy-Signalen ( $3,5$  ppm) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum an. Im Rahmen der Nachweisgrenze ist demnach nicht nur von einer durchkondensierten Polymerkette auszugehen, sondern auch gerade kürzere teillineare und teilverzweigte Cluster sind denkbar. Weiterhin können auch cyclische Cluster nicht ausgeschlossen werden. Zur genauen strukturellen Aufklärung wären intensive Arbeiten mit Hilfe von geeigneten Messmethoden relevant und interessant, die jedoch nicht Teil dieser Arbeit sind.

Von großem Interesse jedoch war das mechanische Verhalten der hergestellten unpolaren Hybridpolymere für dehnbare Komposit-Anwendungen im Bereich der Elektronik. Zur Untersuchung wurden Zugversuche an einer Zugprüfmaschine durchgeführt, die wichtige Kenndaten zu den E-Moduli und der Rissdehnung liefern sollten. Die Probenherstellung erfolgte dabei, wie in Kap. 4.2.4 beschrieben. Die Ergebnisse wurden ausschließlich mit den mechanischen Daten des kommerziell hergestellten Silikons als Referenzsystem verglichen, da aus dem polaren Hybridpolymer auf Wasserbasis keine mechanisch belastbaren Proben für die Zugversuche hergestellt werden konnten. Wie bereits in Kap. 5.2 erwähnt, handelt es sich hierbei nämlich um ein sprödes Material für kratzfeste Anwendungen, die für den flexiblen und dehnbaren Gebrauch nicht geeignet sind.

Tab. 5.2.2: Mechanische Kenndaten der unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere mit steigendem MEMO-Gehalt sowie die der Referenzsysteme (Silikon, polares Hybridpolymer).

Hybridpolymer	Bruchdehnung [%]	E-Modul [MPa]
M1 (25 mol% MEMO)	45,0 ± 2,1	48,0 ± 4,7
M2 (35 mol% MEMO)	38,3 ± 3,4	62,1 ± 10,6
M3 (45 mol% MEMO)	30,0 ± 2,8	78,0 ± 8,4
<b>Referenzsysteme</b>		
Silikon	170 ± 10,3	0,7 ± 0,05
Polares Hybridpolymer	-	-

Bei den nach dieser Methode ermittelten Kenndaten in Tab. 5.2.2 liegt die Streuung für die E-Moduli der unpolaren Hybridpolymere zwischen 10 und 17 %. Für die Bruchdehnung ergeben sich Streuungen zwischen 5 und 10 %. Das Silikon liefert mit seinen 170 % Bruchdehnung bekanntermaßen hohe Werte und einen entsprechend geringen E-Modul<sup>[140]</sup>. Im Vergleich dazu liegen die unpolaren Hybridpolymere weit darunter, weisen nichtsdestotrotz eine praktikable Dehnbarkeit auf. Weiterhin kann eine Abnahme der Bruchdehnung und eine Zunahme der E-Moduli mit steigendem Methacrylat-Gehalt, auf Kosten der Phenyl-Einheit, beobachtet werden (Tab. 5.2.2). Durch die Zunahme der UV-vernetzenden Komponente bietet sich dem System eine erhöhte Quervernetzung an, die für eine verringerte Kettenbeweglichkeit spricht und somit erwartungsgemäß die Dehnbarkeit des Hybridpolymers heruntersetzt. Der gleichzeitig sinkende Einsatz der Phenyl-Einheit verringert zudem den stabilisierenden Effekt der aromatischen Wechselwirkung, wodurch ebenfalls ein Verlust der Dehnbarkeit zu vermerken ist. Insgesamt konnten jedoch unpolare dehnbare Hybridpolymere erhalten werden, die zudem UV-lithographisch prozessiert werden können.

Aus diesen Gründen sollten sich die so hergestellten methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere gut dazu eignen, dehnbare Silberrnanodraht-Kompositschichten herzustellen und anhand dieser die optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Weiterhin sollten die Systeme für UV-lithographische Anwendungen anwendbar gemacht und optimiert werden.

Die Herstellung der Hybridpolymere erfolgte dabei analog zu der in Kap. 4.2.2 beschriebenen Synthesevorschrift.



### 5.2.2 Synthese eines epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers für dehnbare und photostrukturierbare Anwendungen

Die Synthese eines epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers wurde als weiteres Harzsystem für photostrukturierbare Zwecke gewählt. Dazu wurde eine Monomereinheit in Form des 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethylmethyldimethoxysilans in das Grundharzsystem eingebracht und in der Zusammensetzung variiert. Zielführend sollte dabei die bevorzugte und vereinfachte Prozessanwendung unter Normalbedingung sein (Kap. 5.5.2). Das bedeutet, dass kovalente Bindungen zwischen zwei Epoxygruppen aufgrund einer ionischen Polymerisation unabhängig von äußeren Einflüssen (Sauerstoffinhibierung, Kap. 3.3.1/Kap. 5.5) ausgebildet werden können und somit bei der UV-lithographischen Prozessierung keine schützende inerte Atmosphäre benötigt wird.

Die Zusammensetzung des unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymeres E1 (25 mol% Epoxy) wurde zudem im Laufe der Arbeit angepasst, in dem zusätzlich eine weitere Komponente zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften verwendet wurde. Dabei handelt es sich um das Dimethyldimethoxysilan, welches dem Gesamtaufbau einen silikonartigeren Charakter geben soll. In Tab. 5.2.3 sind die mechanischen Kenndaten der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere aufgeführt. Die Probenherstellung erfolgte nach Kap. 4.2.4. analog zu den methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymeren wurde im Anschluss mit den mechanischen Daten des kommerziell hergestellten Silikons als Referenzsystem verglichen. Für die Unterscheidung der neuen Zusammensetzungen wurden die Bezeichnungen E2 (25 mol% Epoxy + DMDMS) und E3 (35 mol% Epoxy + DMDMS) eingesetzt, wobei Letzteres eine Erhöhung des Epoxygehalts beinhaltet.

Tab. 5.2.3: Mechanische Kenndaten der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere mit variabler Epoxy-Zusammensetzung sowie die des Referenzsystems aus Silikon.

Hybridpolymer	Bruchdehnung [%]	E-Modul [MPa]
E1 (25 mol% Epoxy)	30,0 ± 7,9	74,0 ± 27,6
E2 (25 mol% Epoxy + DMDMS)	60,0 ± 3,4	7,2 ± 3,0
E3 (35 mol% Epoxy + DMDMS)	10,0 ± 2,2	108 ± 17,4
<b>Referenzsysteme</b>		
Silikon	170 ± 10,3	0,7 ± 0,05

Die ermittelten Kenndaten für die Variante E1 in Tab. 5.2.3 weist eine praktikable Bruchdehnung in Höhe von 30 % auf. Der E-Modul zeigt, zu dem vergleichbaren unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymer, einen erhöhten Wert mit einer Streuung von 37 % auf. Dies lässt auf eine Verstärkung des Systems und eine bessere Quervernetzung durch den Einsatz der Epoxy-Komponente als UV-vernetzende Einheit schließen. Gründe dafür können zum einen die allgemein

bekannte erhöhte Reaktivität des Epoxy-Rings, aufgrund des gespannten Dreirings und die damit erleichterte Spaltung durch ionische Initiatoren während des photochemischen Prozesses, sein<sup>[141]</sup>. Zum anderen kann aber auch durch die, bereits erwähnte, ausbleibende Sauerstoffinhibierung bei der UV-Belichtung eine effizientere Quervernetzung begünstigt werden.

Da die Dehnbarkeit der bisherigen Hybridpolymere weit unter dem kommerziellen Silikon liegen, wurde im Verlauf der Arbeit die Zusammensetzung von E1 durch den zusätzlichen Einsatz von Dimethyldimethoxysilan (DMDMS) verändert bzw. ergänzt. Diese Baueinheit verdankt ihre Bekanntheit dem, daraus hergestellten, vielfältig verwendeten Polydimethylsiloxan, ein Polymer der Klasse der Silikone. Es handelt sich hierbei um lineare Polymere, welche nach einer Vernetzung elastomere Eigenschaften aufweisen<sup>[143]</sup>. Diese Eigenschaft wurde durch den Einbau der Monomer-Komponente zu Nutze gemacht, um das Gesamtsystem zu strecken und dadurch dehnbarer zu machen. Der sofortige Effekt zeigte sich in dem mechanischen Verhalten des unpolaren Hybridpolymers E2 (Tab. 5.2.3). Die Bruchdehnung weist dabei mit 60 % einen doppelt so hohen Kennwert auf bei gleichbleibendem Epoxy-Gehalt, verglichen mit der Zusammensetzung E1. Die Abnahme des E-Moduls in Tab. 5.2.3 bestätigt ebenfalls eine Lockerung des Hybridpolymers, trotz hoher Streuung von etwa 42 %. Da es für die Messung der Kenndaten nötig war die Querschnittsfläche an der Bruchstelle exakt zu bestimmen, sollten die nach Kap. 4.2.4 hergestellten Prüfkörper während der Messung möglichst in der Mitte des Stegs reißen. Bei den Untersuchungen der dehnbaren Hybridpolymeren riss jedoch ein Teil am Übergang von der Verdickung zum Steg, was dazu führte, dass die Querschnittsfläche an dieser Stelle nicht exakt ermittelbar war. Daraus können hohe Streuungen für den E-Modul folgen.

Die Erhöhung der UV-vernetzenden Komponente in E3 sollte dem System weiterhin eine verstärkte Quervernetzung bei der UV-Belichtung ermöglichen. Dies sorgte in diesem Fall jedoch für eine stark verringerte Kettenbeweglichkeit und folglich für eine außerordentliche Abnahme der Dehnbarkeit, trotz Zwischenbausteine zur Lockerung des Systems in Form des Dimethyldimethoxysilans. Der hohe Wert für den E-Modul liegt mit 108 MPa bereits im Bereich von Verbundkeramiken<sup>[146]</sup>.

Mit Hilfe von spektroskopischen Messmethoden konnten auch im Falle des unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers Vorkenntnisse bezüglich der Polymerstruktur gewonnen sowie eine Einbringung der funktionalisierten Monomereinheit bestätigt werden. In Tab. 5.2.4 sind die relevanten Banden des unpolaren Hybridpolymers E2 aufgeführt.

Tab. 5.2.4: Spektroskopische Messergebnisse zu dem unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere E2.

Spektroskopische Messmethode	Schwingungsbanden	Zuordnung der Schwingungen
<sup>1</sup> H-NMR	0,5 – 2,0 ppm	Aliphatische Signale / Epoxy
	2,8 – 3,1 ppm	Epoxy-Ring
	0 – 0,25 ppm	Methyleinheiten / DMDMS
$\mu$ -Raman	1275 cm <sup>-1</sup>	-C-O-C-Valenzschwingung / Epoxy
<sup>29</sup> Si-NMR	0 bis –2 ppm	D-Gruppen (D <sup>0</sup> , D <sup>1</sup> )
	–10 ppm	D <sup>1</sup>
	–20 bis –40 ppm	D-Gruppen (D <sup>1</sup> , D <sup>2</sup> )
	–45 ppm	T-Gruppen

Die spezifischen Banden für die Epoxy-Einheit können im <sup>1</sup>H-NMR bei einer chemischen Verschiebung von 0,5 – 2,0 ppm und 2,8 – 3,1 ppm beobachtet werden. Dabei handelt es sich im ersten Fall um die zugehörigen aliphatischen Protonen, die in Form von überlagerten Multipletts zu erkennen sind. Im zweiten Fall sind die beiden Protonen des Epoxy-Rings detektiert und durch Integration zugeordnet. Die Werte stimmen mit denen der Literatur überein<sup>[137]</sup>. Weitere Signale im Bereich von 0 – 0,25 ppm konnten den Methyleinheiten der Monomer-Komponente Dimethyldimethoxysilan zugewiesen werden.

$\mu$ -Raman-Aufnahmen der hergestellten unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere konnten einen weiteren Nachweis der gelungenen Aufnahme des Epoxy-Monomers untermauern. Zu erkennen ist dies anhand des Signals bei 1275 cm<sup>-1</sup> für die Valenzschwingung der C–O–C-Bande (Abb. 5.2.6), welches mit den Werten der Literatur übereinstimmt<sup>[136, 138]</sup>. Anhand dieser Bande ist es möglich eine gelungene UV-Vernetzung für UV-lithographische Prozesse nachzuweisen.

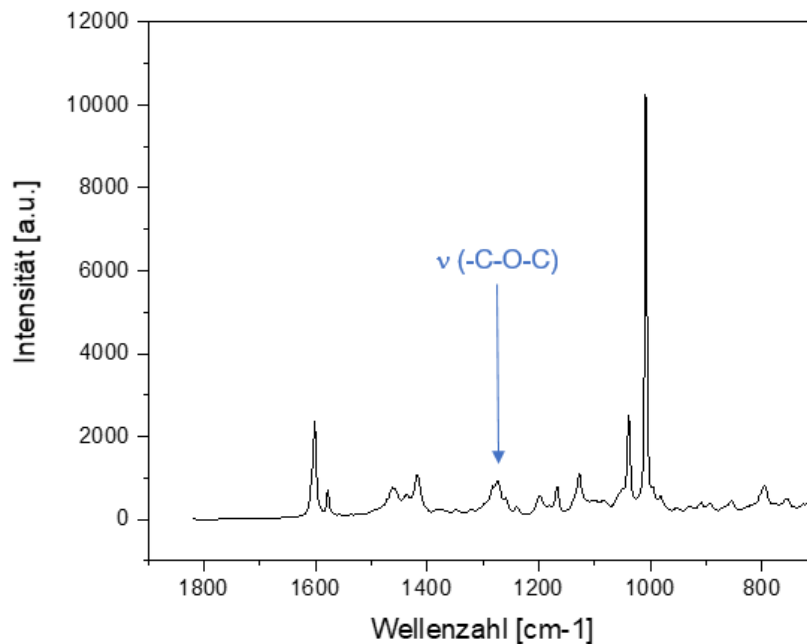


Abb. 5.2.6: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere. Der Pfeil gibt die Bande der (C-O-C)-Valenzschwingung ( $1275\text{ cm}^{-1}$ ) wieder.

In Abb. 5.2.7 zeigt ein Ausschnitt aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des synthetisierten epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers E2 die resultierenden D- und T-Gruppen, entstanden durch die Umsetzung von Trialkoxy- und Dialkoxysilanen.

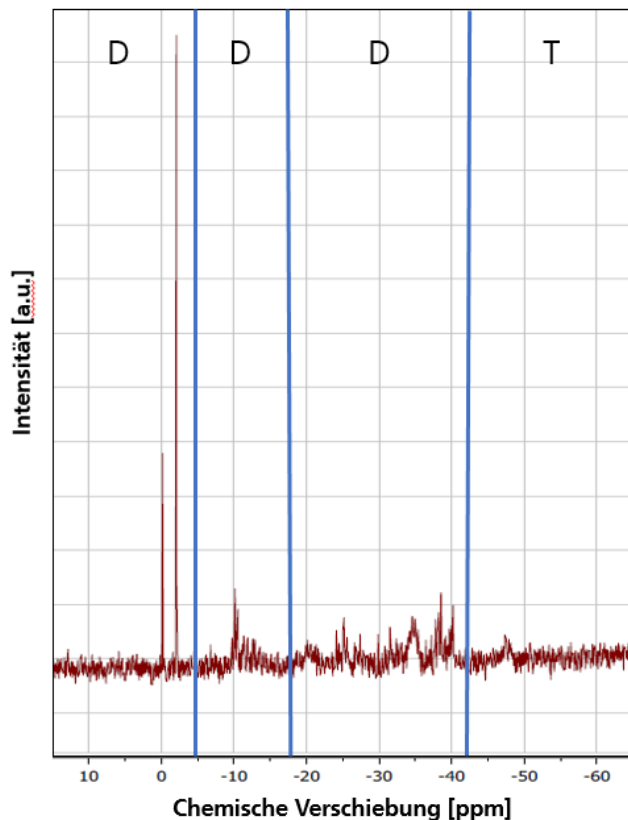


Abb. 5.2.7: Ausschnitt eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers E2. Das Spektrum ist unterteilt in die verschiedenen Gruppen, welche unterschiedliche Anzahlen benachbarter Si-Atome umfassen.

Auch hier würden, wie bei dem unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymer aus Kap. 5.2.1, bei einer vollständigen Kondensation ausschließlich  $\text{T}^3$ - und  $\text{D}^2$ -Gruppen erkennbar sein, allerdings lassen sich bereits die D-Gruppen in verschiedene Bereiche unterteilen. Somit ist von nicht-vollständig hydrolysierten Resten im Hybridpolymer auszugehen. Diese können gleichermaßen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch das Signal der Methoxy-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 3,5 ppm bestätigt werden und stimmen mit der Literatur überein<sup>[137]</sup>. Die Anzahl der benachbarten O–Si-Bindungen der D-Gruppen lassen sich nur grob anhand der verrauschten Signale ermitteln. Es sind Bestandteile von ungebundenen bis vollständig gebundenen Bausteinen ( $\text{D}^0 - \text{D}^2$ ) zu erkennen. Die T-Gruppen machen sich ab einer chemischen Verschiebung von  $-45$  ppm bemerkbar<sup>[139]</sup>. Bei der Beschaffenheit des erhaltenen anorganischen  $[\text{Si-O}]_x$ -Rückgrats ist somit, im Rahmen der Nachweisgrenze, von teilkondensierten sowie auch möglichen cyclischen Clustern auszugehen. Von einer exakten Strukturaufklärung wurde auch hier abgesehen.

Die Herstellung der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere erfolgte dabei analog zu der in Kap. 4.2.2 beschriebenen Synthesevorschrift und wurden vorrangig für UV-lithographische Zwecke von elektrisch leitfähigen Silbernanodraht-Kompositstrukturen eingesetzt und optimiert (Kap. 5.5). Zur gezielten Einstellung bestimmter Materialeigenschaften sind auch weitere Kombinationen bei der Hybridpolymer-Zusammensetzung denkbar.

In den folgenden Kapiteln soll nun auf den Einsatz von unpolaren Hybridpolymeren für Silbernanodraht-Hybrid-Kompositschichten sowie auf die daraus resultierenden Eigenschaften und Vorteile eingegangen werden.

### 5.3 Herstellung eines Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits

Bei den hergestellten unpolaren organisch-anorganischen Hybridpolymeren handelt es sich um nichtleitende Materialien, deren elektrische Eigenschaften jedoch durch den Einsatz von leitenden Silbernanodrähten in Form eines Komposits eingebracht werden können. Dabei ist ein homogenes Netzwerk von optimal verteilten Silbernanodrähten in den gewählten Systemen erwünscht. Kommt es allerdings bereits bei der Kompositherstellung zu Agglomeratbildung, wird das Netzwerk erheblich gestört, was dazu führt, dass sämtliche agglomerierten Nanodrähte nicht mehr zur Netzwerkbildung zur Verfügung stehen. Somit führt erst ein größerer Volumenanteil an Silber zur Perkolation und folglich zu leitfähigen Schichten, allerdings bringt dies wiederum einen höheren Materialverbrauch und entsprechend schlechte optische Eigenschaften mit sich.

In der Masterarbeit von M. Klein wurden, zur Untersuchung des Suspensionsverhalten, Versuche mit Silbernanodrähten in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Dies hatte bereits einen starken Einfluss darauf, ob sich die Nanodrähte vorzugsweise gut verteilen oder Agglomerate ausbilden.

Die optische Betrachtung mit Hilfe von LSM-Aufnahmen konnte dabei eine Einschätzung zu einer möglichen Agglomeration der Silbernanodrähte geben, bezüglich der Wechselwirkung mit den verwendeten Lösungsmitteln. Es zeigten sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der Polarität. So war keine Agglomeration der suspendierten Silbernanodrähte in Ethanol zu beobachten, wohingegen die Nanodrähte in einem weniger polaren Lösungsmittel, wie Ethylacetat so stark koagulierten, sodass keine scharfen aussagekräftigen Bildaufnahmen gemacht werden konnten. Im makroskopischen Maßstab zeigte sich dieser Effekt bereits nach wenigen Stunden durch ein starkes Zusammenlagern und Absetzen der Nanodrähte am Gefäßboden. In Ethanol war die Suspension weit über 24 Stunden stabil. Es wurde davon ausgegangen, dass die mit PVP hergestellten Silbernanodrähte einen polaren Charakter aufweisen. Die Wahl der Matrix erfolgte daher auch hin zu polaren Hybridpolymeren, aufgrund ihrer guten Verdünnbarkeit mit Wasser oder Ethanol (Kap.5.2)<sup>[129]</sup>.

Da für die ausgewählten organisch-anorganischen Hybridpolymere ein kritischer Einfluss hinsichtlich der Dispergierbarkeit von Silbernanodrähten erwartet wurde, wurden Kontaktwinkelmessungen mit Wasser an angefertigten Schichten durchgeführt. Durch Messung des Kontaktwinkels von einer Testflüssigkeit mit ausgewählter Polarität kann die Oberflächenenergie des Festkörpers unter Berücksichtigung seiner polaren und dispersen Anteile, bestimmt werden (Kap.4.3.8). Wasser hat mit 72 mN/m nach Quecksilber ( $\gamma_{\text{Hg}} = 484 \text{ mN/m}$ ) die höchste Oberflächenspannung aller Flüssigkeiten<sup>[145]</sup>. Dies gewährleistet gut zu vermessende Tropfenkonturen. So konnte das genauere Verhalten der Systeme in Bezug auf die Polarität nachvollzogen werden. In Abbildung 5.3.1 sind die Bildaufnahmen der beiden Referenzsysteme a) Silikon und c) polares Hybridpolymer gezeigt sowie eine Aufnahme zu den hergestellten unpolaren Hybridpolymeren (b).

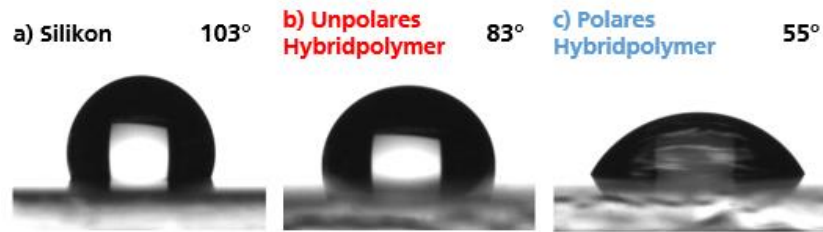


Abb. 5.3.1: Bildaufnahmen von Wassertropfen auf einem Silikonfilm (a), einem unpolaren Hybridpolymer (b) und einem polaren Hybridpolymer (c) mit gemessenen Kontaktwinkeln.

Zu beobachten ist, dass beide organisch-anorganische Hybridpolymerzusammensetzungen geringere Kontaktwinkel zu Wasser zeigen als das Standard-Silikon. Bei den Grenzfällen vollständiger und verschwindender Benetzung spreitet der Tropfen entweder auf der Oberfläche gänzlich oder er sitzt auf ihr in beinahe perfekter Kugelgestalt. Mit einem Kontaktwinkel von  $55^\circ$  zeigt das, auf Wasser basierende, Referenz-Hybridpolymer einen typischen hydrophilen Charakter. Bei den, für diese Arbeit, hergestellten Hybridpolymersystemen handelte es um vergleichsweise unpolare Zusammensetzungen aus organischen Bestandteilen bei der Wahl der Alkoxysilanen. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Kontaktmessungen wieder, denn diese reagieren empfindlich auf die chemische Struktur der Systeme. Mit  $83^\circ$  befinden sich die unpolaren Hybridpolymere im Bereich von teilbenetzbaren Materialien und weisen somit bereits einen hydrophoben Charakter auf<sup>[147]</sup>. Das kommerzielle Silikon liefert mit  $103^\circ$  erwartungsgemäß die geringste Benetzbarkeit, da nur sehr wenig Wechselwirkung mit dem Wassertropfen einhergeht. Es zeigt einen superhydrophoben Charakter<sup>[147]</sup>. Die Korrelation mit polaren und unpolaren Funktionen in den Polymerketten ist dabei offensichtlich. Aufgrund der Synthesebedingungen der Silbernanodrähte wurden hochpolare PVP-Liganden verwendet (Kap. 3.1.1, Kap. 4.2.1), die eine Art Wachstumsvorlage für Metallnanodrähte bilden und koordinativ binden. Liganden mit aromatischem Rückgrat bilden diese, aus kinetischen Gründen, eher aus, als aliphatische Liganden<sup>[148]</sup>. Daher ist zu erwarten, dass die beiden organisch-anorganischen Hybridpolymere vermutlich eine bessere Kompatibilität mit den Silbernanodrähten nach vollständiger Untersuchung vorweisen können, als hoch unpolare Silikone. Insofern können hier ebenfalls Einflüsse auf die Agglomeratbildung zu beobachten sein.

Im Folgenden werden Möglichkeiten erläutert, um zu homogenen Kompositen gelangen zu können. Dabei wurden zwei Ansätze in Betracht gezogen:

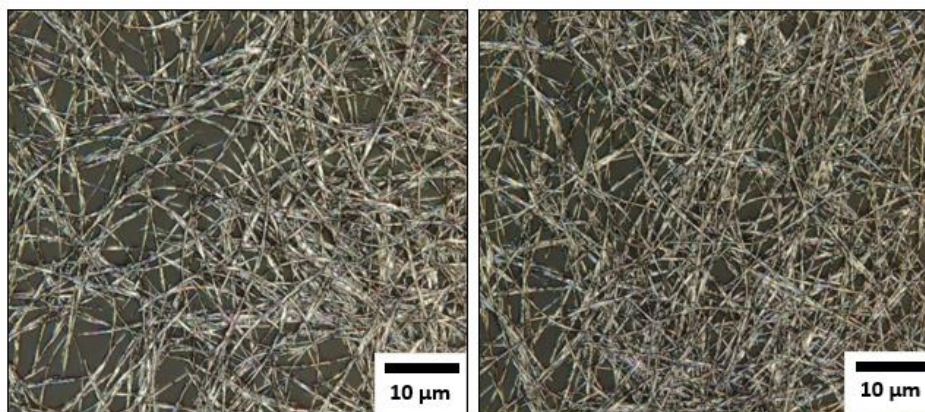
- 1) Modifizierung der Silbernanodrähte durch Ligandenaustausch
- 2) Überbrückung von Polaritätsunterschiede durch Einsatz eines Lösungsmittelgemischs



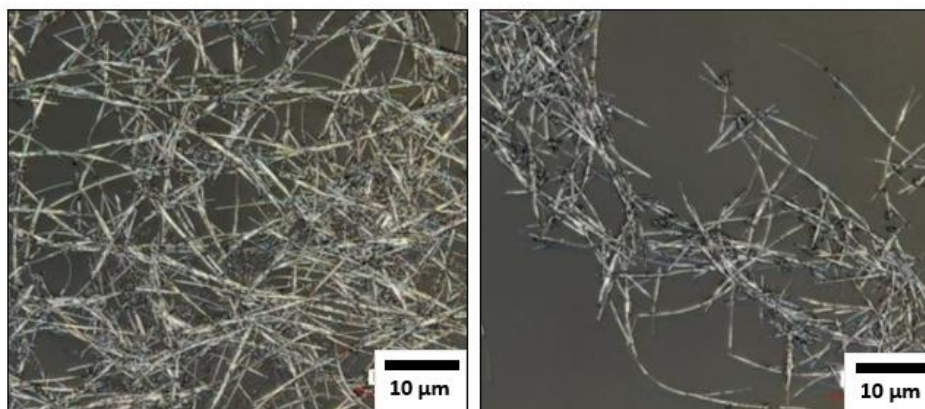
Die Modifizierung der hergestellten Silbernanodrähte durch Bildung einer selbstorganisierten Monoschicht (im Englischen: Self-Assembled Monolayer, SAM) ist eine der vielversprechendsten Nanotechnologien im Bereich des Ligandenaustausches an oberflächenaktiven Materialien. Geeignete Substanzen sind dabei beispielsweise Alkanthiole, Alkyltrichlorsilane und Fettsäuren. Diese bilden auf Metallen sowie auf Graphit und Silicium einfache Monoschichten mit einer hohen inneren Ordnung<sup>[149]</sup>. Besonders Thiol-Liganden gelten als stark bindende Gruppe im Hinblick auf die Oberfläche von Elementen der Kupfergruppe, insbesondere auch Silber<sup>[149, 150]</sup>. Die hohe Affinität der Thiolgruppe führt dazu, dass sich die Thiole spontan in einer hochgeordneten Schicht ablagern, wenn ein entsprechendes Metall einer Thiol-Lösung exponiert wird.

