

Inhaltsverzeichnis

1	Poly(arylazophosphonat)e – Stickstoff- und phosphorhaltige organische Polymere	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Mikroelektronik	2
1.2.1	Grundlagen der Mikrolithographie	2
1.2.2	Laserablations-Lithographie als neues mikrolithographisches Verfahren zur Strukturierung von Photoresists	4
1.2.3	Voraussetzungen für die Laserablations-Lithographie	7
1.3	Synthesestrategie	9
1.3.1	Azohaltige Polymere für die Laserablation	11
<i>1.3.1.1</i>	<i>Poly(triazen)e</i>	<i>12</i>
<i>1.3.1.2</i>	<i>Poly(diazosulfid)e</i>	<i>12</i>
<i>1.3.1.3</i>	<i>Poly(pentazadien)e</i>	<i>13</i>
<i>1.3.1.4</i>	<i>Poly(diazosulfon)e</i>	<i>14</i>
<i>1.3.1.5</i>	<i>Poly(arylazophosphonat)e</i>	<i>14</i>
1.4	Problemstellung	15
1.5	Monomere	17
1.5.1	Die Arylazophosphonateinheit	17
1.5.2	Arylazophosphonathaltige Monomere zur Polykondensation	18
1.5.3	Monomersynthese	19
1.5.4	Charakterisierung der Monomere	21

1.5.4.1 UV/VIS-Spektroskopie	21
1.5.4.2 NMR-Spektroskopie	23
1.5.4.3 IR-Spektroskopie	24
1.5.5 Untersuchungen zur Stabilität	26
1.5.5.1 Photolyse der bifunktionellen hydroxyfunktionalisierten Arylazophosphonatmonomere in Lösung	26
1.5.5.2 Thermolyse der bifunktionellen hydroxyfunktionalisierten Arylazophosphonatmonomere in Lösung	28
1.5.5.3 Thermolyse der bifunktionellen hydroxyfunktionalisierten Arylazophosphonatmonomere in Substanz	29
1.5.6 Diskussion der Ergebnisse	32
1.6 Synthese von arylazophosphonathaltigen Polymeren	33
1.6.1 Allgemeines zur Polykondensation	34
1.6.2 Synthese der arylazophosphonathaltigen Polyurethane	35
1.6.3 Charakterisierung der arylazophosphonathaltigen Polyurethane	36
1.6.3.1 Gelpermeationschromatographie	37
1.6.3.2 NMR-Spektroskopie	38
1.6.3.3 IR-Spektroskopie	41
1.6.3.4 UV/VIS-Spektroskopie	42
1.6.3.5 Differential Scanning Calorimetry	43
1.6.4 Synthese der arylazophosphonathaltigen Urethancopolymere	45
1.6.5 Charakterisierung der arylazophosphonathaltigen Urethancopolymere	47
1.6.5.1 Gelpermeationschromatographie	47
1.6.5.2 NMR-Spektroskopie	48
1.6.5.3 IR-Spektroskopie	49

1.6.5.4	<i>UV/VIS-Spektroskopie</i>	50
1.6.5.5	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	51
1.6.6	Synthese der arylazophosphonathaltigen Polyester	52
1.6.7	Charakterisierung der arylazophosphonathaltigen Polyester	55
1.6.7.1	<i>Gelpermeationschromatographie</i>	55
1.6.7.2	<i>NMR-Spektroskopie</i>	57
1.6.7.3	<i>IR-Spektroskopie</i>	59
1.6.7.4	<i>UV/VIS-Spektroskopie</i>	60
1.6.7.5	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	61
1.6.8	Zerfallsuntersuchungen an arylazophosphonathaltigen Polymeren	62
1.6.8.1	<i>Photolyse der arylazophosphonathaltigen Polymere in Lösung</i>	62
1.6.8.2	<i>Photolyse der arylazophosphonathaltigen Polymere in Substanz</i>	64
1.6.8.3	<i>Thermolyse der arylazophosphonathaltigen Polymere in Substanz</i>	66
1.6.8.4	<i>Vergleich der Thermostabilität azohaltiger Polymere</i>	69
1.6.9	Diskussion der Ergebnisse	71
1.7	Laserablationsexperimente	73
1.7.1	Bestimmung der spezifischen Ablationsparameter	75
1.7.2	Mikrostrukturierungs-Experimente	82
1.7.3	Diskussion der Ergebnisse	84
2	Poly(thionylphosphazene) – Schwefel-, stickstoff- und phosphorhaltige anorganische Polymere	87
2.1	Einleitung – Anorganische Polymere	87
2.2	Polyphosphazene	91

2.2.1	Heteroatomhaltige zyklische Phosphazene	93
2.3	Schwefel-, stickstoff- und phosphorhaltige Polymere	95
2.3.1	Aktueller Stand der Forschung	97
2.3.2	Anwendungen von Poly[(amino)thionylphosphazen]en	100
2.4	Darstellung neuer Poly[(amino)thionylphosphazen]e	101
2.4.1	Aufgabenstellung	103
2.4.2	Auswahl sekundärer Amine	103
2.4.3	Polymeranaloge nukleophile Substitutionsreaktionen an Poly[(pentachloro)thionylphosphazen]	105
2.4.4	Charakterisierung der Poly[(amino)thionylphosphazen]e	108
2.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	120
3	Zusammenfassung	121
3.1	Poly(arylazophosphonat)e	121
3.2	Poly(thionylphosphazen)e	123
4	Summary	127
4.1	Poly(arylazophosphonate)s	127
4.2	Poly(thionylphosphazene)s	129
5	Experimenteller Teil	133
5.1	Analytische Methoden und Geräte	133
5.2	Allgemeine Arbeitsmethoden	134

5.3	Poly(arylazophosphonat)e	135
5.3.1	Monomere	135
5.3.2	Arylazophosphonathaltige Polyurethane APU 1–12	142
5.3.3	Arylazophosphonathaltige Urethancopolymere ACU 1–4	155
5.3.4	Arylazophosphonathaltige Polyester APE 1–4	160
5.4	Poly[(amino)thionylphosphazen]e	165
5.4.1	Monomersynthese	165
5.4.2	Polymersynthese	166
6	Literaturverzeichnis	175
7	Anhang	183
7.1	Photolyse-Experimente	183
7.2	Bestimmung des Comonomerverhältnisses in den arylazo- phosphonathaltigen Copolyurethanen mit Hilfe der ^1H-NMR- Spektroskopie	184
7.3	Filmpräparation	185
7.4	Laserablations-Versuchsaufbau	186
7.5	Bestimmung des Substitutionsgrades der sekundäramin- substituierten Poly(thionylphosphazen)e mit Hilfe der ^1H-NMR- Spektroskopie	188
7.6	Formelverzeichnis	191
7.6.1	Poly(arylazophosphonat)e	191
7.6.2	Poly[(amino)thionylphosphazen]e	192