Für die folgenden Ergebnisse wurden die Silbernanodrähte mit ausgewählten Thiolen unter milden Bedingungen behandelt. Es wurden primär ein kurzkettiges und langkettiges unpolares Alkanthiol, in Form von 1-Propanthiol und 1-Decanthiol, für den Austausch der PVP-Liganden an der Silbernanodrahtoberfläche gewählt. Ein erster optischer Eindruck nach beendeter Austauschreaktion konnte durch Suspensionsversuche in einem polaren sowie in einem weniger polaren Lösungsmittel gewonnen werden. So war in beiden Fällen keine Agglomeration der suspendierten modifizierten Silbernanodrähte in Ethylacetat zu beobachten, wohingegen besonders die langkettig-modifizierten Nanodrähte in einem polaren Lösungsmittel, wie Ethanol so stark koagulierten, sodass sie sich schnell am Gefäßboden absetzten.

Die Verteilung der modifizierten Nanodrähte in den verschiedenen Lösungsmitteln wurde mit Hilfe von LSM-Aufnahmen genauer untersucht (Abb. 5.3.2). Anschließend folgte eine erste Einschätzung der eingearbeiteten modifizierten Silbernanodrähte in ein unpolares Hybridpolymersystem.



a) Modifizierte Silbernanodrähte mit 1-Propanthiol in EtAc (li) und EtOH (re).



b) Modifizierte Silbernanodrähte mit 1-Decanthiol in EtAc (li) und EtOH (re).

Abb. 5.3.2: LSM-Aufnahmen von modifizierten Silbernanodrähten mit 1-Propanthiol (a) und mit 1-Decanthiol (b) suspendiert in Ethylacetat (links) und Ethanol (rechts). Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung.

Die LSM-Aufnahmen in Abbildung 5.3.2 zeigen im Fall der kurzkettig-modifizierten Silbernanodrähte mit 1-Propanthiol (a), sowohl in Ethylacetat als auch in Ethanol, eine durchaus homogene Verteilung und Netzwerkausbildung. Der Effekt des unpolaren Alkyl-Restes scheint hier noch relativ gering zu sein. Im Gegensatz dazu ist ein deutlicher Unterschied der Polarität bei der Verwendung von modifizierten Nanodrähte mit dem langkettigen 1-Decanthiol (b) zu beobachten. Dabei fällt besonders die inhomogene Verteilung und starke Zusammenlagerung in polarem Ethanol auf, was den zuvor beschriebenen ersten Eindruck bestätigt. Insgesamt spricht dies für eine gelungene Umkehr der Polarität der Silbernanodrahtoberfläche durch den langen Alkyl-Rest des eingesetzten Thiol-Liganden und weist daher in Ethylacetat eine homogene Verteilung und stabile Suspension auf.

Eine anschließende Versuchsreihe in den unpolaren Hybridpolymeren ergab jedoch eine schnelle Sedimentation der Silbernanodrähte und Inkompatibilität, trotz vorangegangener Modifizierung, und wurde im Zuge der Arbeit nicht weiterverfolgt. Für eine genaue Betrachtung der Experimente wären jedoch weiterhin spektroskopische Untersuchungen denkbar.

Ein weiterer Ansatz zur Überbrückung von Polaritätsunterschiede war der Einsatz eines Lösungsmittelgemischs und erwies sich als durchaus wirkungsvoll. Dazu wurde vorerst das Löslichkeitsverhalten des unpolaren Hybridpolymer- sowie des Silikon-Systems auf verschiedene Lösungsmittel getestet. Für beide Systeme kam das wenig polare Ethylacetat in Frage. Die verwendeten organisch-anorganischen Hybridpolymere und das Silikon wurden jeweils in einem hohen Lösungsmittelanteil von Ethylacetat gelöst und mit den suspendierten Silbernanodrähten zu einem Komposit formuliert (Kap. 4.2.4). Dabei war besonders interessant welche Einflüsse die Polarität der mit den Drähten wechselwirkenden funktionellen Gruppen und der in die Systeme eingebrachte, unpolare Lösungsmittelanteil auf die Agglomeratbildung hat. Für das Drahtnetzwerk ist es von großem Vorteil, wenn sich beide Bestandteile gut vereinen und sich offensichtliche Polaritätsunterschiede vermeiden bzw. reduzieren lassen. Eine erste Betrachtung der so hergestellten Suspensionen ließ keine Agglomeration in Form von Sedimentierung sowohl für die Hybridpolymer-Komposite, als auch für das Silikon-Komposit beobachten. Unterschiede kamen erst durch die Einarbeitung von Silbernanodraht-Chargen verschiedener durchschnittlicher Länge zustande. Dabei handelte es sich um durchschnittliche Nanodrahtlängen von 7, 12 und 140  $\mu\text{m}$ , die zur Formulierung verwendet wurden. Eine genaue optische Untersuchung fand an angefertigten Schichten statt und wird in Kap. 5.4 genauer betrachtet.

## 5.4 Herstellung einer Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht

Neben einer homogenen Suspension spielt auch die Schichtherstellung bei der Verteilung der Nanodrähte eine große Rolle und soll in diesem Kapitel behandelt werden. Dabei sind eine Vielzahl von unterschiedlichsten Herstellungsmethoden denkbar. Dazu zählen beispielsweise die Tauchbeschichtung, das Rakeln, die Gusstechnik sowie die Sprüh- und Schleuderbeschichtung. Beide Letztere zählen zu den vielversprechendsten laut Literatur<sup>[15, 151]</sup>. Besonders die Schleudermethode wurde in der Masterarbeit von M. Klein ausführlich erprobt und optimiert. Durch das feine Einstellen der Parameter, wie Rotationsgeschwindigkeiten, Beschleunigungen und Schleuderzeiten bot sich hier die Option der Herstellung von gleichbleibenden, qualitativ hochwertigen Schichten. Das Auftragen einer Schleuderkurve mit ausgewählten Rotationsgeschwindigkeiten, wie in Abbildung 5.4.1 für das unpolare Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposit, ermöglichte die Einstellung definierter Schichtdicken.

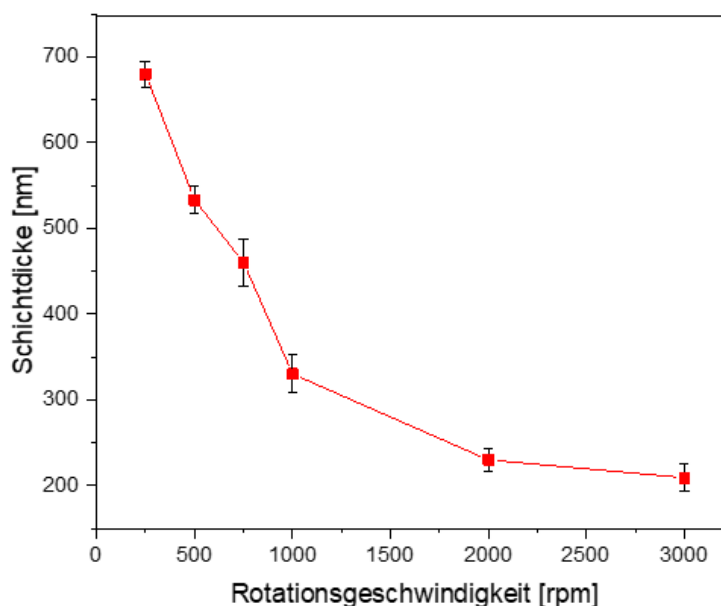


Abb. 5.4.1: Schleuderkurve eines unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits. Die Schichtdicke ist dabei zur Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen. Die Fehlerbalken sind schwarz markiert.

Dabei ist eine erwartete Abnahme der Schichtdicke mit steigender Rotationsgeschwindigkeit gut zu erkennen. Für weitere Versuche fiel die Parameterwahl der Rotationsgeschwindigkeit auf 2000 rpm, da hier besonders dünne Schichten im Bereich von 250 nm gut reproduziert und speziell für optische Prozesse (Kap. 5.4.3) angewendet werden können. Aus der Masterarbeit von M. Klein ging weiterhin heraus, dass gerade auch dünne Schichten bei unverändertem Silbernanodraht-Anteil bessere

elektrisch leitende Eigenschaften, aufgrund der eher zweidimensionalen Geometrie und dem dadurch engeren Kontakt der Nanodrähte in der Kompositschicht, aufwiesen als bei größeren Dicken<sup>[129]</sup>.

Weiterhin kann bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten das enthaltene Lösungsmittelgemisch, aus Ethanol und dem etwas niedrigsiedenden Ethylacetat, größtmöglich abgetragen werden und so die Entstehung von möglichen Tröpfchen-Ansammlungen und eine daraus folgende Phasenseparation, die die Agglomeration der Silbernanodrähte fördern, vermeiden. Erwähnenswert bei der Schleudertechnik ist allerdings eine rotationsbedingte anisotrope Verteilung der Nanodrähte im Randbereich, wie in Abbildung 5.4.1 für das unpolare Hybridpolymer zu erkennen ist.

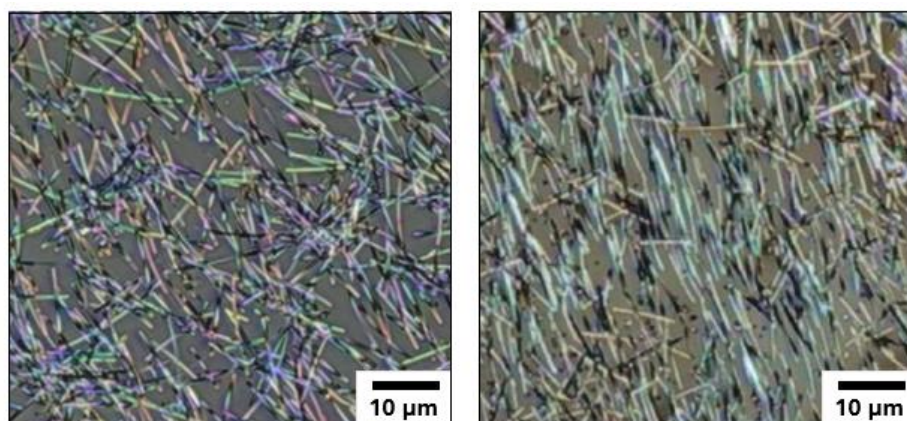


Abb. 5.4.2: LSM-Aufnahmen einer schleuderbeschichteten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht. Links im mittleren Bereich der Schicht und rechts im Randbereich. Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung.

In diesen Bereichen verläuft das Netzwerk nahezu parallel zueinander und kann somit schlechtere Leitfähigkeiten verzeichnen<sup>[129, 153]</sup>. Dieser anisotrope Effekt könnte mit einer Sprühbeschichtung weitestgehend umgangen werden, jedoch gab es vor Ort nicht die Möglichkeit einer automatisierten Beschichtungsanlage mit geeigneter Düsendgröße, um eine Verstopfung durch die Nanodrähte zu verhindern, zur Herstellung qualitativ gleichwertiger Kompositschichten. Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde daher obligatorisch die Schleudertechnik bevorzugt und für spezielle Anwendungen entsprechend geändert oder angepasst (Kap. 4.2.4).

Neben der Beschichtungstechnik spielte auch die Substratwahl eine entscheidende Rolle für die Schichtqualität. In Tabelle 5.4.1 sind einige davon aufgelistet und anhand des Benetzungsverhaltens evaluiert.

Tab. 5.4.1: Tabellarische Auflistung aller verwendeten Substrate sowie Benetzungsverhalten. Die Bewertung mit „+“ steht für ein positives Benetzungsverhalten, mit „-“ für eine Negatives.

Substrate	Benetzungsverhalten
Silicium-Wafer	++
Borosilikatglas	++
Polyethylenterephthalat (PET)	-
Polyimid (PI)	+
Silikon. Polyethylen (silikon. PE)	+
Polytetrafluorethylen (PTFE, unbehandelt/behandelt)	--/-
Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE, unbehandelt/behandelt)	-/+
Silikon (unbehandelt/behandelt)	-/+
Unpolare Hybridpolymere (unbehandelt/behandelt)	-/+

Die Wahl der Substrate variierte von starren (Si-Wafer, Borsilikatglas) bis hin zu dehnbaren Materialien (Silikon, unpolare Hybridpolymere) unterschiedlichster Oberflächeneigenschaften. Dabei zeigten sich hin zu flexiblen und dehnbaren Substratfolien einige Anpassungsschwierigkeiten, betreffend die Polarität der unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposite sowie der silikonbasierten Komposite. Im Vergleich zu den beiden spröden Substrat-Varianten, bestehend aus monokristallinem Silicium bzw. einer Glasschmelze mit hohem Siliciumdioxid-Anteil, weisen die flexibleren Materialien zusätzliche Funktionsgruppen neben dem einfachen Polymergrundgerüst auf. Da die Silbernanodraht-Komposite bereits einen hohen Lösungsmittelanteil in Form des Ethanol-/Ethylacetat-Gemisches beinhalten, hat dies dementsprechend Auswirkungen auf die Polarität bzw. Benetzungseigenschaft und auf die Schichtqualität. Solche Differenzen konnten durch ausgewählte Vorbehandlungen, wie Plasmabehandlung und Silan-Flammenpyrolyse, der Substratoberflächen reduziert oder gänzlich vermieden werden. Im Falle des Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon™) war jedoch auch dies, aufgrund seiner Reaktionsträgheit, aussichtslos. Dabei spielt die besonders starke Bindung zwischen den Kohlenstoff- und Fluoratomen eine entscheidende Rolle, die ein Eingreifen in die dadurch kompakte Hülle schlichtweg verhindert<sup>[154]</sup>. Somit konnte hier nur ein Abperlen der Kompositlösungen an der Oberfläche beobachtet werden, was die Schichtherstellung unmöglich machte. Nichtsdestotrotz konnten qualitativ hochwertige Schichten auf verschiedensten Substratflächen hergestellt und für experimentelle Untersuchungen im weiteren Verlauf der Arbeit eingesetzt werden.

Wie bereits in Kap. 5.3 erwähnt, ergaben erste Suspensionsversuche bei der Einarbeitung der Silbernanodrähte in die organisch-anorganischen Hybridpolymere sowie in das Silikon keine großen Auffälligkeiten. Unterschiede tauchten erst durch den Einsatz von Nanodraht-Chargen unterschiedlicher Länge auf. Dabei handelte es sich für die Formulierung der Komposite um durchschnittliche Nanodrahtlängen von 7, 12 und 140  $\mu\text{m}$ . Zur genauen optischen Untersuchung der Nanodrahtverteilung wurden fertige Kompositschichten auf Si-Wafern hergestellt und mit Hilfe von LSM-Aufnahmen betrachtet. Hierbei wurde eine Konzentration von 3 Vol.-% Silbernanodrähten für alle Systeme gewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4.3 zusammengetragen.

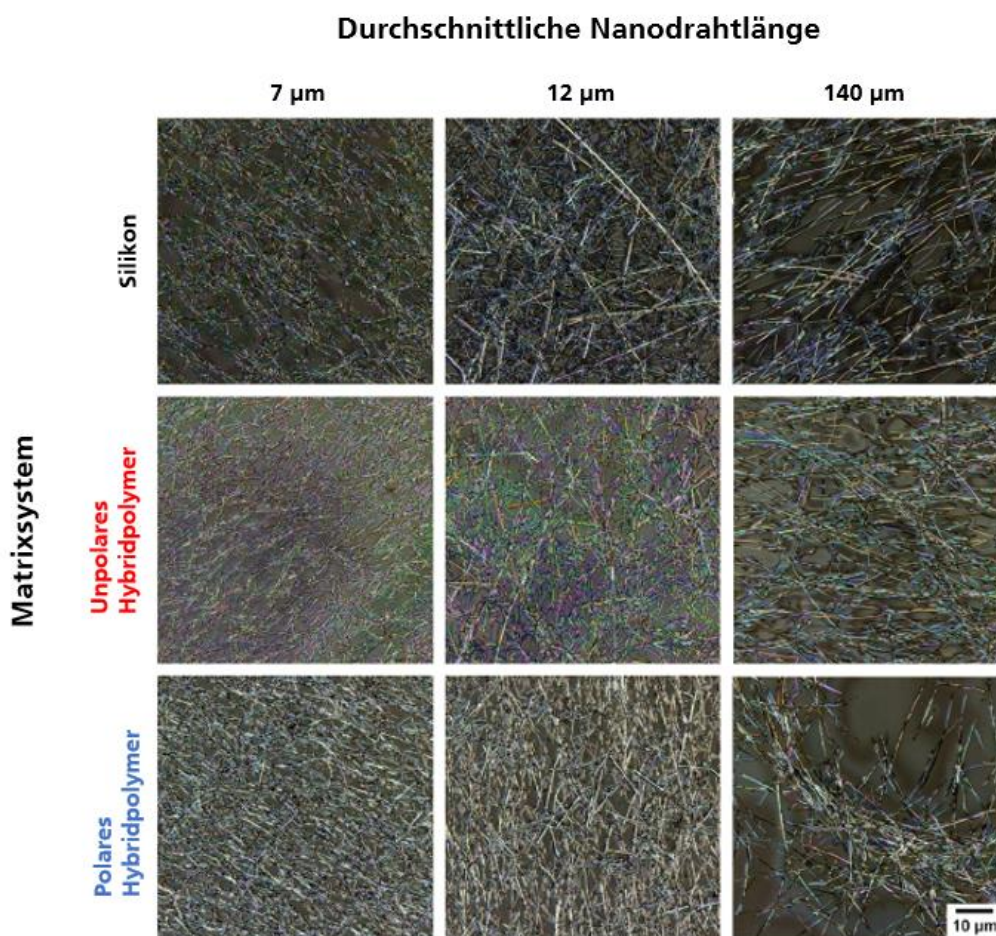


Abb. 5.4.3: LSM-Aufnahmen von Silbernanodraht-Kompositen mit verschiedenen durchschnittlichen Nanodrahtlängen auf Si-Wafern. Es wurden jeweils 3 Vol.-% Silbernanodraht-Anteil in ein Silikon sowie ein unpolares und polares Hybridpolymer eingearbeitet. Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung.

Es konnte im Falle der beiden Hybridpolymer-Systeme, als auch für das stark unpolare Silikon-System, kann keine Agglomeration der Nanodrähte bis zu einer Länge von 12  $\mu\text{m}$  festgestellt werden. Trotz unterschiedlicher Polaritäten weisen die Nanodrähte eine gleichmäßige Verteilung auf, die durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches (Kap. 5.3) bei der Herstellung der Kompositschichten

unterstützt werden kann. Bei durchschnittlichen Längen von 140  $\mu\text{m}$  ist eine homogene Verteilung in den gewählten Systemen bereits deutlich schwieriger, gut zu erkennen an den Zusammenlagerungen und der inselartigen Schichtqualität in der letzten Spalte der Abbildung 5.4.3. Besonders die Formulierung mit dem polaren Hybridpolymer zeigt diesen Effekt in ausgeprägter Form. Einen möglichen Grund dafür liefern die PVP-beschichteten Silbernanodrähte. Da das PVP eine Art Wachstumsvorlage für die Nanodrähte während der Synthese darstellt, ist eine weitere Vernetzung in diese Richtung untereinander denkbar. Es genügen bereits milde Reaktionsbedingungen über einen längeren Zeitraum. Da vernetztes PVP praktisch wasserunlöslich ist, könnte dies die auffällige Neigung zur Ausbildung von Agglomeraten in dem polaren, auf Wasser basierenden, organisch-anorganischen Hybridpolymer erklären. Das unpolare Hybridpolymer und das Silikon dämpfen diesen Effekt im Gesamten etwas.

Grundsätzlich lässt sich mittels visueller Betrachtung eine vollständige Perkolation ermitteln, allerdings muss im Falle einer Kompositzusammensetzung in Betracht gezogen werden, dass der Kontakt sich kreuzender Nanodrähte in der Schicht durch Matrixmaterial verhindert sein kann. Dazu sind elektrische Messungen geradezu unerlässlich, um den Nachweis eines bestehenden leitfähigen Silbernanodraht-Netzwerkes zu erbringen. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse der unterschiedlichen Silbernanodraht-Kompositsschichten hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens diskutiert und anschließend die optischen sowie mechanischen Eigenschaften der Gesamtsysteme betrachtet.

#### 5.4.1 Einfluss der Aktivierungstemperatur auf das Gesamtsystem

Um eine erfolgreiche Ladungsübertragung innerhalb eines Silbernanodraht-Netzwerkes zu gewährleisten, ist ein direkter Kontakt zwischen den Drähten von wesentlicher Bedeutung (Kap. 3.1.2). Die Arbeitsgruppe um Langley *et al.* berichtet von einer Art „lokalen Versinterns“ der sich kreuzenden Drähte nach thermischer Behandlung, was zu einer verbesserten Leitfähigkeit führt<sup>[15, 64, 132]</sup>. Dabei handelt es sich um Temperaturen zwischen 150 und 200 °C für reine Silbernanodraht-Schichten, die zu Schichtwiderständen von 10  $\Omega$  führen können<sup>[132]</sup>. Die Notwendigkeit dieser Bedingungen ergibt sich aus dem Aufbau der Nanodrähte, welche an der Oberfläche synthesebedingt von einer dünnen PVP-Schicht umgeben sind (Kap. 3.1.1).

In Abbildung 5.4.4 wurde ein Silbernanodraht-Ausschnitt mittels REM-Aufnahme untersucht. Optisch ist eine helle Abhebung der Oberfläche zu erkennen.



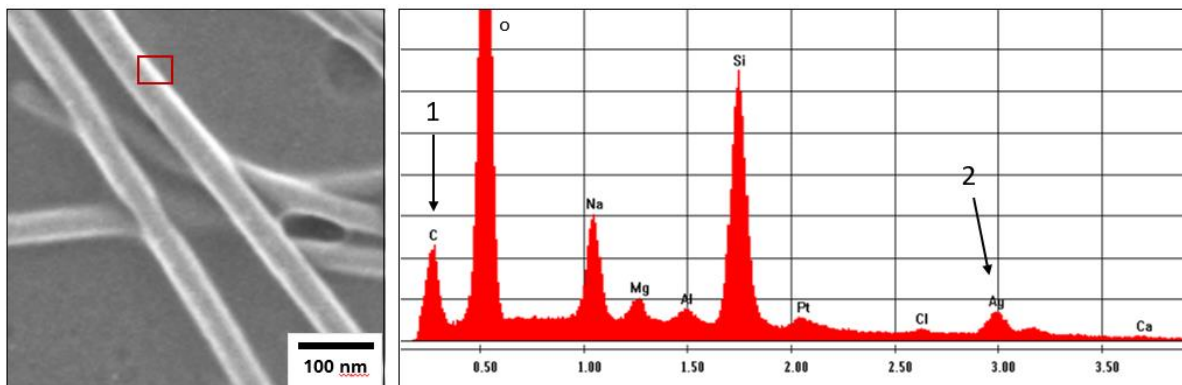


Abb. 5.4.4: REM- Aufnahme der Oberfläche eines Silbernanodrahts (links). Rechts das dazugehörige EDX-Spektrum. Die relevanten Banden sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Mit Hilfe von energiedisperser Röntgenspektroskopie (EDX) wurden die spezifischen Banden zur Identifizierung der Atomzusammensetzung ermittelt. Dabei ergaben sich die relevanten Banden 1 und 2 in Form der Elemente Silber und Kohlenstoff. Letzteres stützt die Vermutung einer organischen Hülle. Alle weiteren Elemente konnten dem Substratglas zugeordnet werden.

Bei der thermischen Behandlung der Silbernanodrähte konnten Langley *et al.* drei Phasen im Prozess definieren<sup>[64, 132]</sup>:

- Die Reduktion: Der Widerstand nimmt ab, sobald die Temperatur hoch genug ist, um die organischen Bestandteile, wie Lösungsmittelreste und PVP von der Oberfläche zu entfernen. Zusätzlich wird die Reduktionsphase durch den Beginn des „lokalen Versinterns“ (lokale Kontaktierung) charakterisiert.
- Die Stabilisierung: Durch die sinkende Anzahl der nicht-versinterten Übergänge an noch vorhandenen Kreuzungspunkten verlangsamt sich die Widerstandsreduzierung bis ein Minimum erreicht wird.
- Die Sphäroidisierung: Bei zu hohen Temperaturen treten morphologische Instabilitäten der Nanodrähte auf, die dazu führen, dass das Netzwerk in getrennte Sphären zerfällt (Degradation, Kap. 3.1.2) und seinen perkolierenden Charakter verliert. Der Widerstand steigt dadurch schnell an.

Die Untersuchung von Silbernanodraht-Kompositschichten ergab sowohl für die Zusammensetzung mit den organisch-anorganischen Hybridpolymeren, als auch mit dem Silikon ein vergleichbares Verhaltensmuster. In Abbildung 5.4.5 wurden die Daten auf die jeweils maximale Leitfähigkeit der Verbundwerkstoffe als Funktion der Behandlungstemperatur normiert, um die Sichtbarkeit zu verbessern. Es handelt sich um Proben mit einer Silberkonzentration von 3 Vol.-% und einer durchschnittlichen Nanodrahtlänge von 7  $\mu\text{m}$ .

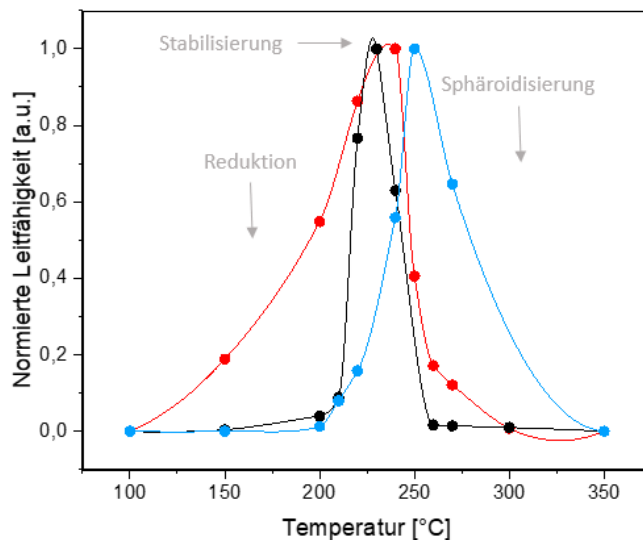


Abb. 5.4.5: Auf das Maximum normierte Leitfähigkeit aufgetragen gegen unterschiedliche Temperaturstufen von verschiedenen Silbernanodraht-Kompositsystemen mit Einteilung der drei Phasen. •: Silikonkomposit •: unpolares Hybridpolymer-Komposit •: polares Hybridpolymer-Komposit. Es wurde ein Akima-Spline als Hilfestellung eingefügt.

Die Abnahme des Widerstands mit zunehmender Temperatur führt auch hier in der Reduktionsphase zu einem Anstieg der Leitfähigkeiten. Unter diesen Bedingungen kann die Isolierung durch die PVP-Hülle an der Oberfläche entfernt und ein physischer Kontakt für die „lokalen Versinterung“ an den Kreuzungspunkten der Nanodrähte hergestellt werden. Eine maximale Leitfähigkeit und Stabilisierung wird für die Silbernanodraht-Silikon-Kompositschicht nach dem Erhitzen auf 230 ° C erhalten. Für das unpolare Hybridpolymer ergeben sich Temperaturen um 240 ° C und für das polare Hybridpolymer um 250 ° C. In der Anwendung ergeben sich dadurch vergleichsweise niedrige Prozesstemperaturen unterhalb von 300 °C, verglichen zum gängigen ITO<sup>[14]</sup>. Bei höheren Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit, wie in der Literatur beschrieben, ebenfalls, aufgrund des morphologischen Abbaus (Degradation, Kap. 3.1.2) der Nanodrähte in der Matrix, wieder ab.

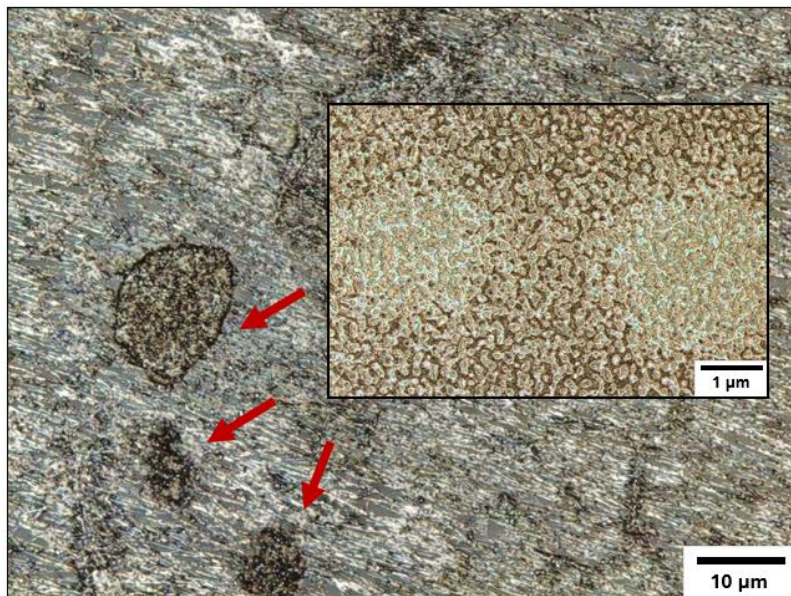


Abb. 5.4.6: LSM-Aufnahmen einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht nach thermischer Behandlung bei 350 °C. Die roten Pfeile kennzeichnen Veränderungen in der Schicht, die zur genaueren Betrachtung vergrößert wurden.

Abbildung 5.4.6 zeigt LSM-Aufnahmen einer Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht nach thermischer Behandlung bei 350 °C. Dabei sind Fehlstellen zu beobachten, die mit roten Pfeilen gekennzeichnet und für eine nähere Betrachtung optisch vergrößert wurden. Es lässt sich ein langsamer Zerfall der Silbernanodrähte, wie von Langley *et al.* beschrieben<sup>[132]</sup>, erkennen. Bei Temperaturen um die 400 °C tritt jedoch noch kein vollständiger Zerfall der Nanodrähte auf, wie es bei reinen Nanodrahtnetzwerken der Fall ist<sup>[132]</sup>, sondern nur zunehmend mehr Fehlstellen. Folglich wirken sich die Hybridpolymere und das Silikon als eine Art schützende Matrix, zum Vorteil der Beständigkeit und Stabilität, aus, bis auch letztendlich diese einen gewissen Grad an Zersetzung erfahren (> 400 °C). Zu beobachten ist dies bereits an der nach oben verschobenen Aktivierungstemperatur der hergestellten Kompositschichten zur Ausbildung eines leitenden Netzwerkes, im Vergleich zu einer reinen Silbernanodraht-Schicht.

Um eine erfolgreiche Ladungsübertragung über ein intaktes Netzwerk zu gewährleisten, ist demnach die Interaktion zwischen den Nanodrähten untereinander, als auch mit der sie umgebenden Matrix relevant. Neben der isolierenden PVP-Hülle nach der Nanodrahtsynthese könnte sich auch die räumliche Trennung durch die Polymermatrix als äußerst kritisch erweisen. Mit Hilfe von elektrischen Messungen an thermisch behandelten Kompositschichten konnte beobachtet werden, dass die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit in Abbildung 5.4.5 mit der jeweiligen Matrix und dessen chemischer Umgebung korreliert. Es macht sich bei näherer Betrachtung bemerkbar, dass verschieden stark ausgeprägte Zonen im Bereich der Temperatur den jeweiligen Systemen zugeordnet werden können. So verläuft die Bildung eines elektrisch leitenden Netzwerkes und dessen Abbau für das

Silbernanodraht-Silikon-Komposit in einem engen Temperaturbereich. Die Kompositsysteme der organisch-anorganischen Hybridpolymere weisen dagegen einen ausgedehnteren thermischen Bereich auf. Da die chemische Beschaffenheit der verwendeten Hybridpolymere, neben dem anorganischen Netzwerk, auch von organischen Bestandteilen dominiert wird, kann dies zu einer Art Inhomogenität im Nanometerbereich führen. Diese theoretische Bewertung macht sich in der Ausdehnung des relevanten Temperaturbereichs bemerkbar und unterstreicht die Abhängigkeit der metallischen Netzwerkbildung von der lokalen chemischen Umgebung.

Im Gesamten ergeben sich für die verwendeten Kompositsysteme folgende Befunde: Um eine mögliche Interaktion der sich kreuzenden Nanodrähte im Netzwerk zu gewährleisten, muss die vorhandene PVP-Schicht an den Kontaktpunkten weitestgehend entfernt werden, damit ein direkter metallischer Übergang besteht. Dies geschieht mit Hilfe von thermischer Behandlung. Da die Nanodrähte in der Kompositschicht zusätzlich durch die jeweilige Matrix isoliert werden können, ergeben sich weit höhere Temperaturen zur Aktivierung der leitenden Schicht (vgl. reine Silbernanodraht-Netzwerke). Dabei korreliert die erhöhte Aktivierungstemperatur mit der chemischen Beschaffenheit und Polarität der Matrix. Für die Silbernanodraht-Silikon-Kompositschichten konnte diese bei 230 °C festgelegt werden. Die Zusammensetzung im unpolaren Hybridpolymer lieferte optimal leitende Eigenschaften bei 240 °C und im polaren Hybridpolymer bei 250 °C. Durch Ausbalancierung der „Sintereffekte“, bedingt durch die lokale Umgebung und Beschaffenheit, konnte somit der Widerstand minimiert und ein Maximum an Leitfähigkeit sowie Stabilität erhalten werden. In allen Fällen wurde eine Ofenhaltezeit von zwei Stunden festgesetzt. Für den Nachweis einer vollständigen thermischen Vernetzung wurden  $\mu$ -Raman-Spektren zuvor sowie im Anschluss der zweistündigen Temperaturbehandlung aufgenommen (Abb. 5.4.7).

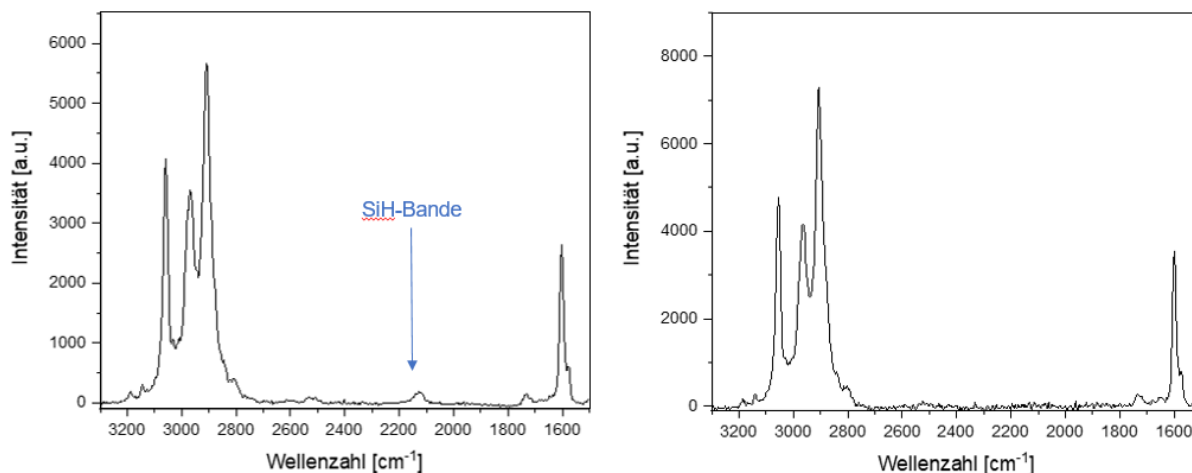


Abb. 5.4.7:  $\mu$ -Raman-Spektren als Nachweis für die Vollständige Vernetzung der Kompositschichten nach zweistündiger Ofenzeit. Die Si–H-Bande stellt die thermische Vernetzungseinheit dar (links: vor dem Ofenprozess, rechts: nach dem Ofenprozess).

Der Vergleich der Spektren zeigt eine erwartungsgemäße Veränderung im Bereich der Si–H-Bande bei  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Die Si–H-Bande ist nach dem thermischen Aktivierungsprozess vollständig verschwunden und weist auf eine erfolgreiche Vernetzung mit den Vinylgruppen in den Systemen hin.

#### 5.4.2 Perkolationsgrenze

Ein Anstieg in der Leitfähigkeit der Kompositsysteme wird durch Überschreitung der Perkolationsgrenze erreicht. Dabei muss ein durchgängiges Netzwerk aus Silbernanodrähten im Komposit gewährleistet sein, wie in Kap. 3.1.2. erläutert. Besonders Nanodrähte mit einem hohen Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser) eignen sich gut für die Herstellung solcher Kompositschichten und liefern bereits bei einem geringen Volumenanteil Silber zu Matrix einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische und optische Leistung. Im Folgenden werden die Perkolationsseigenschaften der hergestellten Schichtsysteme, unter Verwendung von Silbernanodrähten unterschiedlicher Durchschnittslänge sowie Konzentrationen, verglichen und diskutiert. Des Weiteren wird deren Anwendung in der Elektronik, in Form von thermischen Heizschichten aufgegriffen.

Das Wissen, dass zur Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften von Silbernanodraht-Netzwerken ein großes Seitenverhältnis zu kleinem Durchmesser bevorzugt werden<sup>[64]</sup>, wurden Nanodraht-Chargen unterschiedlicher Durchschnittslängen bei gleichbleibenden Durchmessern

ausgewählt und zur Herstellung von Kompositschichten eingesetzt (Kap. 5.1). Der Durchmesser wird somit in der Betrachtung außer Acht gelassen. Bei der Untersuchung der Kompositschichten zeigten sich eindeutige Perkolationsseigenschaften abhängig von der Länge sowie des kritischen Volumenanteils der Nanodrähte. Zwischen den verschiedenen Polymersystemen ließ sich jedoch kein qualitativ signifikanter Unterschied erkennen. Zur Vereinfachung wurde für diese Zwecke ausschließlich die Messreihe der Oberflächenwiderstände der unpolaren Silbrenanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten in Abbildung 5.4.8 herangezogen und genauer betrachtet. Aus den resultierenden Messwerten wurde eine nichtlineare Regression nach Gleichung 2 nach Khanarian *et al.*<sup>[65]</sup>, hergeleitet aus der bevorzugt durchgeführten Monte-Carlo-Simulation zur Ermittlung der Perkolationschwelle (Kap. 3.1.2), verwendet:

$$R_s = \frac{1}{M' (\phi - \phi_c)^m}. \quad (2)$$

Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und der Volumenkonzentration der Schicht.  $R_s$  ist der gemessene Widerstand,  $M'$  ein Materialparameter,  $\phi$  der Volumenanteil,  $\phi_c$  der kritische Volumenanteil an der Perkolationsgrenze und  $m$  der Perkolationsexponent. Letzteres hat Einfluss auf die Steigung und besitzt für ideale Systeme in der zweiten Dimension den Wert 1,30 bis 1,33. Bei niedrigen Werten für  $m$  macht sich eine starke Krümmung mit asymptotischer Näherung bemerkbar. Die metallischen Eigenschaften des Silbers sowie Schicht- und Temperbedingungen fließen in den Materialparameter  $M'$  ein.

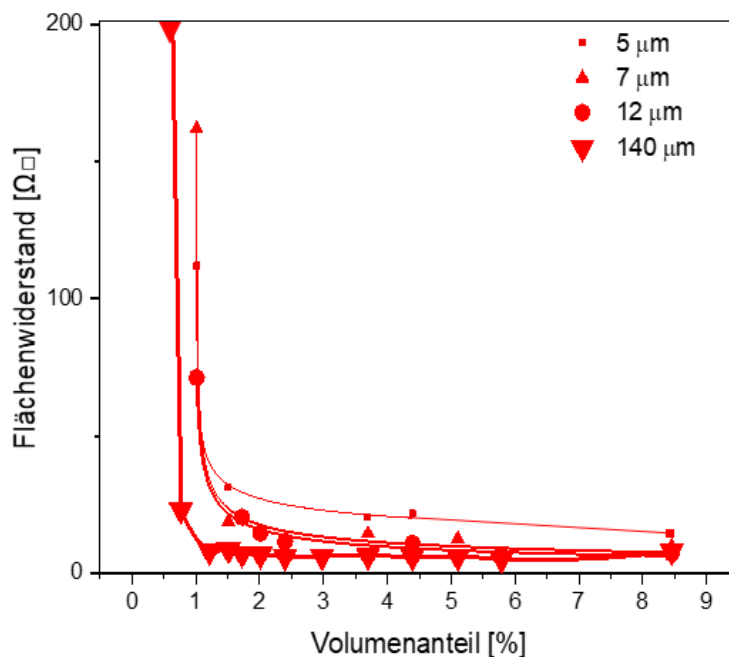


Abb. 5.4.8: Oberflächenwiderstand eines unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits als Funktion des Silbergehalts für verschiedene durchschnittliche Nanodrahtlängen sowie jeweiligem Fit aus Gl. 2. Die eingearbeiteten durchschnittlichen Längen der Nanodrähte sind an den Graphen angegeben. Aus Übersichtsgründen sind die hohen Widerstände nicht abgebildet.

Zu erkennen ist ein langsamer Anstieg des Oberflächenwiderstandes bei geringem Einsatz von Silbergehalt. Die steile Zunahme durch Reduzierung des Silberanteils zeigt eindeutig eine Unvollständigkeit bzw. Störung des perkolierenden Systems auf. Folglich müssen ausreichend metallische Netzwerkwege existieren, um eine optimale Leitfähigkeit zu gewährleisten. Sobald ein perkolierendes Silbernanodraht-Netzwerk in der Kompositschicht besteht, sind keine weiteren Metallwege zur Verbesserung der Leitfähigkeit notwendig. Die Perkolationschwelle der unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht in Abbildung 5.4.8 wird bei einem kritischen Volumenanteil von Silber bei 1 Vol.-% für durchschnittliche Nanodrahtlängen von 5, 7 und 12  $\mu\text{m}$  erreicht. Eine leichte Abstufung des Oberflächenwiderstands ist für längere Nanodrähte im Anfangsbereich zu erahnen und lässt vermuten, dass sie, aufgrund ihres höheren Aspektverhältnisses, früher und vermehrt Kontaktmöglichkeiten eingehen können, um effizienter leitende Wege im Netzwerk zu ebnen. Für Silbernanodrähte mit einer durchschnittlichen Länge von 140  $\mu\text{m}$  und einem weit höheren Aspektverhältnis wird die Perkolationschwelle bereits unter 0,5 Vol.-% erreicht. Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit der Literatur, welche allgemein besagt, dass mit zunehmendem Aspektverhältnis eine frühere Perkolationschwelle beobachtet werden kann<sup>[64, 155]</sup>. Deutlich wird diese Abhängigkeit auch durch die kritische Dichte  $n_c$  der Nanodrähte an der Perkolationschwelle für 2D-Dünnschichtsysteme. Diese entstammt ebenfalls aus der Monte-Carlo-Simulation, die in Kap. 3.1.2

beschrieben ist, und im Laufe der Jahre von einigen Arbeitsgruppen mit hoher Sorgfältigkeit reproduziert wurde.

Sie wird berechnet mit  $n_c = 5,63726/l^2$ , wobei  $l$  die Länge der Nanodrähte beschreibt<sup>[156]</sup>. Wird also die Länge  $l$  erhöht, erniedrigt sich die kritische Dichte des Silbernanodrahtgehalts, um ein perkolierendes System zu erlangen. Trotz allem zeigt Abbildung 5.4.8, dass Nanodrähte mit sehr hohen durchschnittlichen Längen nicht in allen Fällen zu einer Verbesserung der elektrischen Eigenschaften führen. So lassen sie sich, wie oben bereits beschrieben, nur schwer homogen in dem polaren Hybridpolymer-System dispergieren. Dabei kommt es bei der Netzwerkherstellung im Komposit zur Agglomeratbildung und die Homogenität wird gestört. Folglich stehen zur Netzwerkbildung nicht mehr sämtliche Nanodrähte zur Verfügung und erst ein erhöhter Volumenanteil an Silber führt zur Perkolation, was einen hohen Materialverbrauch sowie optische Einbuße mit sich bringt. Solche Kompatibilitäts-Effekte können bei reinen Silbernanodraht-Schichten generell außer Acht gelassen werden. Bei einem Silbergehalt um 4 Vol.-% erreichen die Kompositschichten schließlich einen konstanten Oberflächenwiderstand von unter  $10 \Omega \square$ , unabhängig von der durchschnittlichen Länge der Nanodrähte.

Aus praktikablen und wirtschaftlichen Gründen wurden in dieser Arbeit eigens hergestellte Silbernanodrähte verwendet (Kap. 5.1), die regelmäßig mit durchschnittlichen Längen zwischen 10 und 25  $\mu\text{m}$  synthetisiert werden konnten. Sehr lange Nanodrähte über 100  $\mu\text{m}$  konnten gelegentlich generiert werden und sind auch kommerziell erhältlich, wobei der Einsatz dieser Chargen für den weiteren Verlauf der Arbeit nicht als besonders sinnvoll erschien, da nicht in allen Fällen stabile Dispersionen für die ausgewählten Polymersysteme erhalten werden konnten.

Zuletzt wurden die ermittelten Fittingparameter zu den verschiedenen Kompositsystemen mit einer durchschnittlichen Silbernanodrahtlänge von 12  $\mu\text{m}$  in Tabelle 5.4.2 zusammengetragen.

Tab. 5.4.2: Zusammenfassung der erhaltenen Fittingparameter der verschiedenen Kompositsystemen zu der Perkulationsversuchsreihe für Silbernanodrähte der durchschnittlichen Länge von 12  $\mu\text{m}$ .

Kompositprobe	Materialparameter $M'$ in [ $\Omega \square$ ]	Exponent $m$	Krit. Volumenanteil $\phi_c$	Determinationskoeffizient $R^2$
Silikon	$8,21 \pm 0,35$	$0,60 \pm 0,06$	$1,59 \pm 0,02$	0,996
Unpolares Hybridpolymer	$16,2 \pm 1,24$	$0,47 \pm 0,10$	$0,97 \pm 0,03$	0,993
Polares Hybridpolymer	$10,1 \pm 2,00$	$0,40 \pm 0,19$	$1,78 \pm 0,08$	0,996



Besonders auffällig sind hierbei die stark abweichenden Werte unter 1,30 bis 1,33 für den Exponenten  $m$  von dem idealen System aus der Literatur<sup>[157]</sup>. Da es sich bei den hergestellten Proben, trotz aller Bemühungen, um fehlerhafte Systeme handelt, sind niedrigere Werte zu erwarten. So können Restpartikelanteile und kleinste Unterschiede im Durchmesser der Nanodrähte einen starken Einfluss auf den Perkolationsexponenten haben<sup>[157]</sup>. Auch inhomogene Schichten durch das Herstellungsverfahren, wie Schleuderbeschichtung und Sprühbeschichtung, sowie die elektrischen Messversuche sind häufig fehlerbelastet und führen zu Abweichungen.

Insgesamt lassen sich jedoch die resultierenden Messdaten mit den literaturbekannten Perkulationsgrenzen von 0,48 Vol.-%<sup>[158]</sup> bis 1,7 Vol.-%<sup>[54]</sup> in Einklang bringen und somit bereits mit sehr geringe Mengen an Silber optimale Ergebnisse für die Anwendung, beispielsweise in der Displayanwendung<sup>[159]</sup>, erzielen.

#### 5.4.3 Optoelektronische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, spielt der Zusammenhang zwischen der Transparenz und der Leitfähigkeit eine weitere wichtige Rolle bei der Schichtherstellung. Die optoelektronischen Eigenschaften sollen sich in dem Gesamtsystem gleichermaßen positiv auswirken, da die Durchlässigkeit für Licht entscheidend für diverse Bauteile in der Display- sowie Sensortechnologie und in der Anwendung von Solarzellen sind<sup>[1-6]</sup>.

Für die Untersuchung wurden Kompositschichten aus den ausgewählten Matrixsystemen und Silbernanodrähten mit einer durchschnittlichen Länge von 12  $\mu\text{m}$  hergestellt, da diese aus der elektrisch leitenden Sicht vielversprechende Werte lieferten. Zudem wurde der Silbergehalt variiert, um das Transmissionsverhalten an der Perkulationsgrenze sowie unter optimierten elektrischen Bedingungen vergleichen zu können. Exemplarisch sind in Abbildung 5.4.9 die Transmissionspektren der Nanodrähte in dem unpolaren Hybridpolymer dargestellt, um die Volumenanteilabhängigkeit genauer betrachten zu können.

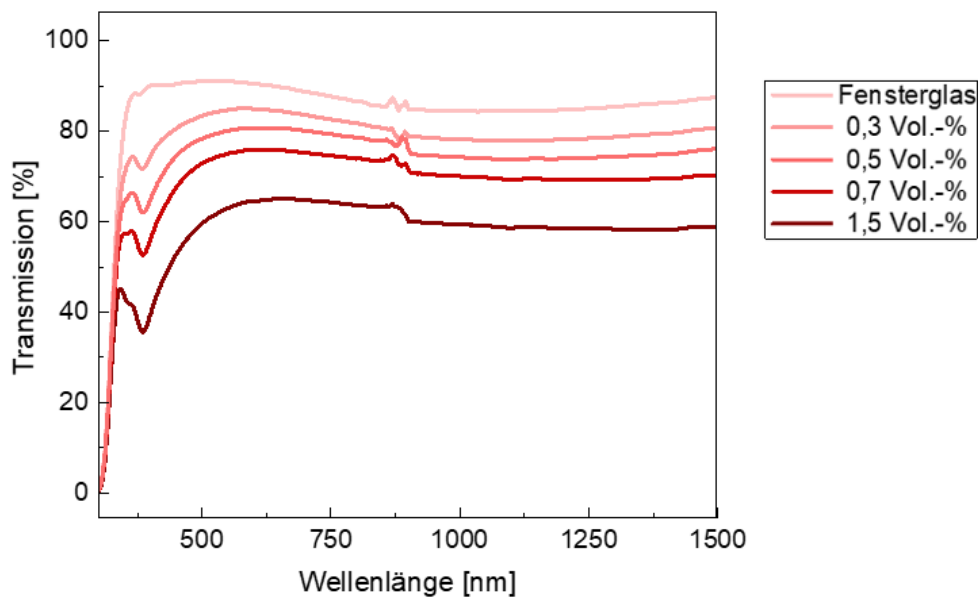


Abb. 5.4.9: Transmissionsspektren der unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten bei verschiedenen Volumenanteile an Silbernanodrähten. Als Referenz dient ein Transmissionsspektrum des unbehandelten Glassubstrats.

Dabei lässt sich, wie zu erwarten, in allen Wellenlängenbereichen mit steigendem Volumenanteil der Silbernanodrähte eine Abnahme der Transmission und somit der Lichtdurchlässigkeit erkennen. Das Störsignal bei 875 nm ist auf einen Phasenwechsel der Leuchtquelle zurückzuführen und für die Auswertung zu vernachlässigen. Im Bereich der Perkolationsgrenze (Kap. 5.4.2) mit einem Volumenanteil von 0,5 Vol.-% Silbernanodrähte erreichen die unpolaren Hybridpolymer-Kompositschichten bereits hohe Transmission von ca. 80 %. Um die optoelektronischen Eigenschaften jedoch genauer betrachten zu können, wurden die Transmissionen bei 550 nm gegen die entsprechenden Flächenwiderstände in Abbildung 5.4.10 aufgetragen.

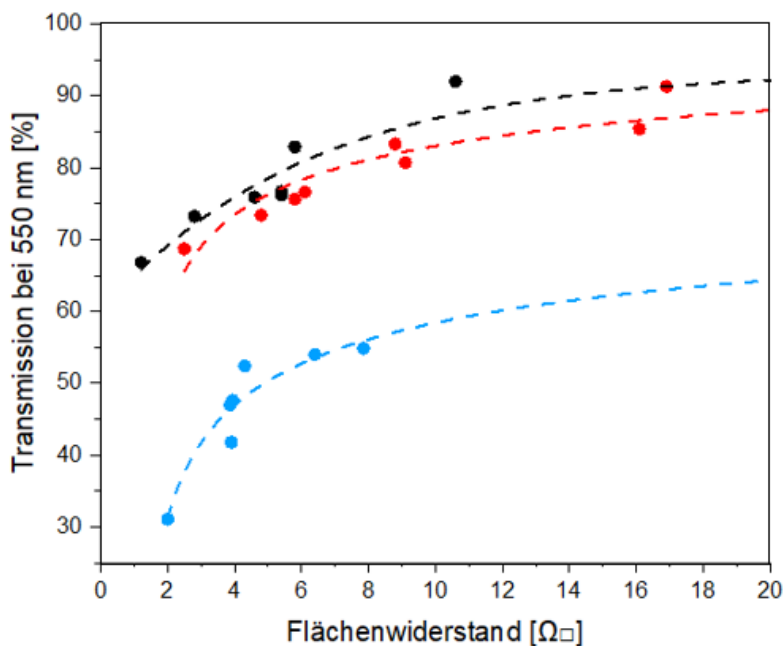


Abb. 5.4.10: Die optische Durchlässigkeit bei 550 nm für Silbernanodraht-Kompositschichten mit unterschiedlichen Silbergehalten in Abhängigkeit zum Flächenwiderstand sowie jeweiligem Fit aus Gl. 14. •: Silikonkomposit •: unpolares Hybridpolymer-Komposit •: polares Hybridpolymer-Komposit.

Dabei bestätigt sich nochmals die Abnahme der Transparenz mit steigendem Silbernanodrahtgehalt, welche sich wiederum in der Verbesserung des Flächenwiderstands bemerkbar macht<sup>[19]</sup>. Die Ergebnisse für das Silikonkomposit sowie für das unpolare Hybridpolymer-Komposit sind vergleichbar und liegen für sehr geringe Flächenwiderstände unter 5 Ω□ noch bei 75 % Transmission. Das polare Hybridpolymer-Komposit weist dagegen einen starken Abfall der optischen Durchlässigkeit von ca. 25 % auf. Dieser bemerkenswerte optische Verlust ist dem zugesetzten UV-Initiator (Ciba® Irgacure® 369) zuzuschreiben, der zur Verknüpfung der polaren Methacrylatgruppen verwendet wurde. Dieser sorgte für eine leichte gelbliche Färbung der hergestellten Kompositschichten. Die Verwendung von möglichen alternativen UV-Initiatoren wurde in dieser Arbeit, aufgrund von Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit, nicht weiterverfolgt, ist jedoch keineswegs ausgeschlossen.

Durch das Lambert Beer'sche Gesetz in Gleichung 13 konnte der theoretische Zusammenhang von Large *et al.* zusammengefasst werden<sup>[160]</sup>:

$$T = 10^{-Q_{ext} \frac{d \langle l \rangle}{\langle l^2 \rangle} \left[ \left( \frac{M}{R_s} \right)^{\frac{1}{m}} + \eta_{s,c} \right]} \quad (13)$$

$Q_{ext}$  beschreibt dabei die Effizienz der Extinktion,  $d$  den Nanodrahtdurchmesser,  $\langle l \rangle$  die mittlere Länge,  $M'$  einen materialspezifischen Wert,  $R_s$  den Flächenwiderstand,  $m$  den Perkolationsexponenten und  $\eta_{s,c}$  die Perkolationswellendichte mit  $5,64^{[160]}$ . Generell ist bei allen Graphen eine asymptotische Annäherung der maximalen Transparenz zu erahnen.

Aus der Masterarbeit von M. Klein ergab sich zudem eine Korrelation zwischen der Nanodrahtlänge und dem Volumenanteil. Dabei zeigte sich, dass Schichten mit längeren Nanodrähten bei vergleichbaren Volumenanteilen geringere Transmissionen aufweisen. In der Literatur wurden lediglich Streueffekte im Zusammenhang mit dem Durchmesser der Nanodrähte vermutet<sup>[130]</sup>. Um demnach möglichst transparente und optimal leitende Kompositschichten zu erhalten, müssen zwei gegensätzliche Effekte betrachtet werden. Zum einen die verbesserten Perkolationsmöglichkeiten bei der Verwendung von langen Nanodrähten, gleichzeitig aber auch die Verringerung der Transparenz bei gleicher Konzentration, verglichen mit den kürzeren Chargen. Die zuvor festgelegte Wahl der Silbernanostränge mit einer durchschnittlichen Länge von 12  $\mu\text{m}$  als Standardansatz konnte bestmöglich, aus vorangegangenen Versuchen evaluiert, die optoelektronischen Eigenschaften hervorheben und reproduzieren.

Um einen kurzen Überblick über die bisherigen Ergebnisse zu bekommen, sollen mit Hilfe von Tabelle 5.4.2 die wichtigsten Daten für eine technische Bewertung erfasst und dem ITO gegenübergestellt werden.

Tab. 5.4.3: Tabellarischer Überblick der Eigenschaften von verschiedenen Silbernanostrang-Kompositschichten sowie der von kommerziellen ITO-Schichten<sup>[161]</sup>.

Matrixsystem	Silikon	Unpolares Hybrid	Polares Hybrid	ITO <sup>[161]</sup>
<b>Aktivierungstemperatur [°C]</b>	220	230	250	> 300
<b>Schichtdicke [nm]</b>	330	290	225	~ 200
<b>Flächenwiderstand [<math>\Omega\Box</math>]</b>	4,58	4,84	7,23	~ 10-55
<b>Spezifischer Widerstand [<math>\Omega\text{cm}</math>]</b>	1,51E-04	1,40E-04	1,63E-04	~ 1,70E-04
<b>Transmission bei 550 nm [%]</b>	79	76	63	87

Hierbei lassen sich hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitungsparameter und der optoelektronischen Eigenschaften erkennen. Im Vergleich zu den transparenten leitfähigen Oxiden, hier das ITO, zeigen diese bereits bei der Präparation gewisse Vorzüge auf. So erfordern sie mit unter 250 °C weitaus geringere Behandlungstemperaturen zur Aktivierung und Aushärtung der leitenden Schichten, was eine ökonomischere Herstellung und die Senkung von Kosten mit sich bringt. Weiterhin

liefern die spezifischen Widerstände der Silbernanodraht-Kompositschichten, mit den betrachteten Schichtdicke, gute elektrische Vergleichswerte zum ITO ( $\sim 1,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ )<sup>[161]</sup>. Letztendlich sind sie ihm, sowohl aus elektrischer als auch aus optischer Sicht, in keiner Weise unterlegen.

Interessant werden diese Systeme daher sobald es in die Anwendungselektronik geht. So wurden erste Versuche an unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten als transparentes Heizmaterial durchgeführt, die beispielsweise zur Anwendung von Fensterentfroster, Außenanzeigen, tragbarer Elektronik und der temperaturbedingten Freisetzung von Antibiotika dienen sollen<sup>[162, 163]</sup>. Diese werden heutzutage, aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit und der optischen Durchlässigkeit im sichtbaren Wellenlängenbereich, weiterhin überwiegend unter Verwendung von ITO hergestellt. Die Nachteile dieses transparenten leitfähigen Oxids, hinsichtlich seines schwachen thermischen und mechanischen Verhaltens sowie die unzureichende Stabilität gegenüber Säure oder Base, regt auch in diesem technischen Bereich dazu an Ersatzmaterialien in Form von metallischen Nanodraht-Kompositen in Betracht zu ziehen. Auf die Mechanik wird speziell in folgendem Kapitel (Kap. 5.4.4) näher eingegangen und ist mit seinen ersten Erkenntnissen ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit.

Besonders der Einsatz eines hochleitenden, hitzebeständigen und multifunktionalen Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits erschien, aufgrund seiner Eigenschaften, sehr gefragt. Dazu wurden transparente und leitfähige Komposite des unpolaren Hybridpolymers mit unterschiedlichen Silbergehalten auf einen Glas-Substratträger nach Kap. 4.2.4 aufgetragen, thermisch behandelt (Kap.5.4.1) und anschließend für die Versuche kontaktiert. Die Theorie der folgenden Versuchsergebnisse liefert das Stromwärmegesetz, auch *Erstes Joulesches Gesetz* genannt. Dieses Gesetz besagt, dass ein elektrischer Strom in einem leitenden Material die Wärmeenergie  $Q$  erzeugt durch fortlaufende Umformung von elektrischer Energie  $E_{el}$  (Gl. 14):

$$Q = E_{el} = P * t, \quad (14)$$

wobei  $P$  die elektrische Leistung und  $t$  die Dauer beschreibt.

Daraus ergibt sich für eine konstante Spannung  $U$  mit der Stromstärke  $I = \frac{U}{R}$  folgender Zusammenhang:

$$\Delta T \sim Q = U * I * t = U^2 * \frac{t}{R}. \quad (15)$$

$R$  beschreibt hier den Widerstand der leitenden Schicht. Die Erwärmung nimmt dabei mit dem Quadrat der Spannung zu<sup>[163]</sup>. Eine mögliche Wärmeableitung durch Luftkonvektion an der Oberfläche wird vernachlässigt. Abbildung 5.4.11 zeigt die experimentell gemessenen Temperaturen als Funktion der Zeit bei verschiedenen angelegten konstanten Spannungen (links) für Kompositschichten mit einem Flächenwiderstand von  $15 \Omega \square$  sowie mit unterschiedlichen Schichtwiderständen bei 11 V Betriebsspannung (rechts).

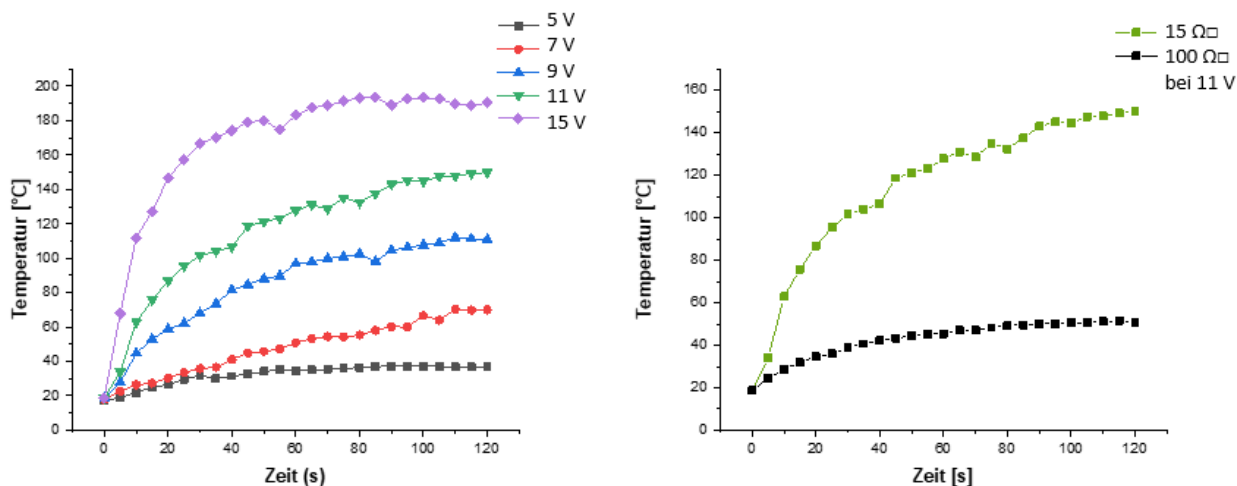


Abb. 5.4.11: Experimentell ermittelte Daten der Wärmeentwicklung über die Zeit in unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten bei verschiedenen Spannungen (links) und mit unterschiedlichen Schichtwiderständen bei 11 V.

Zu beobachten ist jeweils eine Zunahme der Temperatur über die Zeit bis ein Gleichgewicht der Wärmeverteilung erreicht ist. Bei geringen Widerständen ist der Heizeffekt zudem deutlicher zu erkennen, was mit der Literatur und der Theorie übereinstimmt<sup>[163]</sup>. Abbildung 5.4.12 zeigt zudem die Temperaturentwicklung mit steigender Spannung (links) bei  $\sim 20 \Omega \square$  sowie die optische Aufnahme der Wärmeverteilung in der Kompositschicht (rechts).

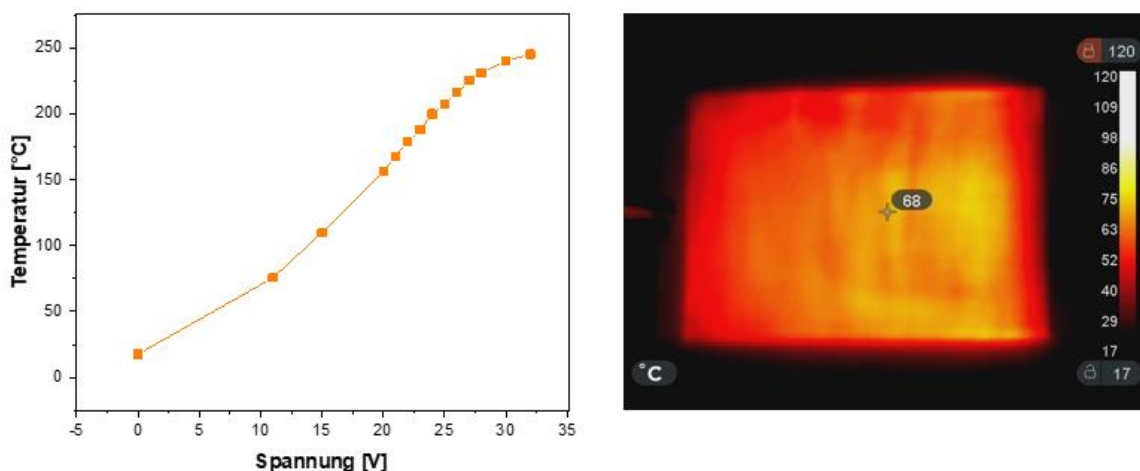


Abb. 5.4.12: Experimentell ermittelte Daten der Wärmeentwicklung in unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten mit einem Schichtwiderstand von  $20 \Omega \square$  mit zunehmender Spannung (links). Rechts eine Wärmebildaufnahme bei ca. 9 V und 0,5 A.

Die unpolare Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht erzeugt selbst bei niedriger Betriebsspannung hohe Temperaturen bis zu  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zudem liefert das System insgesamt höhere Sättigungstemperaturen bei konstanter Spannung<sup>[163]</sup>, ein schnelles Erwärmungsverhalten und optimale Hitzebeständigkeit durch die schützende Hybridpolymermatrix für die Anwendung. Eine durchschnittlich homogene Wärmeverteilung ist in der rechten Bildaufnahme zu erkennen macht sie Kompositschichten so zu geeigneten Heizelementen, bei geringen Betriebsspannungen unter 12 V, für Anwendungen im Bereich der Elektronik.

Ein zusätzliches Interesse macht sich vor allem aber in den mechanischen Eigenschaften bemerkbar. Denn hier ist die Nachfrage von flexiblen bis sogar zu dehnbaren Leitelementen besonders hoch. Folgendes Kapitel soll sich genau mit diesen Eigenschaften beschäftigen und die verwendeten Materialien dazu evaluieren.

#### 5.4.4 Mechanische Eigenschaften

Für Anwendungen, bei denen transparente leitende Materialien gebogen, verdreht, gestaucht und sogar gedehnt werden sollen, können gängige Oxidschichten, wie das spröde ITO, aus mechanischer Sicht nicht eingesetzt werden. Es bestehen bisher zwei Entwicklungsstrategien zur Umsetzung der

Anforderungen: 1) Die Entwicklung neuer Konstruktionen ausgebildet durch konventionell etablierte Materialien und 2) die Herstellung aus neu entwickelten dehnbaren Nanomaterialien<sup>[165]</sup>. Im Falle der neuartigen Konstruktionen handelt es sich um wellenförmige sowie geknickte Layouts von dünnen Metallschichten, welche die elektrischen Schaltwege strukturell strecken und sie somit flexibler gestaltet werden können<sup>[165, 166]</sup>. Allerdings ist die Entwurfslage leider recht begrenzt und die Schaltungen sind größtenteils nicht transparent. Um Dehnbarkeit für leitenden Materialien zu generieren, bieten hier vor allem Kompositsysteme aus dehnbaren Polymeren durch Einbetten oder Mischen von leitenden Nanomaterialien, wie z.B. Kohlenstoffnanoröhren (im Englischen: Carbon Nanotubes, CNT`s), Graphen sowie metallischen Nanodrähten, die geforderten Eigenschaften. Dieser Strategieansatz bietet eine vielseitigere Bandbreite an Variation bei der Herstellung von neuen leitenden Materialien für dehnbare Zwecke.

Im Vordergrund dieser Arbeit wurde speziell die Anwendung des unpolaren organisch-anorganischen Hybridpolymers M1 (Kap.5.2.1) für die Herstellung dehnbare Silbernanodraht-Kompositschichten betrachtet. Die Referenzsysteme aus Silikon und dem polaren Hybridpolymer wurden für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften, wie bereits in Kap. 5.2 erwähnt, auf die Silikonzusammensetzung beschränkt und zum Vergleich herangezogen. Das polare Hybridpolymer ist ursprünglich für kratzfeste Anwendungen entwickelt worden und weist dadurch einen spröden Charakter auf. Durch Kompositformulierungen mit den Silbernanodrähten kann zwar eine hohe mechanische Festigkeit erhalten werden, jedoch sind der Flexibilität und Dehnbarkeit in dieser Hinsicht schnell Grenzen gesetzt und für den Gebrauch nicht geeignet. Silbernanodraht-Kompositproben aus dem unpolaren Hybridpolymer und dem Silikon wiesen dagegen eine signifikant höhere Belastbarkeit auf. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und Kenndaten erfolgte über Zugversuche an einer Zugprüfmaschine (vgl. Kap. 5.2 der reinen Polymersysteme). Zudem konnte mit Hilfe eines Dehnmoduls die Aufnahme der Oberflächenwiderstände als Funktion der Dehnung aufgenommen und diskutiert werden. Eine erste zyklische Versuchsreihe lieferte Anhaltspunkte zur Optimierung der gewünschten Eigenschaften.

Die Zug-E-Moduli und die Bruchdehnung der Silbernanodraht-Polymer-Kompositschichten wurden aus den Mittelwerten von drei bis fünf Einzelmessungen bestimmt, da ausschließlich Messwerte der Prüfkörper verwendet wurden, die auf eine homogene Verteilung hinwiesen und innerhalb des gewünschten Messbereichs gerissen waren. Die ermittelten Kenndaten für die Bruchdehnung liegen im Vergleich zu den reinen Matrixsystemen durchschnittlich etwas höher. So ist eine Zunahme für das unpolare Hybridpolymer von 45 {2,1} % zu 57 {1,1} % für das mit Silbernanodrähten gefüllte System zu beobachten. Die Silikonzusammensetzung erfuhr eine Steigerung von 170 {10,3} % zu 197 {4,2} %. Dies deutet auf eine Verstärkung der Kompositsysteme, durch die Einarbeitung von Nanodrähten, und eine



Verbesserung der mechanischen Materialeigenschaft hin. Die Arbeitsgruppe um Kim *et al.* begründet den stärkenden Effekt durch eine gute Haftung der Nanodrähte an der sie umgebenden Polymermatrix, was ein leichtes Entgleiten bzw. eine Destabilisierung im Inneren reduzieren kann<sup>[91]</sup>. Die E-Moduli zeigten in beiden Fällen jedoch leider keine aussagekräftige Tendenz der gemessenen Kenndaten unter Einbeziehung der Standardabweichungen. Aufgrund der geringen Anzahl an messbaren Proben und der hohen Streuung des möglichen Fehlerbereichs der weiterhin nachgiebigen Kompositmaterialien war eine genaue Einschätzung und Diskussion bezüglich der Steifigkeit nicht möglich.

Die mechanische Performance wurde dabei in Form der Untersuchung des elektrischen Verhaltens unter Dehnung an dünnen homogenen Silbernanodraht-Kompositschichten auf behandeltem Silikonsubstrat durchgeführt (Kap. 5.4). In Abbildung 5.4.13 ist der Oberflächenwiderstand als Funktion der Dehnung für unpolare Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten, als auch für Silbernanodraht-Silikon-Kompositschichten, gegeben.

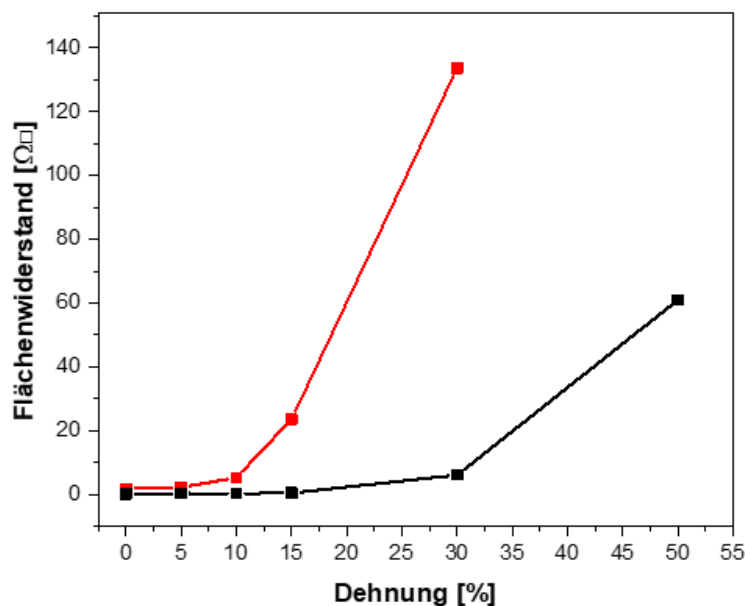


Abb. 5.4.13: Oberflächenwiderstände verschiedener Silbernanodraht-Polymer-Kompositschichten (●: Silikonkomposit ●: unpolares Hybridpolymer-Komposit) als Funktion der Dehnung.

Zu beobachten ist bei beiden Systemen eine eintretende Zunahme des Oberflächenwiderstandes infolge von mechanischer Beanspruchung durch Dehnung. Im Falle der Silikon-Kompositschichten tritt diese Verschlechterung der elektrischen Eigenschaft erst über 30 % Dehnung ein. Ein Anstieg des Oberflächenwiderstandes konnte für unpolare Hybridpolymer-Kompositschichten hingegen schon ab 15 % Dehnung festgestellt werden und weist damit signifikant schlechtere Vergleichswerte zum Silikon

auf, welches noch bei weit höheren mechanischen Belastungen gute elektrische Eigenschaften vorzuweisen hat. Optische Aufnahmen, mit Hilfe des Laser-Scanning-Mikroskops, bei einer Vergrößerung von 150 lassen beginnenden Risse in dem unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositsystem bei 30 % Dehnung erkennen (Abb. 5.4.14). Diese ziehen sich durch die Matrix und verursachen Bruchstellen an eingearbeiteten Silbernanodrähten, was zu einem plötzlichen Verlust des elektrischen Netzwerkes und der Leitfähigkeit führt.



Abb. 5.4.14: LSM-Aufnahme einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschicht bei 30 % Dehnung. Aufnahmen bei 150-facher Vergrößerung.

Wie bereits beschrieben, nimmt die Stabilisierung der ausgewählten Systeme mit Einarbeitung von Silbernanodrähten zu einem gewissen Anteil zu. Dies war der guten Haftung von Nanodrähten und Polymermatrix zu verdanken<sup>[91]</sup> und macht sich mit den eintretenden Rissen und Bruchstellen bei Dehnung nahe den gemessenen Bruchkennwerten erneut bemerkbar.

Bei beiden Kompositsystemen bleibt der Oberflächenwiderstand für Dehnungen bis 10 % einem hervorragenden Wert von unter  $10 \Omega \square$ , vergleichbar mit der Literatur<sup>[91, 167]</sup>.

Da sich die gemessenen Werte im gedehnten Zustand der Proben verstehen, ist zudem die Reversibilität in beiden Fällen erwähnenswert. Folglich konnte der ursprüngliche Oberflächenwiderstand im entspannten Zustand nach jeder Messung festgestellt werden. Dabei stellt sich die Frage, ob hier tatsächlich die Rede von einem „lokalen Versintern“ der Silbernanodrähte nach thermischer Aktivierung, beschrieben durch Langley *et al.*<sup>[91, 132]</sup>, ist (Kap. 5.4.1). Dies würde dazu führen, dass der Kontakt der versinterten Nanodrähte bei Dehnung geschwächt, wenn nicht sogar irreversibel gelöst werden, insofern die Haftung mit der Polymermatrix überwiegt. Dadurch würden lokale Bruchstellen im Netzwerk entstehen, die gegen ein reversibles Verhalten der elektrischen

Eigenschaften bei Relaxation sprechen würden. Stattdessen könnte hier die thermische Aktivierung für ein optimales Entweichen der organischen PVP-Schicht an den Oberflächen sowie vor allem an den Kontaktstellen der Nanodrähte, in der sie umgebenden und schützenden Polymermatrix, sorgen und die erhöhten Temperaturen, im Vergleich zu einem ungeschützten Silbernanodraht-Netzwerk<sup>[132]</sup>, erklären. Somit wäre ein zerstörungsfreies „Gleiten“ der Nanodrähte im Kompositnetzwerk untereinander möglich und eine reversible Kontaktierung an den Ausgangspunkten denkbar.

Zur experimentellen Untermauerung dieser Theorie würde zum einen die optische Betrachtung, mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops, in Frage kommen. Dabei könnte der Zustand der organischen PVP-Hülle der Silbernanodrähte sichtbar gemacht und genauer nachvollzogen werden. Zum anderen wäre der Nachweis der Theorie in Form eines Schädigungsmechanismus zu ergänzen. Hierbei würden die Kompositsschichten nach einer thermischen Behandlung, oberhalb der ermittelten optimalen Aktivierungstemperatur, gleichzeitig aber auch unterhalb der Degradationstemperatur, mechanisch getestet. Diese dürften ein „Versintern“ der Nanodrähte nach vollständiger PVP-Entweichung implizieren und ein irreversibles elektrisches Verhalten bei Dehnung, durch oben beschriebene Störungen im Netzwerk, liefern. Dies soll vor allem als Ausblick dienen und für ein besseres Verständnis bei zukünftigen Arbeiten sorgen. Ein Teil dieser Arbeit wurden die besagten Experimente jedoch nicht mehr.

Zuletzt wurden erste zyklische Dehnungsversuche an den unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositsschichten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4.15 dargestellt.

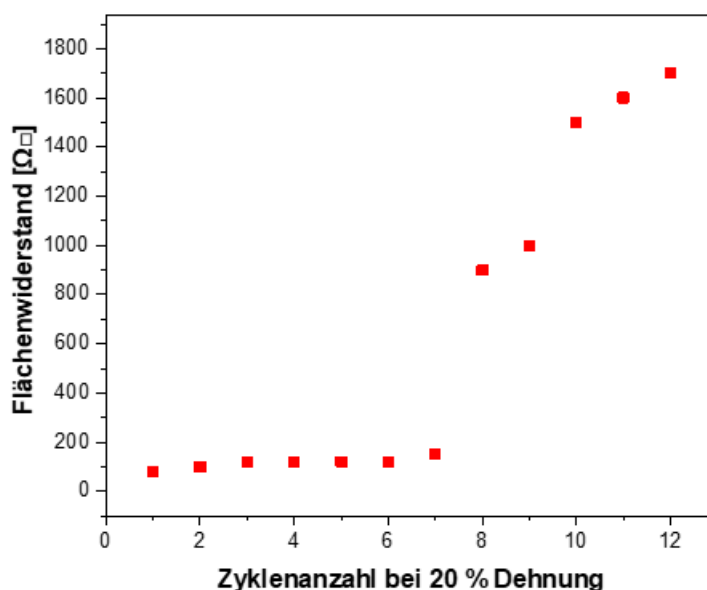


Abb. 5.4.15: Zyklische Versuchsreihe an unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositsschichten unter Auftragung des Oberflächenwiderstands gegen die Zyklusanzahl bei 20 % Dehnung.

Bei einer Dehnung von 20 % konnte keine Verschlechterung des Oberflächenwiderstands unter acht Zyklen beobachtet werden. Für elektronische Bauteile im Alltagsgebrauch sind diese Ausgangswerte weiterhin zu optimieren, bieten allerdings gute Anhaltspunkte, um den gewünschten Eigenschaften näher zu kommen und ihre Belastbarkeit zu steigern.

Insgesamt sind, sowohl die unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten, als auch die Silbernanodraht-Silikon-Kompositschichten, für dehnbare Anwendungen bis zu 30 % Dehnung anwendbar. In Bezug auf die elektromechanischen Eigenschaften übertrifft das Silikonssystem dennoch das unpolare Hybridpolymer. Hier ist ein alternatives unpolares Hybridpolymersystem, beispielsweise das E2 aus Kapitel 5.2.2 mit seinen verbesserten Bruchdehnungseigenschaften, zur Optimierung denkbar. Der grundlegende Vorteil eines Hybridpolymers ist im Gegensatz zum Silikon etwa die Mikrostrukturierung durch UV-Lithographie. Diese Funktion kann beispielsweise für Anwendungen im Design von transparenten dehnbaren Schaltkreisen erforderlich sein und wird dadurch zunehmend attraktiver im Bereich der Mikroelektronik.

## 5.5 UV-Lithographische Strukturierung

Durch die Multifunktionalität der anorganisch-organischen Hybridpolymere können diese gezielt als Schutzschichten für Oberflächen, dentaler Werkstoff und vor allem in der Mikro- und Optoelektronik eingesetzt werden. Die Anteile der Strukturelemente bestimmen dabei die Werkstoffeigenschaften. Die für diese Arbeit ausgewählten Hybridpolymere wurden speziell für optische, elastische und UV-strukturierbare Anwendungen im Mikrometer-Maßstab ausgewählt. Durch zusätzliches Einarbeiten von elektrisch leitenden Silbernanodrähten kann eine ganz neue Reichweite in dem Bereich der dehnbaren (Mikro-)Elektronik erlangt werden, wo einfache Polymere, wie das Silikon, als Matrixsystem versagen.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung von photostrukturierten, elastischen Dünnschichtelektroden durch Verwendung von unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositen vorgestellt und diskutiert. Zunächst erfolgte die geeignete Einstellung der Prozessparameter für das UV-lithographische Verfahren, sowohl für die methacrylat- als auch für die epoxy-basierte Kompositzusammensetzung. Das Ziel war dabei zum einem die einfache Handhabung der Systeme im Prozess, zum anderen die Optimierung der Strukturqualität für die Anwendung. Ausgehend davon konnte anschließend das geeignetste System auf die Auswirkung bei der Variation der Linienbreite von photostrukturierten Elektroden untersucht werden.

Um eine lichtinduzierte Strukturierung zu ermöglichen, wurde im Falle des unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymers bereits vor der Silbernanodraht-Kompositherstellung der UV-Initiator Ciba® Darocur® 1173 zugefügt. Dieser Initiator zerfällt bei Belichtung mit UV-Licht unter homolytischer Bindungsspaltung<sup>[168]</sup>. Aufgrund der resultierenden Radikale wird die Polymerisation der Methacrylatgruppe im System induziert (Kap. 3.2). Die Polymerisation der epoxy-basierten Hybridpolymere wurden durch den Einsatz des kationischen UV-Initiators Cyracure™ UVI-6974 gewährleistet<sup>[169]</sup>. Nach Zugabe des Initiators und homogener Einarbeitung der Silbernanodrähte über ein Lösungsmittelgemisch konnten die so hergestellten Kompositlösungen auf Substrate, mittels Aufschleudern, aufgetragen werden. Dabei kann bereits ein Großteil des Lösungsmittelgemisches verdampfen, aufgrund der drastischen Oberflächenvergrößerung des Komposits<sup>[170-172]</sup>. Es folgte eine kurze Erwärmung der aufgeschleuderten Kompositschicht, der sogenannte Prebake-Schritt. Dieser Schritt dient zur weiteren Entfernung von verbleibenden flüchtigen Bestandteilen, die im vorherigen Schritt nicht verdampfen konnten. Hierbei wurde eine leichte Trübung der Schicht für alle Kompositssysteme beobachtet. In Kapitel 5.5.1 soll genauer auf diesen Effekt eingegangen werden. Die lichtinduzierte Strukturierung erfolgte mit Hilfe eines Mask Aligners und verschiedenster ausgewählter chrombedampfter Masken, je nach Anwendung. Der Belichtungsschritt wurde für die

Kompositschichten auf Basis des unpolare methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymers unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, um Inhibierungseffekte zu vermeiden (Kap. 3.3.1). Diese können speziell bei radikalischen Polymerisationsmechanismen auftreten und sich störend auf den Prozess auswirken. Im Laufe der Arbeit wurden daher auch die unpolaren epoxy-funktionalisierten Systeme für eine leichtere Prozessierung in Betracht gezogen und untersucht.

Da sowohl die methacrylat- als auch die epoxy-basierten Hybridpolymere als Negativlack (Kap. 3.3) fungieren, konnten nach erfolgter UV-lithographischen Belichtung die unbelichteten Bereiche, unter Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln als Entwicklerlösung, gelöst und so die strukturierten Kompositschichten erhalten werden (Kap. 3.3). Zuletzt wurden verbleibende Silbernanodrähte in den Zwischenräumen des Substrats durch Nachbehandlung entfernt.

Die minimal entwickelte Strukturgröße mit weiterhin hervorragender Auflösung betrug  $10\ \mu\text{m}$ , wobei zu erwähnen ist, dass die Kompositsysteme mit epoxy-funktionalisierten Hybridpolymeren im Allgemeinen eine durchaus bessere Strukturqualität lieferten. Es konnte somit gezeigt werden, dass mittels UV-Lithographie strukturierte Schichten in Form von unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten hergestellt werden konnten, die sowohl optoelektronisch als auch mechanisch Vorzüge zu bieten haben.

Bei den Untersuchungen zur Schichtherstellung und UV-lithographischen Strukturierung zeigen sich jedoch besonders drei auffallende Effekte. Zum einen ist eine leichte Trübung im Prebake-Schritt zu beobachten. Zum anderen zeigte sich ein verbessertes Strukturierungsverhalten mit steigendem Methacrylatgehalt für die Systeme M1-M3 sowie eine leichtere Umsetzung im Falle der epoxy-basierten Kompositsystem E1-E3, aufgrund des unzureichenden Entwicklungsverhalten seitens der methacrylat-basierten Silbernanodraht-Komposite. Weiterhin ist eine Nachbehandlung der hergestellten Proben notwendig, da die Zwischenräume im Prozess nicht vollständig von Silbernanodrähten, aufgrund ihrer hohen Adsorptions-Affinität an entsprechenden Substraten, befreit werden können.

In den folgenden Kapiteln soll die Wahl der Prozessschritte genauer untersucht und die jeweiligen Effekte nochmals aufgegriffen und diskutiert werden.

### 5.5.1 Einfluss des Prebake-Schrittes auf die Kompositschicht

Die hergestellten unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositlösungen für die UV-Lithographische Anwendung enthalten zu Beginn der Verarbeitung einen hohen Lösungsmittelanteil, der die Systeme bezüglich einer homogenen Verteilung stabilisieren soll (Kap. 5.3). Während des Aufschleuderns fällt eine verstärkte Trübung der, durch die enthaltenen Silbernanodrähte, bereits leicht getrüben Kompositschicht auf. Im Prebake-Schritt ist zu Beginn eine weitere Trübung zu erkennen, welche ziemlich rasch in ein leichtes „Aufklaren“ der Kompositschicht übergeht und nach Abkühlen der Probe erneut trüb wird. Dieser reversible Effekt konnte durch wiederholtes Erwärmen erzeugt werden und wurde bereits in vorherigen Arbeiten in der Arbeitsgruppe beobachtet<sup>[152]</sup>. Ein vollständiges „Aufklaren“ war jedoch nicht zu beobachten und aufgrund der Streuung des einfallenden Lichts an den eingearbeiteten Nanodrähten auch nicht zu erwarten. Zur Beschreibung dieses Verhalten wurden verschiedene Ursachen, wie eine fortgesetzte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des Hybridpolymers, Partikelassoziationen sowie beginnende Vernetzungsreaktionen der aktiven funktionellen Gruppen im Hybridpolymer, in Betracht gezogen. Aus Gründen des reversiblen Verhaltens der Proben wurden diese Ansätze jedoch nicht weiterverfolgt, da sie als Ursache für die Trübung ausgeschlossen werden konnten. Eine mögliche Erklärung für die anfängliche Trübung lieferte jedoch die Theorie einer generierten Phasenseparation, infolge einer verringerten Löslichkeit in der Kompositschicht. Durch das Verdunsten von Lösungsmittel ist eine Veränderung der Lösungseigenschaften durchaus vorstellbar. Darauf kann eine Mischung, in diesem Fall die lösungsmittelhaltige Kompositzusammensetzung aus unpolarem Hybridpolymer und Silbernanodraht-Suspension, mit Phasenseparation reagieren. Dabei kann eine Trübung der Mischung, durch verstärkte Entmischung zweier Phasen und die Ausbildung ausreichend streuender Teilchen, entstehen<sup>[173]</sup>. Wird eine obere kritische Temperatur  $T_k$  überschritten, kann die Mischbarkeit durch eine Temperaturerhöhung wiederhergestellt werden. Folglich bewirkt eine ausreichende Energiezufuhr die Erhöhung der Molekülbewegung und somit eine verbesserte Durchmischung der beiden Phasen<sup>[173]</sup>. Für das unpolare Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposit bedeutet das zunächst, dass durch die Vergrößerung der Oberfläche bei der Schleuderbeschichtung und der Prebake-Beginn die Mischbarkeit senkt, aufgrund von verdampfendem Lösungsmittel. Es kommt zu einer Phasentrennung, die durch eine verstärkte Trübung der bereits trüben Kompositschicht zu erkennen ist. Wird jedoch eine bestimmte kritische Temperatur  $T_k$  im Verlaufe des Prebake-Schrittes überschritten, ist eine Verbesserung der Mischbarkeit und somit ein leichtes „Aufklaren“ zu beobachten. Das Abkühlen der Probe sorgt wiederum für eine Trübung, was einer gewissen Entmischung entspricht und die Reversibilität erklärt, jedoch experimentell nur schwer zugänglich ist.

In Abbildung 5.5.1 wurde der beschriebene Effekt der Mischung-Entmischung bei Erwärmen jeweils für die unpolaren methacrylat- und epoxy-funktionalisierten Kompositschichten, aus Übersichtsgründen, in Form eines Diagramms über die Zeit dargestellt.

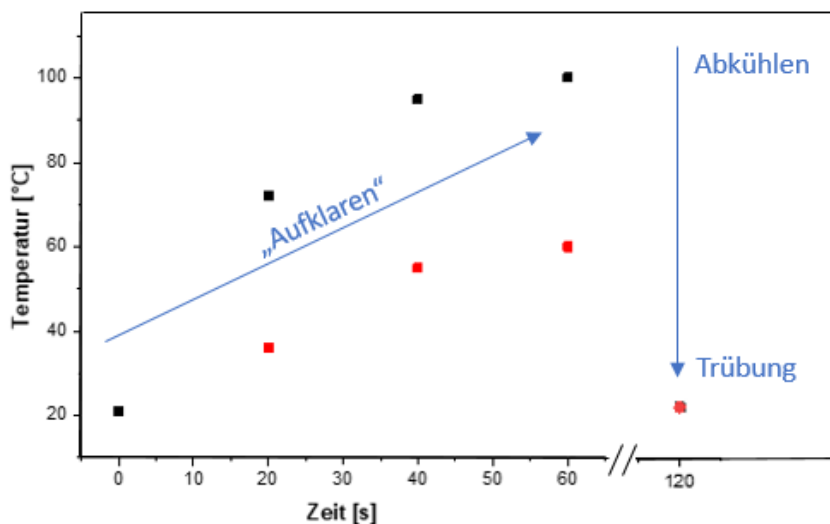


Abb. 5.5.1: Das Mischungs-Entmischungs-Diagramm von unpolaren **methacrylat**- und **epoxy**-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten zur Darstellung der oberen kritischen Temperatur  $T_k$ . Aufgetragen wurden dabei die Zeit sowie die Temperatur der Heizplatte, auf welcher die Kompositschichten erwärmt wurden.

Mit steigender Temperatur ist ein leichtes „Aufklaren“ der Proben zu erkennen. Ein Abkühlen auf Raumtemperatur im Anschluss des Prebake-Schrittes bewirkt wiederum eine Trübung, wie zu Beginn der Durchführung. Die beiden Kompositsysteme unterscheiden sich jedoch in der Temperaturbehandlung, die individuell bestimmt werden muss. Dabei ist vor allem ein vorzeitiges Durchvernetzen der funktionellen organischen Einheiten unbedingt zu vermeiden bzw. diese so gering wie möglich zu halten, um die nachträgliche Prozessschritte, wie das Entwickeln der Strukturen, problemlos durchführen zu können. Ein Durchreagiertes System würde dies, aufgrund der starken kovalenten Bindungen zwischen den Polymereinheiten, nicht ermöglichen. Im Falle des unpolaren methacrylat-funktionalisierten Kompositsystems genügen bereits Temperaturen bis zu 60 °C, um flüchtige Bestandteile defektfrei zu entfernen. Bei höheren Behandlungstemperaturen vernetzen bereits ausreichend aktive Einheiten im Polymersystem, welche den Strukturierungsprozess maßgeblich einschränken. Es hatte sich damit gezeigt, dass die optimale thermische Vorbehandlung (Prebake) für dieses Kompositsystem 1 min bei 60 °C beträgt, um anschließend defektfreie Strukturen erhalten zu können. Das unpolare epoxy-funktionalisierte Kompositsystem lieferte die besten



Ergebnisse bei einer Temperaturvorbehandlung von 1 min bei 100 °C. Mögliche Gründe für die hier angewandten höheren Behandlungstemperaturen kann zum einen durch die räumliche Struktur der funktionellen Gruppe in Form der cycloaliphatischen Epoxy-Gruppe gegeben sein. Durch eine erhöhte Sperrigkeit, im Gegensatz zur Methacrylat-Gruppe, kann eine schnelle Vernetzung der anwesenden Vinyl-Komponenten im unpolaren Hybridpolymer bei Temperaturzufuhr verlangsamt bzw. gehemmt werden. Zum anderen lässt sich aber auch ein mögliches Reaktivitätsverhalten der Methacrylat-Gruppen in Anwesenheit eines Platin-Katalysators sowie eines Hydrosilylierungsreagenzes, welche für die thermische Vernetzung der Vinyl-Komponenten zuständig sind, beim Erwärmen vermuten. Vorversuche dazu zeigten ein unbeabsichtigtes Vernetzungsverhalten der Methacrylat-Einheit, was in einer leichten Abnahme der C=C-Bande bei ca.  $1640\text{ cm}^{-1}$  im  $\mu$ -Raman-Spektrum nach thermischer Behandlung zu erkennen war. Jedoch war dieses Verhalten nur in Abwesenheit von den reaktiveren Vinyl-Gruppen zu beobachten. In der Hybridpolymerzusammensetzung scheint die Raman-Intensität mit zunehmender Temperatur sogar leicht anzusteigen. Dieser Effekt resultiert aus dem Entweichen der flüchtigen organischen Bestandteile und der daraus generierten Anreicherung der funktionellen Gruppen. Folglich übernimmt der beschriebene sterische Aspekt der funktionellen Gruppen bei den Vernetzungseigenschaften eine entscheidende Rolle und beeinflusst dadurch die thermisch induzierte, als auch lichtinduzierte Vernetzung (Kap.5.5.2).

#### 5.5.2 Einflüsse während des UV-lithographischen Prozesses auf die Strukturqualität

Die lichtinduzierte Vernetzung während des Belichtungsschrittes ist der strukturbestimmende Prozess und sorgt dafür, dass das Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposit unlöslich wird. Im Gegensatz zu den unbelichteten Bereichen soll das UV-vernetzte Komposit nach dem Entwicklungsschritt auf dem Substrat zurückbleiben. Dabei handelte es sich bei den unpolaren methacrylat- als auch epoxy-funktionalisierten Hybridpolymeren, wie in Kap. 3.3 beschrieben, um sogenannte Negativlacke, die überwiegend in Mikrosystemtechnik für die Produktion von kleinsten Strukturen im Mikro- und Submikrometerbereich eingesetzt werden. Diese lichtinduzierten Löslichkeitseffekte liegen zum einen einer radikalischen Polymerisation der C=C-Bindung der Methacrylat-Einheit, zum anderen, im Falle der epoxy-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposite, einer kationischen Ringöffnungspolymerisation der Epoxid-Einheit zu Grunde (Kap. 3.3.2). Dadurch kann eine organische Vernetzung im Kompositssystem vorausgesetzt werden, die für photolithographische Anwendungen relevant ist und das gesamte Gerüst zusätzlich verstärkt, um mechanischen Belastungen standzuhalten.

Zur Untersuchung dieser photochemischen Reaktionen wurden  $\mu$ -Raman-spektroskopische Aufnahmen durchgeführt, die orts aufgelöst chemische Informationen an der zu untersuchenden Probe liefern<sup>[173]</sup>. Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie ist dabei Grundvoraussetzung für die inelastische Raman-Streuung<sup>[173]</sup>.

Untersucht wurden zu Beginn der Arbeit das photolithographische Verhalten der unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere, welche 1 Gew.-% UV-Initiator Ciba® Darocur® 1173 enthielten (Kap. 4.2.4). Diese wurden zwischen zwei Deckgläser mit Abstandshaltern als Sandwich präpariert, um die Schichtdicken möglichst konstant zu halten. Es wurden anschließend  $\mu$ -Raman-Spektren der flüssigen Hybridpolymere als Referenz und der photochemisch vernetzten und entwickelten Proben, welche mit Licht im Wellenlängenbereich von 365 nm bestrahlt wurden, aufgenommen. Abbildung 5.5.2 zeigt die Ausschnitte der  $\mu$ -Raman-Aufnahmen vor und nach der Aushärtung zwischen 1200 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  zum direkten Vergleich. Dabei erfolgte die Ermittlung einer erfolgreichen Vernetzung durch Photopolymerisation anhand der Zuordnung der relevanten Banden zu den funktionellen Gruppen.

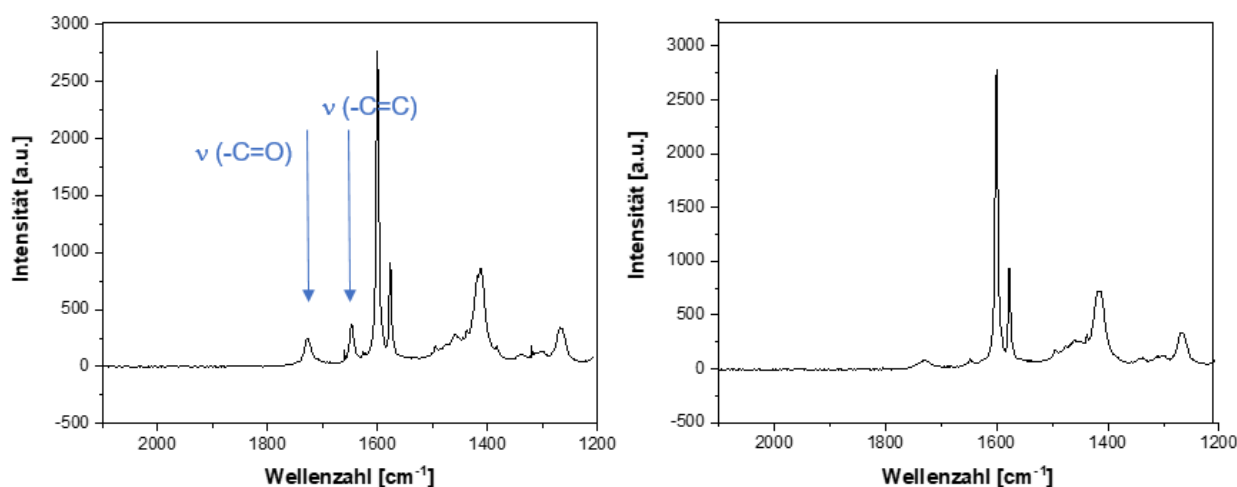


Abb. 5.5.2: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere. Die Pfeile geben die relevanten Banden der (C=C)-Valenzschwingung ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie der (C=O)-Valenzschwingung ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) für die photochemische Vernetzungsreaktion im unbehandelten Zustand (links) wieder. Der rechte Ausschnitt zeigt den Vergleich nach lichtinduzierter Behandlung durch eine UV-Quelle sowie thermischer Nachbehandlung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich mit der Belichtung die, für die photochemische Vernetzungsreaktion, relevanten Banden erwartungsgemäß verändern. So sinkt die Intensität der Banden bei  $1640$  und  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . Diese entsprechen der C=C- sowie der C=O-Einheit der Methacrylat-

Gruppe (Kap. 5.2.1). Durch die lichtinduzierte Polymerisation nimmt die Anzahl dieser Bindungen ab und lässt dadurch eine Verringerung der Bandenintensität erkennen. Die Betrachtung der C=O-Bande lässt, durch den vollständigen Umsatz im Rahmen der Messgenauigkeit, auf eine erfolgreiche Umsetzung bei der Belichtung schließen. Die C=C-Bande wurde zur Auswertung nicht hinzugezogen, da die Hybridsysteme zusätzliche Vinyl-Einheiten für den thermischen Vernetzungsschritt (Kap. 5.2 / 5.4) der Organik, die ebenfalls zur Quervernetzung beitragen, mit sich bringen. Hierbei kann eine vollständige Umsetzung der C=C-Einheit daher erst nach thermischer Vernetzung beobachtet werden (Abb. 5.5.2, rechts). Von entscheidender Bedeutung für die Qualität, die Stabilität des Gesamtnetzwerkes sowie für eine resultierende Reaktionsträgheit der strukturierten methacrylat-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositsysteme nach UV-Behandlung ist ein entsprechend hoher bis vollständiger Umsatzgrad der enthaltenen Methacrylateinheiten. Für die Systeme M1-M3 stellte sich dabei mit steigendem Methacrylatgehalt ein verbessertes Strukturierungsverhalten hinsichtlich der oben beschriebenen Eigenschaften heraus.

Da es sich hierbei um radikalische lichtinduzierte Polymerisationsprozesse handelt, war vor und während des Belichtungsprozesses das Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre, in Form von einer Spülung mit Stickstoff, notwendig. Es ist bekannt, dass Sauerstoff zu den Radikalfängern zählt und dessen Anwesenheit sich somit nachteilig auf die Polymerisationsreaktion auswirkt<sup>[174]</sup>, indem entstandene Radikale in der Reaktion unter Bildung von Peroxoradikalen abgefangen werden und somit die Trägheit der Kettenreaktion fördert, was zur Inhibierung der aufgeschleuderten Schichten (Kap.3.2) führt. Die unpolymersierte Inhibierungsschicht in den oberflächennahen Bereichen (Grenzfläche Luft-Schicht) würde für fehlerhafte Schichtdicken und unzureichender Strukturierung bei hohem Sauerstoffpotential sorgen, was es zu vermeiden galt.

Im Falle der unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymere wurde darüber hinaus ein weiterer Effekt auf die Strukturierung unter Schutzgasatmosphäre ersichtlich. Nach der Belichtung konnte eine dünne verbleibende Schicht zwischen den Strukturen nachgewiesen werden, die sich im anschließenden Entwicklungsschritt nicht entfernen ließ, obwohl diese Bereiche nicht von der Belichtung betroffen waren. Wie aus Abbildung 5.5.3 ersichtlich wird, wurden zum Teil Bereiche vernetzt und somit die Löslichkeit stark herabgesetzt, die während des Belichtungsschrittes von der Maske abgedeckt wurden.

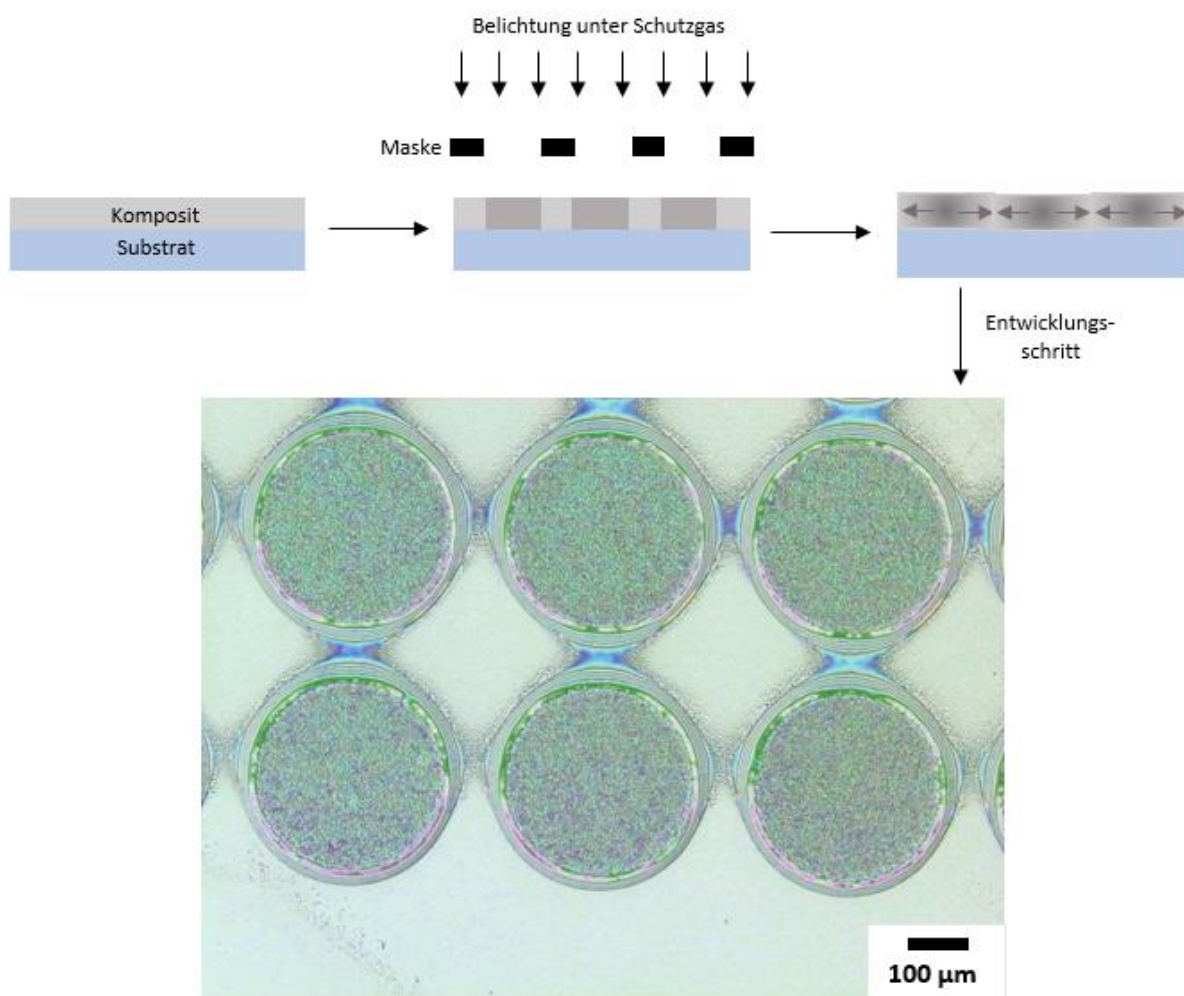


Abb. 5.5.3: Schematische Darstellung des Effektes des Belichtungsschrittes unter Schutzgasatmosphäre auf die Entwicklung der strukturierten Schicht. Die LSM-Aufnahme zeigt eine dünne verbleibende Schicht in den unbelichteten Zwischenbereichen auf dem Substrat, die nicht vollständig entwickelt werden konnte.

Die Schichtdicke nimmt dabei in den Zwischenräumen mit lateraler Entfernung von den belichteten Bereichen für die Strukturierung ab. Insgesamt lässt sich nur eine maximale Abnahme von circa 75 % auf einer Weglänge von 100 µm, mittels der LSM-Aufnahme (Abb. 5.5.3), ermitteln. Folglich wurden auch Schichtbereiche, die von der Maske während der Belichtung mit Schutzgas abgedeckt wurden, unlöslich, was eine Verschlechterung der Strukturauflösung zur Folge hatte. Die Durchführung von  $\mu$ -Raman-Messungen bestätigte nochmals den Verdacht von verbleibenden Kompositmaterial in den Zwischenbereichen, da die auftretenden Signale den relevanten Banden der Methacrylatgruppe aus dem Komposit eindeutig zugeordnet werden konnten. Mit dieser Methode lässt sich gut darstellen, welche Stellen weiterhin ungewollt dünne Schichten in den maskierten Bereichen nach der Entwicklung enthalten.

Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist zurückzuführen auf die sogenannte Schattenpolymerisation<sup>[175]</sup>. Dabei kann eine über die belichteten Bereiche hinweg fortgesetzte

radikalische Polymerisation des verwendeten Materials verursacht werden, die durch Ausschluss von Sauerstoff zusätzlich gefördert wird<sup>[176]</sup>. Nicht belichtete Bereiche nahe den Strukturen lassen sich dadurch auch nicht mehr im Entwicklungsschritt entfernen. Ausschlaggebend ist der Erhalt reaktiver, radikalischer Formen bei der Belichtung, die auch nach Beenden der Lichtinduktion noch initiierend wirken können. Zusätzlich kann eine emittierende Wirkung der Silbernanodrähte auf den Strahlengang des Lichts in die unbelichteten Bereiche nicht ausgeschlossen werden<sup>[175]</sup>. Dies würde ebenfalls eine Polymerisation durch den unbeabsichtigt initiierten Zerfall von UV-Initiator in Gang bringen. Oftmals wird der Effekt für weiche Übergänge von komplizierten Oberflächen in der Automobilbranche genutzt<sup>[177]</sup>, allerdings ist er bei der Herstellung von Mikrostrukturen in der Elektronik, aufgrund der schlechten Auflösung und minimal erreichbaren Strukturgrößen, unerwünscht.

Da die radikalische Polymerisation sehr empfindlich auf die Anwesenheit von Sauerstoff reagiert und dadurch den Effekt der Schattenpolymerisation minimieren bzw. vermeiden könnte, wurde dazu ein direkter Vergleich unter Verwendung von methacrylat-funktionalisierte Kompositproben, die unter normaler Atmosphäre belichtet wurden, angestellt. Diese zeigten durchaus ein verbessertes Strukturverhalten. Daher wird vermutet, dass die starke Reduzierung der Sauerstoffkonzentration im Material bei der Belichtung mit Schutzgas die Terminierungsreaktion bei der Polymerisation drastisch senkt, da die Radikale in die unbelichteten Bereiche der Schicht diffundieren, bevor sie von Radikalfängern, wie den Sauerstoffradikalen, deaktiviert werden können. Ein Fortschreiten der Reaktion konnte unter normaler Atmosphäre durch eine kurze thermische Nachbehandlung, dem Postexposure Bake, zur chemischen Verstärkung der Kompositschicht beobachtet werden. Im Entwicklungsschritt waren hier ebenfalls Rückstände in den Strukturzwischenräumen zu erkennen. Laut Literatur wird die Beweglichkeit des Netzwerkes sowie die der eingeschlossenen Kettenradikale durch eine Temperaturbehandlung gesteigert, wodurch erneut Polymerisationsreaktionen initiiert werden können<sup>[113]</sup>. In der Anwendung sollte daher in beiden Fällen von einer thermischen Nachbehandlung abgesehen werden.

Die bereits erwähnten Nachteile einer Inhibierung durch Sauerstoff, hinsichtlich der fehlerhaften Schichtdicken und unzureichenden Strukturierung, war Grund genug ein geeignetes Verfahren unter inerter Atmosphäre zu etablieren. Die besten Ergebnisse wurden dazu letztendlich mit einer kurzen Belichtungszeit von 10 s, unter vollständiger Umsetzung der UV-aktiven Methacrylat-Gruppe, im Proximity-Modus mit einem Abstand von 10  $\mu\text{m}$  erzielt. Der Abstand diente zum Schutz der Maske und des Komposits vor Kontaktbeschädigung und wurde so gering wie möglich gewählt, um den Schattenwurf in die abgedeckten Bereiche zu reduzieren und die Auflösung zu erhöhen. Anschließend ergab der Entwicklungsschritt in einem M-Pentanon-Isopropanol-Bad (1:1) nach einer Minute die gewünschten Strukturen (Abb.5.5.4).



Abb. 5.5.4: Fotografie- und LSM-Aufnahme einer unpolaren methacrylat-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat. LSM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt bei 10-facher Vergrößerung.

Im Laufe der Arbeit fiel die Wahl schließlich noch auf die Herstellung eines unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymer-Komposit für die photolithographische Anwendung. Die Vorteile liegen hier ganz eindeutig in der weniger empfindlichen kationischen Polymerisationsreaktion der Epoxid-Gruppen und den damit erleichterten Prozessbedingungen unter normaler Atmosphäre. So können bereits vorweg Sauerstoff-inhibierende Effekte, wie sie bei radikalischen Polymerisationen vorkommen, ausgeschlossen werden. Die Untersuchung des photolithographischen Verhaltens erfolgte ebenfalls durch  $\mu$ -Raman-Spektroskopie an flüssigen sowie an photochemisch vernetzten und entwickelten Proben, nach Zugabe von 1 Gew.-% UV-Initiator Cyracure™ UVI-6974 (Kap.4.2.4). Abbildung 5.5.5 zeigt die Ausschnitte der  $\mu$ -Raman-Aufnahmen vor und nach der Aushärtung zwischen 900 und 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

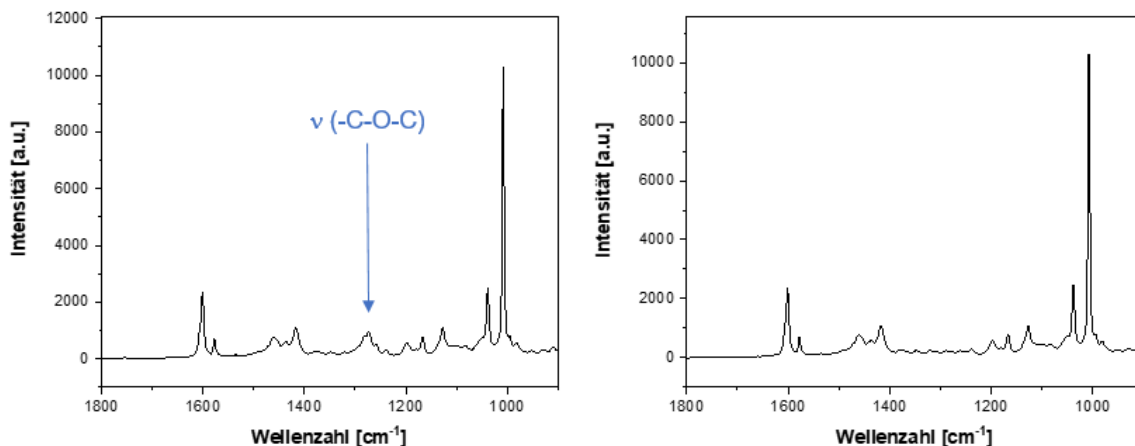


Abb. 5.5.5: Ausschnitt eines  $\mu$ -Ramanspektrums der unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymere. Der Pfeil gibt die relevante Bande der (C–O–C)-Valenzschwingung ( $1275\text{ cm}^{-1}$ ) für die photochemische Vernetzungsreaktion im unbehandelten Zustand (links) wieder. Der rechte Ausschnitt zeigt den Vergleich nach lichtinduzierter Behandlung durch eine UV-Quelle.

Zu erkennen ist, im Falle des unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymers, eine Veränderung im Schwingungsbereich der vernetzenden Epoxy-Gruppe. Erwartungsgemäß sinkt die Intensität der in Kapitel 5.2.2 zugeordneten –C–O–C-Bande bei  $1275\text{ cm}^{-1}$  nach durchgeführter Belichtung<sup>[138]</sup>. Die Betrachtung der –C–O–C-Bande lässt, durch den vollständigen Umsatz im Rahmen der Messgenauigkeit, auf eine erfolgreiche Umsetzung schließen. Im Gegensatz zum methacrylat-funktionalisierten System zeigte die Epoxy-Variante ein verbessertes Strukturverhalten unabhängig vom Epoxygehalt (E1-E3, Kap. 5.2.2). Der photolithographische Prozess wurde dabei ebenfalls, aus oben erwähnten Gründen, im Proximity-Modus mit einem Abstand von  $10\text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt. Ein vollständiger Umsatz der photoaktiven Epoxy-Einheit wurde ab einer Belichtungszeit von 20 s beobachtet. Aufgrund des kationischen Polymerisationsprozesses unter normalen Bedingungen und der daraus resultierenden geringeren Empfindlichkeit gegenüber Nebenreaktionen, wie Schattenpolymerisationen, konnte eine erleichterte Strukturierung erzielt und anschließend eine kurze thermische Nachbehandlung in Form eines Postexposure Bakes zur chemischen Verstärkung des Materials in den belichteten Bereichen sowie zur Termination der Polymerisation (Kap. 3.3.2) herangezogen werden. Die notwendigen Zeiten und Temperaturen hängen dabei insbesondere von thermischen Quervernetzungsverhalten der gewählten Materialien ab. Dieses soll eine Stärkung der bereits photochemisch behandelten Strukturen liefern, gleichzeitig aber auch eine mögliche Entwicklungsrate der unbelichteten Bereiche ausschließen, um eine gute Auflösung in Mitleidenschaft zu ziehen.

Für die epoxy-funktionalisierten Hybridpolymer-Komposite zeigte sich besonders eine Postexposure Bake-Behandlung von einer Minute bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf der Heizplatte nach Belichtung als besonders

erfolgreich. Zuletzt ergab der Entwicklungsschritt in einem Isopropanol-Bad nach einer Minute die gewünschten Strukturen.

Zusammenfassend war eine Strukturierung für die unpolaren methacrylat-, als auch epoxy-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposite umsetzbar. Letztere Variante konnte jedoch vor allem durch die einfache Handhabung während des lithographischen Prozesses und durch eine Unempfindlichkeit gegenüber unerwarteten Reaktionen mit der sie umgebenden Atmosphäre überzeugen. So konnten kleinste Strukturen im Mikrometerbereich erhalten werden, die in folgendem Kapitel jedoch einer Nachbehandlung unterzogen werden mussten, um die Zwischenräume von adsorbierten prozessbedingten Silbernanodrähten am Substrat zu befreien. Dies ist nötig um einen Kurzschluss bei der Anwendung als dehnbare Elektrode zu verhindern.

### 5.5.3 Notwendigkeit einer Nachbehandlung der Strukturzwischenräume

Nach erfolgreicher Strukturierung der Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositssystem, mittels UV-Lithographie, konnten weiterhin silbriger Rückstände in den Zwischenbereichen der unbelichteten Stellen wiederfinden. Eine mikroskopische Betrachtung ergab dabei, dass es sich um reine Silbernanodrähte, die an der Substratoberfläche adsorbiert sind, handelt. Diese blieben im Rahmen des Entwicklungsschrittes haften und wurden nicht von der Entwicklerlösung, wie erhofft, entfernt. Da es aufgrund dessen, nach vollendeter Behandlung bzw. nach thermischer Aktivierung der vorhandenen Silbernanodrähte, zu einer elektrischen Kurzschlussreaktion sowie zu anderen denkbaren Störungen durch die Ablagerungen in den ungewollten Bereichen kommen kann, war ein Entfernen der adsorbierten Nanodrähte unabdingbar. Durch den nicht vorhandenen Schutzeffekt des Hybridpolymers an den unbelichteten Stellen wurde ein Ätzschritt in Betracht gezogen, der die freien Silbernanodrähte angreifen oder binden sollte. Dazu wurden verschiedene Ansätze, von alkalisch wässrigen Lösungen bis hin zu säurehaltigen Mischungen, gewählt, die die Bildung von löslichen Silberverbindungen fördern und so störendes Silber abtragen. Als vielversprechende Variante ergab sich die Ätzwirkung eines sauren wässrigen Gemisches, aus Salpetersäure, Salzsäure und Wasser im Volumenverhältnis 1:1:1<sup>[178]</sup>.



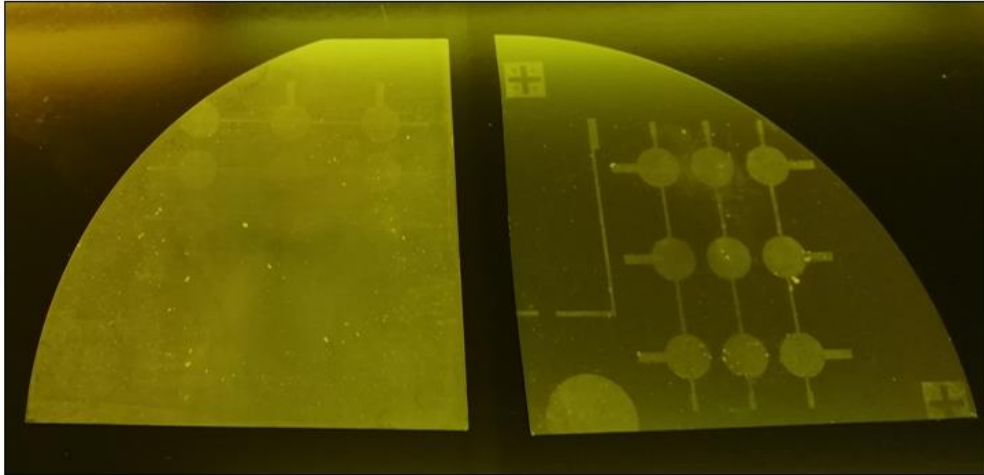


Abb. 5.5.6: Fotografie-Aufnahme einer Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat vor (links) und nach (rechts) der Behandlung mit einer sauren Ätzlösung ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ ) zur Entfernung von übrigen Silber in den Zwischenräumen.

Abbildung 5.5.6 zeigt Aufnahmen von Proben vor und nach der Behandlung im sauren Ätzbad. Nach einer experimentell ermittelten Behandlungszeit von ca. 90 s ist ein nahezu vollständiges Entfernen von Silbernanodraht-Bestandteilen aus den Zwischenbereichen zu beobachten und liefert optisch gesehen ein hervorragendes Ergebnis. Nichtsdestotrotz sind teilweise hohe Werte für die gemessenen Widerstände, nach durchgeführtem Post-bake zur Vernetzung der restlichen funktionellen Gruppen sowie zur Aktivierung der Nanodrähte im Komposit (Kap. 5.4.1), zu vermerken. Da es sich um eine Oberflächenkontaktierung bei der Messung der Widerstände handelt, legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei auch um eine Beschädigung der Oberfläche nach dem Säure-Bad handeln kann. Zur genaueren Untersuchung wurden daher LSM-Aufnahmen von unbehandelten sowie nachbehandelten Kompositstruktur-Proben bei 150-facher Vergrößerung angefertigt (Abb. 5.5.7).

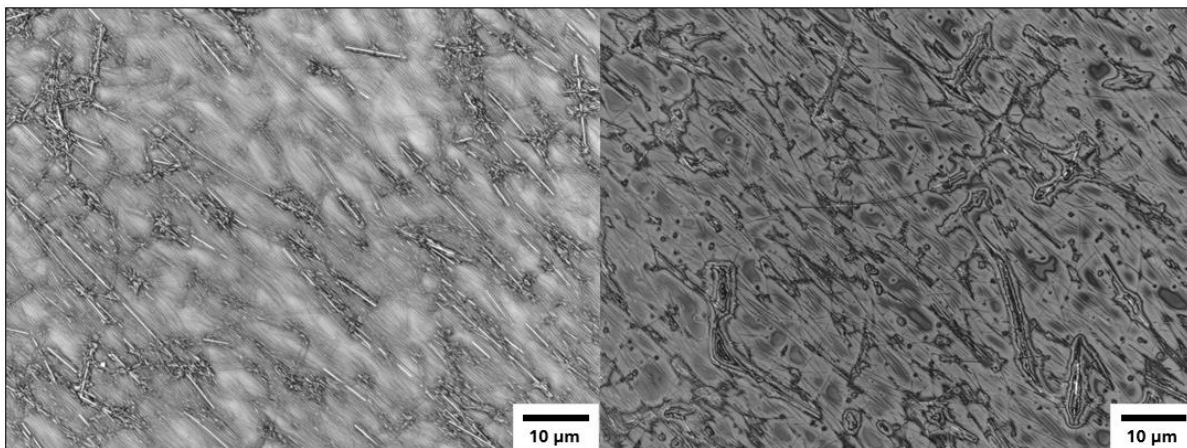


Abb. 5.5.7: LSM-Aufnahme einer Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur vor (links) und nach (rechts) der Behandlung mit einer sauren Ätzlösung ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ ). LSM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt bei 150-facher Vergrößerung.

Dabei lässt sich eine klare Veränderung der Oberflächegebenheit erkennen. Grundsätzlich lassen sich aus dem Komposit, durch die Herstellung bedingte, herausragende Silbernanodrähte als Kontaktpunkte ausmachen. Die Nachbehandlung der Proben in dem ausgewählten Säure-Bad-Gemisch, zur Entfernung übriger freier Silbernanodrähte in den Zwischenräumen, sorgte allerdings auch dafür, dass ebendiese Kontaktpunkte im Komposit durch die saure Lösung angegriffen und größtenteils an der Oberfläche herausgelöst wurden. So konnten vermehrt Lücken im Kompositmaterial festgestellt werden, die vor der Nachbehandlung mit Silbernanodrähten besetzt waren. Daraus erfolgte eine Zunahme des Widerstandes bei den elektrischen Messungen, mittels 4-Punkt-Messung (Kap. 4.3.10).

Um einen negativen Effekt durch die Nachbehandlung zu vermeiden, wurden auf diesem Wege schonendere Möglichkeiten zur Entfernung der Silbernanodrähte in den Zwischenräumen verfolgt. Dabei stellte sich die Spülung mit Wasserstoffperoxid in Form eines Bades als geeignete und erfolgreiche Methode heraus. Die Wahl dieses Prozesses beruht auf dem fotografischen Edeldruckverfahren zur Vervielfältigung fotografischer Abzüge ohne Licht, die sogenannte Katatypie. Das Verfahren liegt einer typischen chemischen Katalysereaktion zugrunde, bei dem Silber die Eigenschaft besitzt Wasserstoffperoxid katalytisch in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen. In der Schicht eines Negativs liegt metallisches Silber fein verteilt vor. Dabei sind dunkle Bereiche dichter belegt als helle Bereiche, was zu einer erhöhten Zersetzung von Wasserstoffperoxid führt und damit zur Bildgebung des Negativs. Das Silber jedoch bleibt unverbraucht<sup>[179]</sup>. Welchen Vorteil diese Methode mit sich bringt, veranschaulichen die folgenden Ergebnisse.

Für die Durchführung wurde zunächst eine mal eine Petrischale mit 30-prozentiger Wasserstoffperoxid-Lösung befüllt. Die strukturierten Kompositproben wurden nach dem UV-

lithographischen Prozess ca. eine Minute darin gespült. Dabei konnte ein starkes Sprudeln in den Zwischenräumen, welche weiterhin von adsorbierte Silbernanodrähte nach dem Entwicklungsschritt belegt waren, festgestellt werden. Die Strukturen hingegen wiesen nur leichte Sprudeleffekte an der Oberfläche auf. Die Proben wurden schließlich mit destilliertem Wasser abgespült und mit Hilfe von Druckluft getrocknet.

Aufgrund des sprudelnden Effekts, hervorgerufen durch die katalytische Wirkung des Silbers auf das Wasserstoffperoxid, konnte eine Art „mechanisches Ablösen“ der Silbernanodrähte in den ungeschützten Zwischenräumen beobachtet werden. Das abgelöste unverbrauchte Silber war als solches mit bloßem Auge an der Oberfläche der Spüllösung zu erkennen. Mikroskopische Aufnahmen der darin schwimmenden Bestandteile bestätigten zusätzlich die Anwesenheit von Silbernanodrähten. Diese auftretende Kraft bei der katalytischen Zersetzung in Form von Sprudeln wurde dabei zum klaren Vorteil genutzt, um eine schonende Befreiung der Zwischenräume, welche mit Silbernanodrähten belegt sind, nach der Entwicklung zu bewirken und somit elektrischen Störquellen zu vermeiden. Die Untersuchung der geeigneten Behandlungszeit ist in Abbildung 5.5.8 dargestellt.

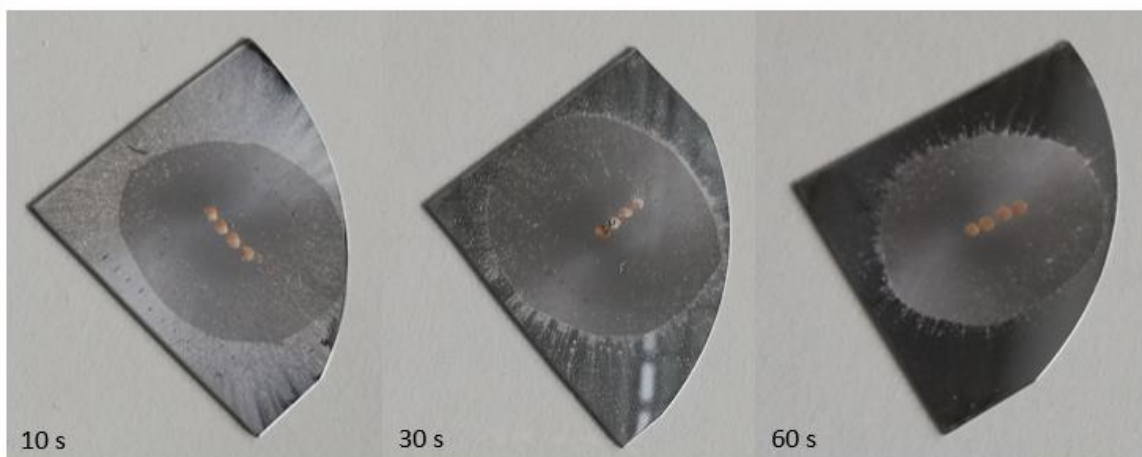
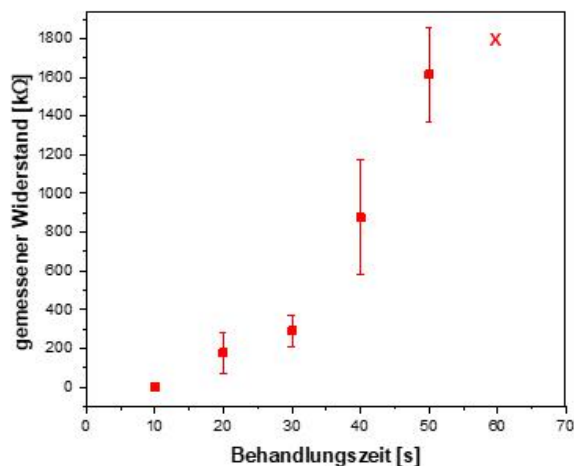


Abb. 5.5.8: Darstellung der Behandlungszeiten in einem Wasserstoffperoxid-Bad zur Entfernung von übrigen Silbernanodrähten unter Auftragung der gemessenen Widerstände [kΩ] in den unbelichteten Zwischenräumen. Die Proben wurden einem Post-bake zur Aktivierung und vollständigen Vernetzung ausgesetzt, um anschließend elektrische Messungen durchführen zu können. Die Fotografie-Aufnahme einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur zeigt die Wirkung nach 10 s, 30 s und 60 s Behandlungszeit. Die Widerstände in den belichteten Bereichen blieben dabei unverändert [ $< 5 \Omega$ ].

Mit steigender Behandlungszeit im Wasserstoffperoxid-Bad kann eine Zunahme des gemessenen Widerstandes in den unbelichteten Bereichen festgestellt werden. Die elektrischen Messungen konnten jedoch erst nach einem Post-Bake-Schritt bei entsprechender Temperatur zur Aktivierung der Silbernanodrähte, als auch zur finalen vollständigen Vernetzung des Komposits durchgeführt werden (Kap. 5.4.1). Nach 60 s war schließlich kein elektrisch leitender Charakter mehr in den Zwischenbereichen, durch eine schonende Befreiung von anhaftenden Silbernanodrähten, zu verzeichnen. Die Kompositstrukturen wurden durch den gewählten Prozess nicht angegriffen und wiesen somit auch keine elektrische Einbuße auf [ $< 5 \Omega$ ]. Eine optische Untersuchung mittels LSM-Aufnahmen bei 10-facher Vergrößerung zeigen in Abbildung 5.5.9 die relevanten Bereiche.

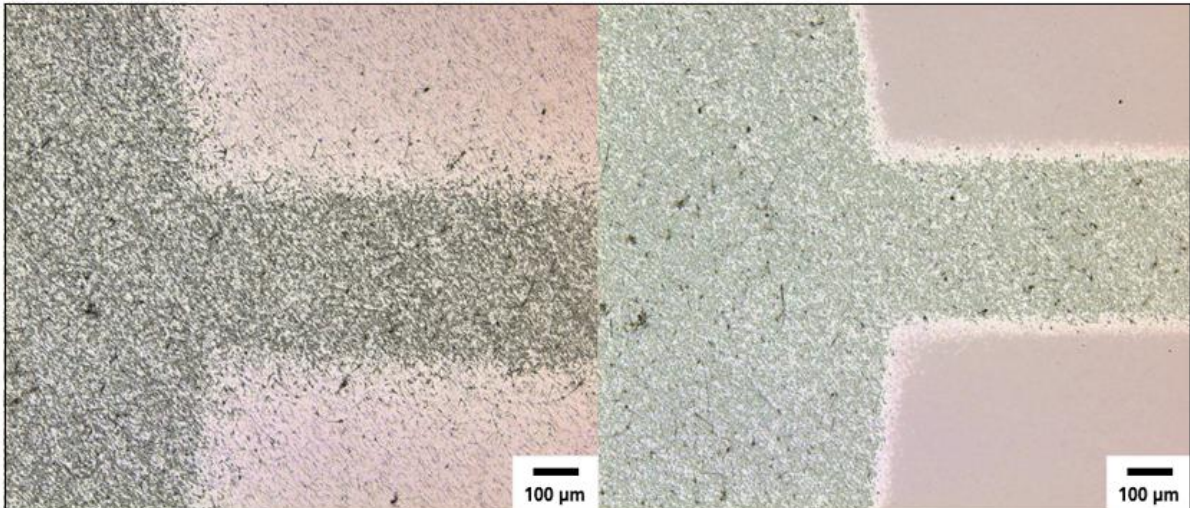


Abb. 5.5.9: LSM-Aufnahme einer unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat. Die Aufnahmen zeigen einen Strukturausschnitt vor (links) und anschließender Nachbehandlung (rechts) in einem Wasserstoffperoxid-Bad bei 10-facher Vergrößerung.

Wie bereits angenommen befinden sich keine übrigen Nanodrähte in den entwickelten Bereichen nach Behandlung mit Wasserstoffperoxid. Folglich konnten ebendort auch keine elektrischen Pfade verzeichnet werden, ganz im Gegenteil zu den erhaltenen Kompositstrukturen. Die im Hybridpolymer befindlichen Silbernanodrähte konnten vor einem „mechanischen Herauslösen“ durch den Sprudeffekt geschützt und nach thermischer Aktivierung im Post-bake-Schritt erfolgreich kontaktiert werden. Abbildung 5.5.10 zeigt nochmals eine Fotografie- sowie dazugehöriger LSM-Aufnahme des Bildausschnittes eines solchen leitenden Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositpfades.

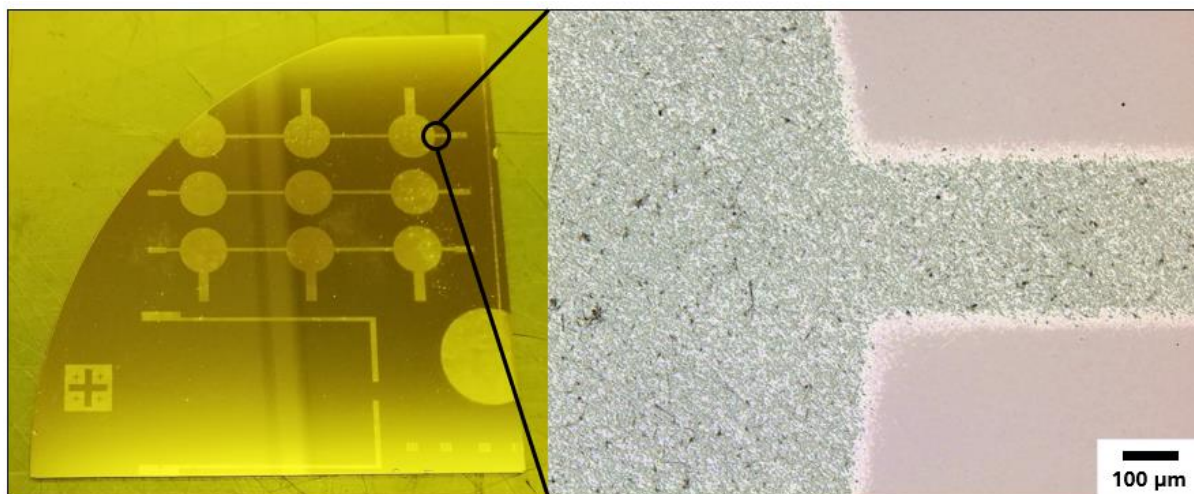


Abb. 5.5.10: Fotografie- und LSM-Aufnahme des markierten Bildausschnittes einer leitenden unipolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstruktur auf Si-Wafer als Substrat. LSM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt bei 10-facher Vergrößerung.

Wie aus den Bildern ersichtlich wird, sind die Kompositstrukturen klar getrennt von den entwickelten und schonend nachbehandelten Bereichen. Damit ist eine hohe strukturelle Auflösung durch den Einsatz eines UV-lithographischen Prozesses zur Herstellung von leitenden, transparenten und dehnbaren Elektroden gegeben, welche Schwerpunkt der laufenden Forschung ist. Somit ist eine erfolgreiche Umsetzung durch die einzeln erarbeiteten Schritte gegeben.

Zuletzt wurde in Kapitel 5.5.4 der Zusammenhang zwischen den eingebetteten Silbernanodrähten und dem perkolierenden Verhalten bei Variation der Linienbreite der Kompositstrukturen aufgegriffen, da hier erwartet wurde, dass diese einen entscheidenden und limitierenden Faktor für die elektrischen Eigenschaften liefern.

#### 5.5.4 Zusammenhang zwischen dem perkolierenden Verhalten von Silbernanodrähten im Komposit bei Abnahme der Linienbreite der Kompositstruktur

Da die Silbernanodrähte die entscheidende Rolle in der Netzwerkverteilung für ein perkolierendes und folglich elektrisch leitendes System spielen, stellte sich die Frage, welche Auswirkungen eine Abnahme der Strukturbreite der Leiterbahnen aus den ausgewählten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositssystemen zur Folge hätte. Der Grundgedanke dahinter war ein möglicher limitierender Faktor hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften durch abnehmende Netzwerkbindung.

Eine Testreihe des unpolaren epoxy-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposits lieferte erste Anhaltspunkte. Die Durchführung erfolgte an strukturierten leitfähigen Bahnen in der Größenordnung von 30 bis 990  $\mu\text{m}$  (Abb. 5.5.11). Mittels 4-Punkt-Messung konnte der Flächenwiderstand der einzelnen Leiterbahnen bestimmt und in Abbildung 5.5.11 dargestellt werden.

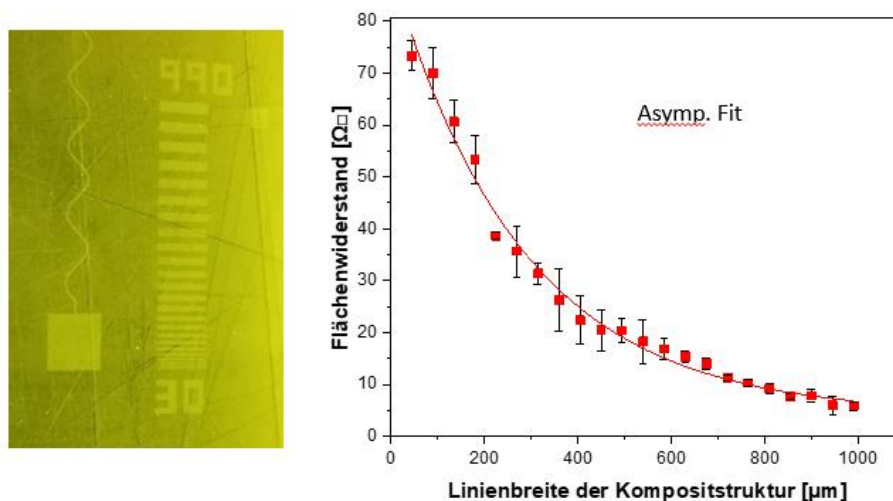


Abb. 5.5.11: Fotografie-Aufnahme von leitenden unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositstrukturen auf Si-Wafer als Substrat. Im Graph dargestellt sind die experimentell ermittelten Daten zum Flächenwiderstand bei unterschiedlichen Strukturbreiten der Leiterbahnen sowie die asymptotische Annäherung in Form eines exponentiellen Fits. Die Fehlerbalken sind schwarz markiert.

Der dargestellte Graph zeigt eine Zunahme des Flächenwiderstandes hin zu geringen Strukturbreiten der hergestellten Komposit-Leiterbahnen. Mit schmäler werdenden Linienbreiten in Richtung der Leitung macht sich ein zunehmend anisotropes Verhalten bemerkbar. Dies ist auf ein unzureichend elektrisches Netzwerk durch reduzierte Kontakte der Nanodrähte zurückzuführen, die aufgrund der eingeschränkten Netzwerk-Ausdehnung („Perkolationsbreite“) durch die Prozessierung vereinzelt, oder teilweise ohne Zusammenhalt vorliegen. In Folge einer asymptotischen Annäherung und der zunehmenden Netzwerkdichte ist eine Steigung der Wahrscheinlichkeit zu beobachten, dass sich kontinuierlich elektrische Pfade mit breiter werdenden Leiterbahnen ausbilden, bis das Netzwerk schließlich elektrisch isotrop ist.

Da sich eine klare und zerstörungsfreie Kontaktierung bei sehr geringen Linienbreiten unter 50  $\mu\text{m}$ , durch ungenaues Aufsetzen der vier Messspitzen, nur schwer bzw. nicht umsetzen ließen, sollte für weitere Versuche eine konventionelle 2-Punkt-Kontaktierung in Betracht gezogen werden. Die Leiterbahn-Strukturen wurden dabei mit Hilfe eines passend dazu entworfenen Layouts für eine Amplitudenmaske, wie sie in Abbildung 5.5.12 zu sehen ist, umgesetzt.

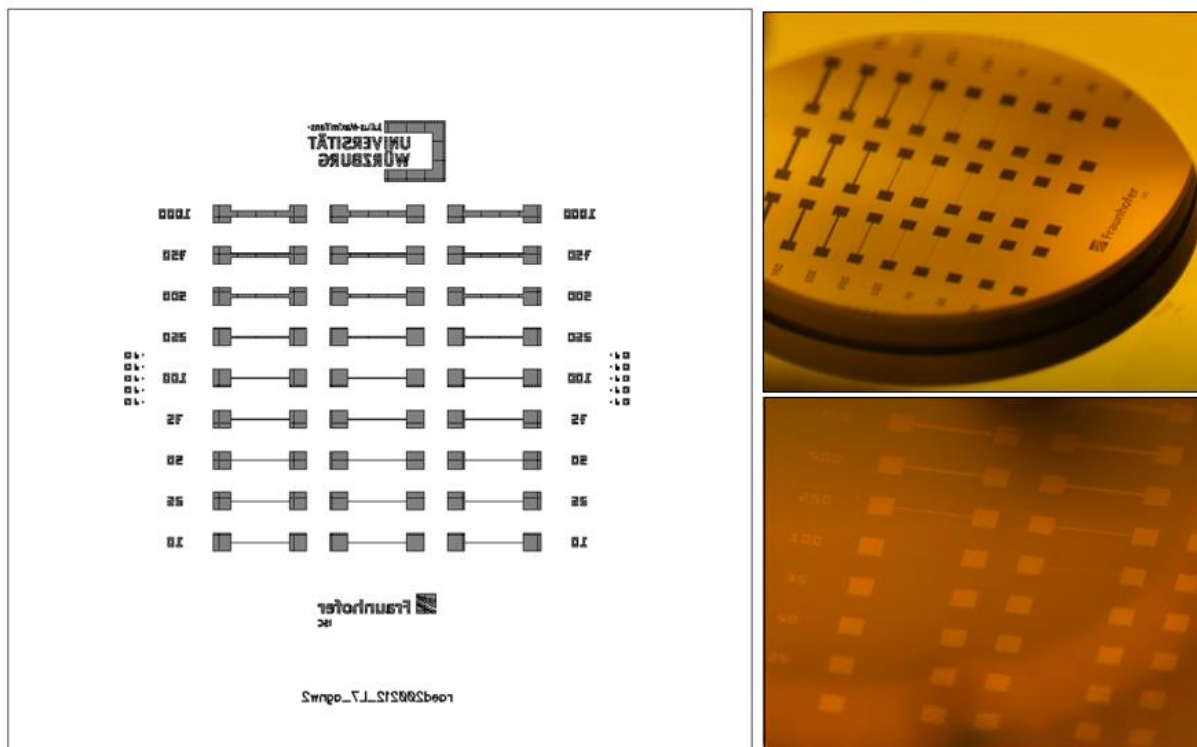


Abb. 5.5.12: Entworfenes Amplitudenmasken-Layout (Darstellung der Chromseite) für die konventionelle 2-Punkt-Messung der Leiterbahnen bei verschiedenen Strukturbreiten sowie erfolgreich strukturierte Proben auf Si-Wafer als Substrat.

Die Darstellung des Maskenlayouts zeigt dabei die Chromseite. Die grau gefärbten Bereiche entsprechen den transparenten Flächen und sind strukturgebend, wohingegen der weiße Hintergrund durch eine vollständige Verchromung vor UV-Einstrahlung bei lithographischen Prozessen schützen soll. Die Leiterbahnstrukturen variieren insbesondere in ihrer Stegbreite von 10 bis 1000  $\mu\text{m}$  und bieten an den Enden gleichmäßig große Flächen für eine unkomplizierte 2-Punkt-Kontaktierung. Die Wiederholung der Struktur-Einheiten soll zudem einem tieferen statistischen Verständnis dienen und die Auswertung der geforderten Daten unterstützen.

Es wurden bereits erfolgreich Strukturierungsversuche mit entsprechender Maske durchgeführt (Abb. 5.5.12), jedoch konnten die geplanten Versuchsreihen, aufgrund von Umständen, bisher nicht durchgeführt werden. Diese sollen daher getrennt von dieser Arbeit erarbeitet und hinsichtlich ihres elektrischen sowie ihres mechanischen Verhaltens genauer betrachtet werden.

In folgendem Kapitel sollen die gewonnenen Ergebnisse prägnant zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Versuche gegeben werden, um so ein noch tieferes wissenschaftliches Verständnis im Bereich der chemischen Grundlagen sowie der Anwendungstechnik zu ermöglichen.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich Silbernanodrähte unter Verwendung eines modifizierten Polyolprozesses nach Sun *et al.*<sup>[43-45]</sup> synthetisiert. Dabei wurde die Reproduzierbarkeit der Synthese, durch Anpassung von Reaktionsparameter, gesteigert mit einer durchschnittlichen Länge der Nanodrähte von  $\sim 12 \mu\text{m}$  und Durchmessern um die 50 nm. Die Untersuchungen der Silbernanodrähte erfolgten auf optischer Ebene, mittels LSM und REM (Kap. 5.1/Kap. 9). Im Zuge dieser Arbeit wurde mit unterschiedlich langen Silbernanodraht-Chargen gearbeitet, um mögliche Verhaltensmuster, hinsichtlich der Kompatibilität, bei der Herstellung von Kompositsystemen zu erfassen und ergänzende Perspektiven anzubringen (Kap. 5.4). Entsprechend wurde auf den ausgewählten Harzsystemen aus Kapitel 5.2 aufgebaut, die sich vor allem in ihrer Polarität unterscheiden.

Weiterhin sollte ein Konzept zur Herstellung transparenter leitfähiger und elastischer Silbernanodraht-Kompositschichten erarbeitet werden, die zudem UV-strukturierbar sind. Dies wurde auf Basis von Hybridpolymeren, in Form von anorganisch-organischen Polymersystemen (ORMOCER®e), als Matrixmaterial umgesetzt. Die kovalenten Verknüpfungsmöglichkeiten des anorganischen Netzwerks sowie der organisch vernetzbaren Strukturgruppen dieser nanoskaligen Hybridpolymere konnten gezielt den Erfordernissen angepasst werden. Eigenschaften wie die geforderte Transparenz sowie chemische oder thermische Stabilität wurden durch das anorganische Netzwerk bestimmt. Wohingegen Eigenschaften wie Elastizität, einfache Verarbeitbarkeit von Materialkompositen durch Funktionalisierung, Strukturstabilität und besonders die Möglichkeit einer photochemischen Strukturierbarkeit durch die Verknüpfung des organischen Netzwerkes bestimmt wurden. Mit Hinzunahme weiterer funktionellen Gruppen (R) wurde zusätzlich Einfluss auf die Materialeigenschaften genommen (Kap. 5.2).

Dazu wurden zwei Funktionsklassen, welche auf dem Grundharzsystem (Kap.5.2) aufbauen, erarbeitet. Es handelte sich zum einen um unpolar methacrylat-funktionalisierte, zum anderen um epoxy-funktionalisierte Hybridpolymere (Kap. 5.2.1/Kap.5.2.2), die im Laufe der Arbeit den Anforderungen angepasst wurden. Die photochemische Polymerisierbarkeit und die Elastizität waren dabei Grundvoraussetzung und wurden für beide Systeme erfüllt. Die Untersuchung der Hybridpolymere erfolgte durch spektroskopische Analysen, wie NMR und  $\mu$ -Raman, sowie durch Ermittlung der mechanischen Kenndaten.

Zur Erfüllung der elektrischen Eigenschaften wurden die Silbernanodrähte in die hergestellten Hybridpolymere, sowie in Referenzsysteme aus Silikon und einem bereits untersuchten polaren

Hybridpolymer, eingearbeitet und zu dünnen Kompositschichten verarbeitet. Dabei spielten die Polaritätsunterschiede bei der Kompatibilität eine Rolle (Kap. 5.3). So wurde das Verhalten in einem stark unpolaren Silikonssystem, über unpolare Hybridpolymere bis hin zu einem polaren Hybridpolymer untersucht und bewertet. Es wurden speziell zwei Ansätze verfolgt:

1. Die Modifizierung der Silbernanodrähte durch Ligandenaustausch
2. Die Überbrückung von Polaritätsunterschiede durch Einsatz eines Lösungsmittelgemischs

Letzteres lieferte den vielversprechendsten Weg zur Herstellung eines homogenen Materialkomposits, der anschließend zu transparenten leitfähigen und elastischen Kompositschichten umgesetzt wurde. Die Untersuchung der Kompositschichten konzentrierte sich dabei auf die elektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften. Mit Prozesstemperaturen von unter 250 °C zur Aktivierung des Silbernanodraht-Netzwerkes in den Materialkompositen und einem kritischen Volumenanteil von ca. 1 Vol.-% für durchschnittliche Nanodrahtlängen von 12 µm wurden im Vergleich zu dem handelsüblichen Oxidsystem, ITO, bereits hervorragende Voraussetzungen geschaffen. Besonders die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Silbernanodraht-Kompositschichten unter 10 Ω stehen denen des ITO's mit ~ 10-55 Ω<sup>[161]</sup> in keiner Weise nach und sind für damit für viele technische Anwendungen bestens geeignet. Transmissionen um die 80 % bieten zudem die z.B. in der Displayanwendung geforderten Voraussetzungen.

Ein tabellarischer Überblick (Tab. 5.4.2) der bisherigen Ergebnisse aus den Kapiteln 5.4.1 – 5.4.3 wurde zur technischen Bewertung erfasst und dem ITO gegenübergestellt.

Da das Oxidsystem aus mechanischer Sicht für viele Anwendungen ausscheidet, wurde der Fokus besonders auf das elektrische Verhalten der Kompositschichten bei mechanischer Belastung, in Form von Dehnung, gelegt. Zur Auswahl standen dabei das Silikonkomposit als Referenz und die eigens hergestellten unpolaren methacrylat-funktionalisierten Hybridpolymer-Komposite. Das polare Referenz-Hybridpolymer fiel, aufgrund seines spröden Charakters ursprünglich für kratzfeste Anwendungen entwickelt, aus.

Im Falle der Silikon-Kompositschichten tritt eine reversible Zunahme des Oberflächenwiderstandes infolge von mechanischer Beanspruchung ab einer Dehnung von über 30 % auf. Für die unpolaren Hybridpolymer-Kompositschichten hingegen wurde eine Zunahme schon ab 15 % Dehnung festgestellt und lieferte damit signifikant schlechtere Vergleichswerte zum Silikon auf, welches noch bei weit höheren mechanischen Belastungen gute elektrische Eigenschaften vorzuweisen hatte. Der leitende Charakter der unpolaren Hybridpolymer-Kompositschichten hielt einer mechanischen Belastung bis zu 30 % stand, ließ anschließend allerdings, durch beginnende Risse in der Matrix und dem plötzlichen Verlust des elektrischen Netzwerkes, stark nach (Kap. 5.4.4). Insgesamt konnte gezeigt werden, sowohl die unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten, als auch die Silbernanodraht-

Silikon-Kompositschichten, für dehnbare Anwendungen bis zu 30 % Dehnung anwendbar sind. In Bezug auf die elektromechanischen Eigenschaften zeigte das Silikonsystem dennoch Vorteile gegenüber dem unpolaren Hybridpolymer. Daher wurde bereits ein alternatives unpolares Hybridpolymersystem, beispielsweise das E2 aus Kapitel 5.2.2 mit seinen verbesserten Bruchdehnungseigenschaften, zur Optimierung erarbeitet und synthetisiert.

Da ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit in der UV-lithographischen Mikrostrukturierung der dehnbaren Silbernanodraht-Materialkomposite lag, waren primär die hergestellten unpolaren Hybridpolymere in diesem Fall zielführend. Diese Funktion sollte beispielsweise für Anwendungen im Design von transparenten dehnbaren Schaltkreisen möglich sein und dadurch zunehmend an Attraktivität im Bereich der Mikroelektronik gewinnen.

Der Prozess zur Herstellung photostrukturierter Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten konnte dabei in vier Schritte eingeteilt werden. Nach der lichtinduzierten organischen Polymerisation der UV-aktiven Gruppen erfolgte zunächst die Entfernung von nicht belichteten Bereichen mit Hilfe eines Entwicklerbads. Der dritte Schritt beinhaltete eine Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid, um in den Zwischenbereichen anhaftende Silbernanodrähte schonend zu entfernen (Kap. 5.5.3). Zuletzt wurde eine finale Temperaturbehandlung zur Vernetzung der thermisch aktiven organischen Bestandteile im Kompositsystem und zur Aktivierung des Silbernanodraht-Netzwerkes durchgeführt. Bei der UV-lithographischen Strukturierung machten sich einige unerwartete Effekte bemerkbar. Zum einen konnte eine reversible Trübung der Schichten im Prebake-Schritt in Kapitel 5.5.1 beobachtet werden, was jedoch auf eine Phasenseparation zurückgeführt werden konnte. Zum anderen wurde im Falle der methacrylat-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten, basierend auf der radikalischen Kettenpolymerisation, eine lichtinduzierte Vernetzung auch in die unbelichteten Bereiche unter Stickstoff-Atmosphäre vernommen (Schattenpolymerisation). Im Laufe der Arbeit fiel die Wahl schließlich auf die Herstellung von unpolaren epoxy-funktionalisierten Hybridpolymer-Kompositen für die photolithographische Anwendung. Zusammenfassend war eine Strukturierung für die unpolaren methacrylat-, als auch epoxy-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Komposite umsetzbar. Letztere Variante konnte jedoch vor allem durch die einfache Handhabung während des lithographischen Prozesses und durch eine Unempfindlichkeit gegenüber unerwarteten Reaktionen mit der sie umgebenden Atmosphäre überzeugen. Es konnten kleinste Strukturen im Mikrometerbereich erhalten werden.

Erste Versuche wurden weiterhin zu dem perkolierenden Verhalten der unpolaren Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositsysteme in Bezug auf eine Abnahme der Strukturbreite von Leiterbahnen durchgeführt. Der Grundgedanke dahinter war ein möglicher limitierender Faktor hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften durch abnehmende Netzwerkbindung.

Bei der Auswertung und Diskussion der Ergebnisse der behandelten Thematik ergaben sich einige Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen. Diese konnten jedoch nicht im zeitlichen und thematischen Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden. Interessant wären dabei die genauen Vorgänge bei mechanischer Belastung, um die Reversibilität zurück zum ursprünglichen Oberflächenwiderstand im entspannten Zustand, zu ergründen und die Frage zu klären, ob es sich tatsächlich um „lokale Sintereffekte“ im Netzwerk nach thermischer Aktivierung handelt. Wie in Kapitel 5.4.4 erwähnt könnte zum einen eine optische Betrachtung, mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops, in Frage kommen. Zum anderen wäre der Nachweis der Theorie in Form eines Schädigungsmechanismus zu ergänzen, der das Verhalten in den Grenzbereichen wiedergeben soll. Hierbei würden die Kompositschichten nach einer thermischen Behandlung, oberhalb der ermittelten optimalen Aktivierungstemperatur, gleichzeitig aber auch unterhalb der Degradationstemperatur, mechanisch getestet. Diese dürften ein „Versintern“ der Nanodrähte nach vollständiger PVP-Entweichung implizieren und ein irreversibles elektrisches Verhalten bei Dehnung liefern.

Daneben wären weitere mechanische Versuchsreihen mit unpolaren epoxy-funktionalisierten Silbernanodraht-Hybridpolymer-Kompositschichten, wie Zyklusfahrten bei festgelegter Dehnung oder die Optimierung der elektromechanischen Eigenschaften durch ein „Vordehnen“ des Substrats<sup>[180]</sup> bzw. durch spezielle Strukturgebung<sup>[167]</sup>, denkbar. Auch die Langzeitstabilität solcher leitenden elastischen Materialkomposite, in Form von Klimatests etc., wäre besonders für den Anwendungsbereich von großer Bedeutung.

Der genaue Zusammenhang zwischen dem perkolierenden Verhalten von Silbernanodrähten im Komposit bei stetiger Reduzierung der Linienbreite der Kompositstrukturen bedarf, aufgrund zeitlicher Umstände, einer Weiterführung. Dabei soll das elektrische sowie mechanische Verhalten von Leiterbahnen im Mikrometermaßstab statistisch erfasst und verstanden werden.

## 7. Summary and Outlook

In the context of the present work, silver nanowires were successfully synthesized using a modified polyol process according to Sun *et al.*<sup>[43-45]</sup>. The reproducibility of the synthesis was increased by adjusting the reaction parameters. Silver nanowires with an average length of the of  $\sim 12 \mu\text{m}$  and diameters of around 50 nm were obtained. The investigations of the silver nanowires were carried out on an optical level, using LSM and SEM (Section 5.1 / Section 9). In this work silver nanowire batches of different lengths were used in the manufacture of composite systems with regard to compatibility. Correspondingly, the selected resin systems from chapter 5.2 with different polarities were introduced.

Furthermore, a concept to produce transparent conductive and elastic silver nanowire composite layers should be developed which can also be structured photochemically. This was implemented in form of inorganic-organic polymer systems (ORMOCER®e) as matrix material. The covalent linkage possibilities of the inorganically network as well as the organically crosslinkable structural groups of these nanoscale hybrid polymers could be systematically adapted to the requirements. The inorganic network determined properties such as the required transparency and chemical or thermal stability. On the other hand, properties such as elasticity, easy processing of material composites through functionalization, structural stability and the possibility of UV-lithography were determined by linking the organic network. With the addition of further functional groups (R) the material properties were also influenced (Section 5.2).

For this purpose, two functional classes based on the basic resin system (Section 5.2) were developed. On the one hand, there were non-polar methacrylate-functionalized hybrid polymers and, on the other hand, epoxy-functionalized (Section 5.2.1 / Section 5.2.2). Both were adapted to the requirements. The photochemical polymerizability and the elasticity were basic requirements and were fulfilled for both systems. The hybrid polymers were investigated by means of spectroscopic analyzes, such as NMR and  $\mu$ -Raman, and by determining the mechanical characteristics.

To provide the electrical properties, the silver nanowires were incorporated into the hybrid polymers, as well as into a silicone matrix and a polar hybrid polymer as reference systems, followed by processing thin composite layers. The polarity differences are relevant in case of the compatibility (Section 5.3). The behavior in a strongly non-polar silicone system, through non-polar hybrid polymers to a polar hybrid polymer, was investigated and evaluated. Two approaches were specifically pursued:

- 1) The modification of the silver nanowires by ligand exchange
- 2) The avoiding of polarity differences by using a solvent mixture

The latter provided the most promising way to produce a homogeneous material composite to receive transparent conductive and elastic composite layers.

The investigation of the composite layers concentrated on the electrical, optical, and mechanical properties. Compared to the commercially available oxide system, ITO, excellent results have already been received with process temperatures below 250 ° C for activating the silver nanowire network in the material composites and a critical volume fraction of approx. 1% by volume, using average nanowire lengths of 12  $\mu\text{m}$ . In particular, the electrical properties of the manufactured silver nanowire composite layers below 10  $\Omega$  are in no way inferior to those of the ITO with  $\sim 10\text{-}55 \Omega^{[161]}$  and are therefore ideally suited for many technical applications. Transmissions around 80% also provide the required conditions in the display application.

An overview (Tab. 5.4.2) of the previous results from Chapters 5.4.1 - 5.4.3 was recorded for technical assessment and compared with the ITO.

This work focused particularly on the electrical behavior of the composite layers under mechanical stress in form of elongation. There was a choice between the silicone composite as a reference and the non-polar methacrylate-functionalized hybrid polymer composites. The polar reference hybrid polymer, originally developed for scratch-resistant applications, failed due to its brittle character.

In the case of the silicone composite layers a reversible increase in surface resistance occurs because of mechanical stress from an elongation of more than 30%. For the non-polar hybrid polymer composite layers an increase was found from 15% elongation and thus provided significantly poorer comparative values. The conductive character of the non-polar hybrid polymer composite layers withstood a mechanical load of up to 30%. The sudden loss of the electrical network (Section 5.4.4) was observed due to cracks in the matrix. Overall, it was possible to show that both the non-polar silver nanowire hybrid polymer composite layers and the silver nanowire silicon composite layers can be used for stretchable applications up to 30% elongation. In terms of electromechanical properties, the silicone system was more promising. Therefore, an alternative non-polar hybrid polymer system has already been developed and synthesized for optimization (E2 from Chapter 5.2.2).

Another focus of the work was the UV-lithographic microstructuring of the stretchable silver nanowire material composites. In this case, the non-polar hybrid polymers produced were primarily effective. The design of transparent, flexible circuits should be possible and thereby become increasingly attractive in the field of microelectronics.

The process could be divided into four steps. After the light-induced organic polymerization of the UV-active groups, non-exposed areas were first removed with the aid of a developer bath. The third step included post-treatment with hydrogen peroxide, to gently remove adhering silver nanowires in the

intermediate areas (Section 5.5.3). Finally, a temperature treatment was carried out to cross-link the thermally active organic components in the composite system and to activate the silver nanowire network. During processing, some unexpected effects became noticeable. On the one hand, a reversible clouding of the layers in the prebake step could be observed in Section 5.5.1, that could be attributed to a phase separation. On the other hand, in the case of the methacrylate-functionalized silver nanowire hybrid polymer composite layers light-induced crosslinking was also observed in the unexposed areas under a nitrogen atmosphere (shadow polymerization). In the course of the work, the choice finally fell on the production of non-polar epoxy-functionalized hybrid polymer composites for photolithographic applications. In summary, it was possible to structure the non-polar methacrylate- and epoxy-functionalized silver nanowire hybrid polymer composites. The latter variant, however, was particularly convincing due to its easy handling during the lithographic process and its insensitivity to unexpected reactions with the surrounding atmosphere. The smallest structures could be obtained in the micrometer range.

First tests were also carried out on the percolating behavior of the non-polar silver nanowire hybrid polymer composite systems regarding a decrease in the structure width of conductor tracks. The basic idea was a possible limiting factor regarding the electrical properties due to the decreasing network connection.

During the evaluation and discussion of the results some evidence emerged for further investigations. However, these could not be considered in the time and thematic framework of this work. Nevertheless, it would be interesting to know the exact processes under mechanical stress to clarify the question of whether it is a question of "local sintering effects" in the network after thermal activation. As mentioned in chapter 5.4.4, an optical observation with the help of a transmission electron microscope could be an option. On the other hand, the theory have to be proved in form of a damage mechanism that is supposed to reflect the behavior in the border areas. After a thermal treatment above the determined optimal activation temperature and below the degradation temperature, the composite layers could be mechanically tested. These should imply "sintering" of the nanowires after the PVP has completely escaped and provide irreversible electrical behavior when stretched.

In addition, further mechanical test series with non-polar epoxy-functionalized silver nanowire hybrid polymer composite layers, such as cyclic specified stretching or the optimization of the electromechanical properties by "pre-stretching" the substrate<sup>[180]</sup> or by special structuring<sup>[167]</sup>, would be conceivable. The long-term stability of such conductive elastic material composites would also be of great importance, especially for application.

The exact relationship between the percolating behavior of silver nanowires in the composite with constant reduction of the line width of the composite structures requires further development. The electrical and mechanical behavior of conductor tracks on a micrometer scale should be statistically recorded and understood.





## 8. Literatur

- [1] M. Park, J. Park, U. Jeong, *Nano Today* **2014**, *9*, 244.
- [2] Y. Cheng, R. Wang, H. Zhai, J. Sun, *Nanoscale* **2017**, *9*, 3834.
- [3] M. Yang, S. W. Kim, S. Zhang, D. Y. Park, C.-W. Lee, Y.-H. Ko, H. Yang, Y. Xiao, G. Chen, M. Li, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7207.
- [4] J. H. Seo, I. Hwang, H.-D. Um, S. Lee, K. Lee, J. Park, H. Shin, T.-H. Kwon, S. J. Kang, K. Seo, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2017**, *29*.
- [5] T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. T. Nge, Y. Aso, K. Suganuma, *Nano Res.* **2011**, *4*, 1215.
- [6] Y. Y. Yu, Y.-J. Ting, C.-L. Chung, T.-W. Tsai, C.-P. Chen, *Polymers* **2017**, *9*.
- [7] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, S. H. Ko, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 3326.
- [8] G.-W. Huang, H.-M. Xiao, S.-Y. Fu, *Scientific reports* **2015**, *5*, 13971.
- [9] S. Lee, S. Shin, S. Lee, J. Seo, J. Lee, S. Son, H. J. Cho, H. Algadi, S. Al-Sayari, D. E. Kim et al., *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3114.
- [10] B. You, C. J. Han, Y. Kim, B.-K. Ju, J.-W. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10435.
- [11] A. Prodi-Schwab, T. L uthge, R. Jahn, B. Herbig, P. L obmann, *J Sol-Gel Sci Technol* **2008**, *47*, 68.
- [12] Y. Jin, L. Li, Y. Cheng, L. Kong, Q. Pei, F. Xiao, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 1581.
- [13] E. P. J. Yl -Mella, *Resources* **2016**, *34*.
- [14] M. Hoguchi, S. Uekusa, R. Nakano, K. Yokogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 302.
- [15] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, J.-P. Simonato, *Nanotechnology* **2013**, 452001.
- [16] N. M. Abbasi, H. Yu, L. Wang, Zain-ul-Abdin, W. A. Amer, M. Akram, H. Khalid, Y. Chen, M. Saleem, R. Sun et al., *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *1*.
- [17] G. A. Gelves, B. Lin, U. Sundararaj, J. A. Haber, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2423.
- [18] L. Hu, H. Wu, Y. Cui, *MRS Bull.* **2011**, *36*, 760.
- [19] T.-B. Song, Y. S. Rim, F. Liu, B. Bob, S. Ye, Y.-T. Hsieh, Y. Yang, *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 24601.
- [20] K. Kim, J. Kim, B. G. Hyun, S. Ji, S.-Y. Kim, S. Kim, B. W. An, J.-U. Park, *Nanoscale* **2015**, *7*, 14577.
- [21] Y. Kim, S. Jun, B.-K. Ju, J.-W. Kim, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9*, 7505.
- [22] F. Xu, Y. Zhu, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 5117.
- [23] M. popall, J. Schulz, H. Schmidt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, 263.
- [24] K. R. K.-H. Haas, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, 47.
- [25] S. Coskun, E. Selen Ates, H. E. Unalan, *Nanotechnology* **2013**, 125202.

- [26] I. Jang, T. Kang, W. Cho, Y. S. Kang, S.-G. Oh, S. S. Im, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, 122.
- [27] L. Ramachandran, A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne, *Mater. Res. Ex-press* **2016**, 85027.
- [28] S. Ye, A. R. Rathmell, I. E. Stewart, Y.-C. Ha, A. R. Wilson, Z. Chen, B. J. Wiley.
- [29] K. S. Park, J. R. Youn, *Carbon* **2012**, 50, 2322–2330, *Carbon* **2012**, 2322.
- [30] S. Ye, A. R. Rathmell, I. E. Stewart, Y.-C. Ha, A. R. Wilson, Z. Chen, B. J. Wiley, *Chem. Commun.* **2014**, 2562.
- [31] A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y.-L. Hua, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, *Adv. Mater.* **2010**, 3558.
- [32] A. R. Rathmell, B. J. Wiley, *Adv. Mater.* **2011**, 3798.
- [33] H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee, Y. Cui, *Nano Letters* **2010**, 4242.
- [34] D. Zhang, R. Wang, M. Wen, D. Weng, X. Cui, J. Sun, H. Li, Y. Lu, *J. Am. Chem.* **2012**, 14283.
- [35] P. E. Lyons, S. De, J. Elias, M. Schamel, L. Philippe, A. T. Bellew, J. J. Boland, J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 3058.
- [36] A. Sánchez-Iglesias, B. Rivas-Murias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, L. M. Marzán, F. Rivadulla, M. A. Correa-Duarte, *Nano Letters* **2012**, 6066.
- [37] A. R. Rathmell, M. Nguyen, M. Chi, B. J. Wiley, *Nano Letters* **2012**, 3193.
- [38] L. Liu, C. He, J. Li, J. Guo, D. Yang, J. Wei, *New J. Chem.* **2013**, 2179.
- [39] Y.-H. Lin, K.-T. Chen, J.-R. Ho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**.
- [40] L. Huang, H. Wang, Z. Wang, A. Mitra, K. N. Bozhilov, Y. Yan, *Adv. Mater.* **2002**, 61.
- [41] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Solid State Ionics* **1989**, 198.
- [42] Quocanh N. Luu, Joshua M. Doorn, Mary T. Berry, Chaoyang Jiang, Cuikun Lin, P. Stanley May, *Journal of colloid and interface science* **2011**, 151.
- [43] Y. X. Y. Sun, *Adv. Mater.* **2002**, 833.
- [44] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Letters* **2002**, 165.
- [45] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Chem. Mater.* **2002**, 4736.
- [46] M. Z. J. Ma, *RSC Adv.* **2014**, 21060.
- [47] C. L. Kuo, K. C. Hwang, *Langmuir* **2012**, 3722.
- [48] H. Moon, P. Won, J. Lee, S. H. Ko, *Nanotechnology* **2011**, 151.
- [49] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Letters* **2003**, 955.
- [50] B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Langmuir* **2005**, 8077.
- [51] W. Zhang, P. Chen, Q. Gao, Y. Zhang, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2008**, 1699.
- [52] M. R. Johan, N. A. K. Aznan, S. T. Yee, I. H. Ho, S. W. Ooi, N. Darman Singho, F. Aplop, *Journal of Nanomaterials* **2014**, 1.

- [53] S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V. Formo, Y. Xia, *Nano Letters* **2008**, 2077.
- [54] X. Liang, T. Zhao, Y. Hu, R. Sun, *J. Nanopart. Res. (Journal of Nanoparticle Research)* **2014**, 2578.
- [55] Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**.
- [56] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, 454.
- [57] A. J. Lang, S. Vyazovkin, *Materials Letters* **2008**, 1757.
- [58] T. Tokuno, M. Nogi, J. Jiu & K. Suganuma, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 281.
- [59] K. E. Korte, S. E. Skrabalak & Y. Xia, *J. Mat. Chem.* **2008**, 437.
- [60] D. Langley, *Dissertation*, Université de Grenoble, **2006**.
- [61] N. T. M. Jagota, *Scientific reports* **2015**, 1.
- [62] S. I. White, R. M. Mutiso, P. M. Vora, D. Jahnke, S. Hsu, J. M. Kikkawa, J. Li, J. E. Fischer, K. I. Winey, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 2709.
- [63] S. De, P. J. King, P. E. Lyons, U. Khan, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, 7064.
- [64] D. P. Langley, G. Giusti, M. Lagrange, R. Collins, C. Jiménez, Y. Bréchet, D. Bellet, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2014**, 318.
- [65] G. Khanarian, J. Joo, X.-Q. Liu, P. Eastman, D. Werner, K. O'Connell, P. Trefonas, *Journal of Applied Physics* **2013**, 24302.
- [66] G. E. Pike, C. H. Seager, *Phys. Rev. B* **1974**, 1421.
- [67] C. H. Seager, G. E. Pike, *Phys. Rev. B* **1974**, 1435.
- [68] M. Engel, J. P. Small, M. Steiner, M. Freitag, A. A. Green, M. C. Hersam, P. Avouris, *ACS Nano* **2008**, 2445.
- [69] Lord Rayleigh, *London Math. Soc.* **1878**, 4.
- [70] J. A. F. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, **1873**.
- [71] M. E. Toimil Molares, A. G. Balogh, T. W. Cornelius, R. Neumann, C. Trautmann, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 5337.
- [72] S.-L. Z. J. Li, *Phys. Rev. E* **2009**, 40104.
- [73] R. B. Dingle, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1950**, 545.
- [74] A. Bid, A. Bora, A. K. Raychaudhuri, *Phys. Rev. B* **2006**, 35426.
- [75] D. Hecht, L. Hu, G. Grüner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 133112.
- [76] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2009**, 1767.
- [77] C. Celle, C. Mayousse, E. Moreau, H. Basti, A. Carella, J.-P. Simonato, *Nano Res.* **2012**, 427.
- [78] X.-Y. Zeng, Q.-K. Zhang, R.-M. Yu, C.-Z. Lu, *Adv. Mater.* **2010**, 4484.
- [79] T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. Nge, Y. Aso, K. Suganuma, *Nano Res.* **2011**, 1215.

- [80] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. Greyson Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, M. L. Brongersma, *Nat. Mater.* **2012**, 241.
- [81] E. Z. W. Salalha, *Phys. Fluids* **2005**, 63301.
- [82] T.-H. Do, *Dissertation*, KIT Scientific Publishing, **2013**.
- [83] C.-H. Chung, T.-B. Song, B. Bob, R. Zhu, Y. Yang, *Nano Res.* **2012**, 805.
- [84] L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans, Y. Cui, *ACS Nano* **2010**, 2955.
- [85] J. Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, *Nano Lett.* **2008**, 689.
- [86] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, P. Peumans, *Adv. Mater.* **2011**, 2905.
- [87] V. Scardaci, R. Coull, P. E. Lyons, D. Rickard, J. N. Coleman, *Small* **2011**, 2621.
- [88] Z. Yu, L. Li, Q. Zhang, W. Hu, Q. Pei, *Adv. Mater.* **2011**, 4453.
- [89] Z. B. Yu, Q. W. Zhang, L. Li, Q. Chen, X. F. Niu, J. Liu, Q. B. Pei, *Adv. Mater.* **2011**, 23.
- [90] S. Yun, X. Niu, Z. Yu, W. Hu, P. Brochu, Q. B. Pei, *Adv. Mater.* **2012**, 1321.
- [91] Y. Kim, C.-H. Song, M.-G. Kwak, B.-K. Ju, J.-W. Kim, *RSC Adv.* **2015**, 42500.
- [92] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Academic Press* **1990**, 1.
- [93] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, *Plenum, New York* **1985**.
- [94] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 31.
- [95] C. L. Schaffer, K. T. Thomson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 12653.
- [96] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 185.
- [97] M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, *Colloids Surf. A* **2008**, 83.
- [98] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, 3592.
- [99] K. Rose, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **2003**, 279.
- [100] K.-H. Haas, *Adv. Eng. Mater.* **2000**, 571.
- [101] C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, R. A. Farrer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 6238.
- [102] W. H. Teh, U. Durig, U. Drechsler, C. G. Smith, H. J. Guntherodt, *J. Appl. Phys.* **2005**, 5490701.
- [103] I. Haller, M. Halzakis, R. Srinivasan, *IBM Journal* **1968**, 251.
- [104] T. Y. Yu, C. K. Ober, S. M. Kuebler, W. H. Zhou, S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **2003**, 517.
- [105] H. L. Guan, Z. G. Xie, Z. H. Tang, X. Y. Xu, X. S. Chen, X. B. Jing, *Polymer* **2005**, 2817.
- [106] U. Okoroanyanwu (Ed.) *Chemistry and Lithography*, Hoboken, **2010**.
- [107] T. M. M. Mizutani, *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 387.
- [108] T. P. Bird, W. A. P. Black, J. A. Colquhoun, E. T. Dewar, D. Rutherford, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1913.
- [109] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthesen von Polymeren*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1992**.
- [110] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [111] W. A. Green, *CRC Press, Boca Raton* **2010**.
- [112] G. Odian, *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill, New York, **1970**.

- [113] E. Andrzejewska, *Progress in Polymer Science* **2001**, 605.
- [114] X. Le Hien, D. M. Thanh, N. H. Tai, *VJCH* **2018**, 56, 761.
- [115] K. S. Anseth, C. N. Bowman, N. A. Peppas, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 139.
- [116] T. Y. Lee, C. A. Guymon, E. S. Jonsson, C. E. Hoyle, *Polymer* **2004**, 6155.
- [117] T. Stichel, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2012**.
- [118] S. Pieke, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **2009**.
- [119] C. C.-B. O. Soppera, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 831.
- [120] C. C.-B. O. Soppera, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 716.
- [121] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, *Prog.Org. Coat.* **2003**, 101.
- [122] C.-S. Lee, S. Fan, Z. Seghier, F. Y. C Boey, M. J. M. Abadie, *Macromolecules* **2007**, 84.
- [123] J. Pelgrims, *Pigment and Resins Technology* **1987**, 4.
- [124] V. Zhdankin, *Hypervalent Iodine Chemistry*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [125] J. M. G. Cowie, *In Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**.
- [126] A. P. Potdevin, *Dissertation*, Universität Freiburg im Breisgau.
- [127] K. Rose, C. Egger, H. Wolter. 1991. Silane, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Polymerisaten und Polykondensaten (EP 0 451 709 B1). Europäisches Patentamt.
- [128] *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch.*
- [129] M. Klein, *Masterthesis*, Universität Würzburg, **2017**.
- [130] S. M. Bergin, Y.-H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, *Nanoscale* **2012**, 1996.
- [131] Q. Xue, W. Yao, J. Liu, Q. Tian, L. Liu, M. Li, Q. Lu, R. Peng, W. Wu, *Nanoscale Research Letters* **2017**, 480.
- [132] D. P. Langley, M. Lagrange, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, N. D. Nguyen, D. Bellet, *Nanoscale* **2014**, 13535.
- [134] John Fahlteich, *Gas barrier coatings for packaging and flexible electronics*, Coating International 51 **2018**, 10-15.
- [135] Yuan Zhao, Jue Li, Hui Gu, Dongqing Wei, Yao-Chang Xu, Wei Fu, Zhengtian Yu, *Interdiscip Sci Comput Life Sci* **2015**, 211.
- [136] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Academic Press* **1991**, 1.
- [137] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie. Ein Grundkurs*, Oldenburg Verlag, München, **1999**.

- [138] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **2009**.
- [139] R. J. Hook, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 1.
- [140] ACC Silicones Ltd, *Additionsvernetzendes Silikon -Technisches Datenblatt\_*.
- [141] J. Gotro, *Epoxy Cure Chemistry Part 4: Nucleophiles in Action, Polymer Innovation Blog* **2014**.
- [142] J. Gotro, *Epoxy Cure Chemistry Part 4: Nucleophiles in Action*, **2014**.
- [143] J. P. Randall, M. A. B. Meador, S. C. Jana, *J. of Mater. Chem. A* **2013**, 6642.
- [144] zm-online. Zur Festigkeit von Dentalkeramiken, **2003**.
- [145] B. Viel, *Dissertation*, TU Darmstadt.
- [146] Verbund-, Hybrid- und Silikatkeramik: Vorteile von Keramik und Kunststoff vereint. In: ZahnmedizinReport (Materialstrends), **2015**.
- [147] Yuehua Yuan T. Randall Lee (Ed.) *Surface Science Techniques. Contact Angle and Wetting Properties*, Springer, Berlin, **2013**.
- [148] Y. Wang, J. He, S. Yu, H. Chen, *Adv. Sci. News - small journal* **2017**, 1702121.
- [149] Paul E. Laibinis, Marye Anne Fox, John P. Folkers, and George M. Whitesides, *Langmuir* **1991**, 3167.
- [150] Z. Liang, K. R. Graham, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 21652.
- [151] D. Bellet, M. Lagrange, T. Sannicolo, S. Aghazadehchors, V. H. Nguyen, D. P. Langley, D. Muñoz-Rojas, C. Jiménez, Y. Bréchet, N. D. Nguyen, *Materials* **2017**, 570.
- [152] D. Collin, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2014**.
- [153] N. T. M. Jagota, *Scientific reports* **2015**, 1.
- [154] B. Christopher Blair Crawford, *Microplastic Pollutants*, Elsevier **2017**, 57.
- [155] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, J.-K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 3207.
- [156] S.-L. Z. J. Li, *Phys. Rev. E* **2009**, 040104-040104-4.
- [157] G. Khanarian, J. Joo, X.-Q. Liu, P. Eastman, D. Werner, K. O'Connell, P. Trefonas, *Journal of Applied Physics* **2013**, 114, 24302.
- [158] T. H. L. Nguyen, L. Quiroga Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, 34.
- [159] T. Sannicolo, M. Lagrange, A. Cabos, C. Celle, J.-P. Simonato, D. Bellet, *Small* **2016**, 6052.
- [160] M. J. Large, M. Cann, S. P. Ogilvie, A. A. K. King, I. Jurewicz, A. B. Dalton, *Nanoscale* **2016**, 8, 13701.
- [161] Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, "Transparente leitfähige Oxide", can be found under [https://www.ist.fraunhofer.de/de/leistungsangebot/oberflaechenbeschichtung/elektrische\\_funktionsschichten/transparente\\_leitfaehige\\_Oxide.html](https://www.ist.fraunhofer.de/de/leistungsangebot/oberflaechenbeschichtung/elektrische_funktionsschichten/transparente_leitfaehige_Oxide.html), **2020**.

- [162] X. He, F. Duan, J. Liu, Q. Lan, J. Wu, C. Yang, W. Yang, Q. Zeng, H. Wang, *Materials (Basel, Switzerland)* **2017**, *10*.
- [163] J. Li, J. Liang, X. Jian, W. Hu, J. Li, Q. Pei, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 1403.
- [164] S. M. Bergin, Y.-H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, *Nanoscale* **2012**, *1996*.
- [165] J. A. Rogers, T. Someya, Y. Huang, *Science* **2010**, 1603.
- [166] X. Wang, H. Hu, Y. Shen, X. Zhou, Z. Zheng, *Adv. Mater.* **2011**, 3090.
- [167] J.-E. Lim, S.-M. Lee, S.-S. Kim, T.-W. Kim, H.-W. Koo, H.-K. Kim, *Scientific reports* **2017**, *7*, 14685.
- [168] L. X. Hien, D. M. Thanh, N. H. Tai, *Vietnam J. Chem.* **2018**, 761.
- [169] C. S. Lee, S. Fan, Z. Seghier, F. Y. C. Boey, M. J. M. Abadie, *MMAIJ* **2007**, 84.
- [170] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *Journal of Imaging Science and Technology* **1987**, *122*.
- [171] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* **1978**, 3993.
- [172] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Beil, D. W. Hess, *J. of Appl. Phys.* **1984**, 1199.
- [173] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [174] C. Decker, A. D. Jenkins, *Macromolecules* **1985**, 1241.
- [175] H. Kitano, K. Ramachandran, A. B. Scranton, *International Journal of Photoenergy* **2012**, *213846-1-8*.
- [176] V. V. Ivanov, C. Decker, *Polymer International* **2001**, 113.
- [177] C. G. Templeman, A. B. Scranton, B. A. Ficek, C. Hoppe, **2011**.
- [178] MicroChemicals, "Grundlagen der Mikrostrukturierung. NASSCHEMISCHES ÄTZEN VON METALLEN", can be found under [https://www.microchemicals.com/technische\\_informationen/nasschemisches\\_aetzen\\_metalle\\_al\\_au\\_cu\\_cr\\_ni\\_ti\\_ag.pdf](https://www.microchemicals.com/technische_informationen/nasschemisches_aetzen_metalle_al_au_cu_cr_ni_ti_ag.pdf).
- [179] Josef Maria Eder, *Ausführliches Handbuch der Photographie*, Stuttgart, **1990**.
- [180] X. Ho, J. N. Tey, W. Liu, C. K. Cheng, J. Wei, *J. Appl. Phys.* **2013**, 44311.





## Publikationen

### Bisherige Veröffentlichungen

- 1) Im Rahmen der Bachelorthesis:
  - a. J. Brand, H. Braunschweig, R. Dewhurst, F. Hupp, K. Lang, Synthesis and Hydroboration of a Mixed-Donor Iminoboryl Complex of Platinum, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2592-2595.
  - b. K. Lang, Bachelorthesis, Darstellung und Reaktivität heteroleptischer Platinimino- und Platinoborylkomplexe, Universität Würzburg, **2014**.
- 2) Im Rahmen der Masterthesis:
  - a. K. Lang, Masterthesis, Einarbeitung von modifizierten Bornitrid-Partikeln in eine Hybridpolymermatrix, Universität Würzburg/Fraunhofer ISC, **2017**.
  - b. K. Lang, P. Löbmann, BN-hybrid polymer composites: Influence of particle surface functionalization, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2018**, 86, 135-140.

### Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit:

- 1) Patent: G. Domann, J. Clade, K.Lang. 2019. Silicone und Siliconkomposite, deren mechanischen und chemischen Eigenschaften lokal mittel UV-Belichtung eingestellt werden können (Freigabe folgt).
- 2) Paper: K. Lang, M. Klein, G. Domann, P. Löbmann, Transparent Conductive Organic-Inorganic Hybrid Composites based on Ag Nanowires, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2020**, 96, 121-129. Online verfügbar unter <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05330-y>.

### Beiträge zu Konferenzen/Poster:

- 1) K. Lang, M. Klein, P. Löbmann, G. Domann, Conductive transparent silver nanowire composite materials, Poster, ICCG **2018**, Würzburg, Deutschland.
- 2) K. Lang, M. Klein, P. Löbmann, G. Domann, Transparent thin film heater based on a heat-resistant silver nanowire hybrid composite, Poster, E-MRS **2019**, Warschau, Polen.
- 3) K. Lang, M. Klein, P. Löbmann, G. Domann, Transparent thin film heater based on a heat-resistant silver nanowire hybrid composite, Poster, ICCG **2020**, Braunschweig, Deutschland.



## Danksagung

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.

Goethe, Italienische Reise. Caserta am 16. März 1787

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg. Meinen Dank für die Unterstützung während der gesamten Zeit und für die Entstehung dieser Arbeit möchte ich daher an folgende Personen richten:

Herrn Prof. Dr. Sextl, der die Anfertigung dieser Arbeit am ISC in Würzburg ermöglicht hat.

Ein besonderer Dank an Herrn Prof. Dr. Peer Löbmann für das Vertrauen und den Zuspruch sowie vor allem für die wissenschaftliche Begleitung dieser Arbeit. Dies gilt auch insbesondere für seine Bereitschaft zur Durchsicht der vorliegenden Dissertation sowie die Unterstützung und Hilfestellung beim Verfassen und beim Umgang mit Gutachtern eingereicherter Veröffentlichungen.

Herrn Gerhard Domann für den umfassenden Einblick in die Projektführung, Kooperation mit Korea und für hilfreiche sowie interessante Vorschläge zu thematischen Fragestellungen. Ebenso für den Einsatz in der Abteilung Optik und Elektronik.

Frau Dr. Daniela Collin für Ihren Rat bezüglich der Hybridpolymere (ORMOCER<sup>®</sup>e), der Synthese und Charakterisierung. Ich wünsche Ihrer kleinen Familie alles Gute!

Großer Dank gebührt ganz besonders der gesamten OE480, wo ich mich stets aufgehoben fühlte und eine angenehme Wertschätzung erfahren durfte. Frau Sigrid Arzumann, Frau Adelheid Martin und Frau Sabrina Beranek danke ich für die Einweisung in die zahlreichen Geräte sowie Prozesse in unserer Gruppe. Ihre große Hilfsbereitschaft, Aufgeschlossenheit und freudige Art machten die Arbeitstage zu etwas Besonderem. Ferner möchte ich auch Herrn Detlev Uhl und Herrn Johannes Ziegler für fabelhafte Hilfestellungen und gute Zusammenarbeit danken.

Herrn Richard Olsowski für thermogravimetrische Messungen, Herrn Matthias Klein für Raman-Messungen, Herrn Andreas Räder für die Kompetenz in elektronischen Bereichen/Maskenlayouts und Frau Carola Cronauer für WVTR-Messungen. Vielen Dank für die fachliche Beratung und Auswertung.

Vor allem geht ein riesiges Dankeschön an jene, die an mich geglaubt und mich in jeder Hinsicht tatkräftig unterstützt haben, sowohl fachlicher als auch nichtfachlicher Natur:

Frau Sabrina Beranek, Herrn Andreas Räder, Herrn Matthias Klein, Herrn Michael Hofmann, Frau Caroline Kopittke, Frau Carina Brunecker, Herrn Matthias Rumpel, Frau Jessica Gabriel, Frau Nicole Rasp sowie meinen koreanischen Studenten. Dank euch wurden auch schwierige Tage erträglich. Ihr seid die Besten!

Zu guter Letzt gebührt meinen Eltern, meinem Bruder Jakob Lang sowie meinem zuverlässigen Weggefährten und Vater unseres wundervollen Sohnes, Roland Langhof, der größte Dank für die hingebungsvolle Unterstützung und den fortwährenden Rückhalt im Laufe meines Studiums/meiner Promotion. Ihr vermittelt mir stets das Gefühl angekommen zu sein und macht Familie zu einem Rückzugs- und Wohlfühlort für mich. Dafür möchte ich euch von ganzem Herzen danken und euch diese Arbeit widmen.

## Erklärungen

### 1) Versicherung Eidesstatt

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel „Synthese leitfähiger elastischer Materialkomposite durch Verwendung von metallischen Nanodrähten“ selbständig angefertigt, übernommene Inhalte deutlich gekennzeichnet und die Regeln der Universität Würzburg über gute wissenschaftliche Praxis eingehalten habe.

Ich erkläre außerdem, dass ich die Gelegenheit zum Promotionsvorhaben nicht kommerziell vermittelt bekommen und insbesondere nicht eine Person oder Organisation eingeschaltet habe, die gegen Entgelt Betreuerinnen bzw. Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht.

Ich habe früher außer den mit dem Promotionsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Die eingereichte und oben genannte Dissertation habe ich weder vollständig noch teilweise schon einmal einer anderen Fakultät mit dem Ziel einen akademischen Grad zu erwerben vorgelegt.

Würzburg, den

---

Ort, Datum

Katharina Lang

## 2) Erklärung Copyright

Hiermit erkläre ich, dass ich in meiner Doktorarbeit mit dem Titel „Synthese leitfähiger elastischer Materialkomposite durch Verwendung von metallischen Nanodrähten“ bei allen Abbildungen und Texten, bei denen die Verwertungsrechte (Copyright) nicht bei mir liegen, diese von den Rechteinhabern eingeholt und die Textstellen bzw. Abbildungen entsprechend den rechtlichen Vorgaben gekennzeichnet habe.

Bei Abbildungen, die dem Internet entnommen wurden, habe ich den entsprechenden Hypertextlink angegeben.

Würzburg, den

---

Ort, Datum

Katharina Lang





