

## 9. Der Einsatz der Melaminfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen

Die Untersuchungen der Einsetzbarkeit der synthetisierten Melaminfarbstoff-Systeme für optische Applikationen stellt das Thema dieses Kapitels dar.

Die Kernpunkte der durchgeführten physikalischen Prozesse und Tests bestand in der gezielten Ausrichtung der Chromophordipole in Hinblick auf die nichtlineare Optik 2. Ordnung sowie in der induzierten E/Z- oder cis-trans-Isomerisierung der Azogruppen in Hinblick auf die holographische Datenspeicherung. Dabei fanden nicht nur die in Kap. 6 vorgestellten Systeme Verwendung, sondern auch weitere Substanzen auf der Basis von Triazinfarbstoffen. Dazu wurden die Triazinfarbstoffe zielgerichtet mit Thiolen modifiziert, um speziell für die Präparation von selbstorganisierenden Monoschichten auf Gold geeignet zu sein. Die Untersuchung dieser Azo-triazinthiol-Gold-Monoschichten hinsichtlich ihrer selektiven E/Z-Isomerisierbarkeit, und damit ihrer potentiellen Verwendbarkeit als Mikrosensoren, wurde durchgeführt.

### 9.1. Filmbildungseigenschaften und Transparenz der Melaminfarbstoff-Filme

Für die Eignung der Melaminfarbstoff-Harze in der Optik und Elektrooptik sind zwei Voraussetzungen von fundamentaler Bedeutung:

eine hohe optische Transparenz und gute Filmbildungseigenschaften der Systeme, da der Einsatz der Polymeren in Form von dünnen Folien mit einer Dicke von einigen nm bis hin zu wenigen  $\mu\text{m}$  stattfinden soll. Sowohl die unvernetzten Monomere als auch die Farbstoff-Harze weisen eine hohe optische Transparenz und eine gute Filmhomogenität auf, wie Abb. 9.1 belegt.



Abb. 9.1: 3 ITO-Schichten: Links: **TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** (Monomerenfilm; Solution-Casting; d = 657 nm); Mitte: **TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** (Monomerenfilm; Spin-Coating; d = 228 nm); Rechts: **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** (gepolter Polymerfilm, Polungskreis ist deutlich sichtbar; d = 545 nm)

Die Filme in Abb. 9.1 wurden wie alle in dieser Arbeit untersuchten Schichten entweder durch Auftropfen einer verdünnten Lösung ( $10^{-1}$  mol/l; Solution- oder Drop-Casting)) oder durch die Spin-Coating-Methode auf mit ITO-beschichtetem Silicatglas erzeugt. Die Aufbringung der Filme mittels Spin-Coating erfolgte bei einer Umdrehungsgeschwindigkeiten der Glasträger von 1000 - 2000 U/min mittels einer Ultrazentrifuge. Die Dicke der Schichten, die mit dem  $\alpha$ -step-Verfahren (mechanisches Ritzen der Filme bis zur ITO-Oberfläche und Bestimmung des Abstandes Filmoberfläche-ITO-Schicht) ermittelt wurden, lag in der Regel zwischen 100 und 800 nm. Die Erzeugung dickerer Filme war aufgrund der geringen Viskosität der aufgeschleuderten Lösungen mit dieser Methode nicht mehr realisierbar. Das Solution-Casting ermöglicht die Präparation von Filmen mit einer Dicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Der Nachteil dabei besteht jedoch darin, daß diese Filme weit weniger homogen sind als die mittels Spin-Coating erzeugten Filme. Die Vernetzung der in Abb. 9.1 dargestellten Schichten erfolgte durch 30minütiges Erhitzen bei 170 °C. Mit einem einfachen Handversuch wurde getestet, ob die Vernetzung komplett abgelaufen war. Hierzu wurde ein Papiervlies mit DMSO getränkt und damit mehrfach über die Schicht gerieben. Waren keine Farbstoffspuren an dem Vlies erkennbar, wurde dies als Indiz betrachtet, daß keine unvernetzten Entitäten mehr vorliegen, da sowohl die Monomeren als auch die verzweigten Strukturen in DMSO löslich sind.

Der Test bezüglich der Filmbildungseigenschaften der Systeme erfolgte durch Aufnahme von Druck-Flächen-Isothermen ( $\pi$ -A-Isotherme) von  $10^{-3}$  molaren Monomerlösungen in  $\text{CHCl}_3$  auf Wasser<sup>102)</sup>.

Hierzu wurden die verdünnten Chloroformlösungen mit einer  $\mu\text{l}$ -Spritze vorsichtig auf die Wasseroberfläche getropft und dann bei RT die organische Phase mit einer schwimmenden Barriere komprimiert. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß sich amphiphile Moleküle unter Kompression auf der Wasser-Luft-Grenzfläche orientieren und gegebenenfalls unterschiedliche Phasen durchlaufen, was sich in der  $\pi$ -A-Isotherme durch eine charakteristische Änderung des Kurvenverlaufs äußert. Für die mit Butanol veretherten Melaminfarbstoff-Vorkondensate mit einer Nitrogruppe würde dies bedeuten, daß sich die polare Nitrogruppe zum Wasser orientiert, während sich die unpolaren Butylgruppen in Richtung Luft anordnen. Diese Grenzflächenfilme werden mit einer Langmuir-Waage unter kontinuierlicher Druckerhöhung komprimiert. Als Resultat wird eine Kurve erhalten, die den

Flächenbedarf der Moleküle ( $A$ ) als Funktion des Oberflächendrucks ( $\pi$ ) wiedergibt, die sogenannte  $\pi$ - $A$ -Isotherme.

Die Aufnahme der  $\pi$ - $A$ -Isotherme einer auf dieser Weise erzeugten monomolekularen Schicht von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** zeigt Abb. 9.2.

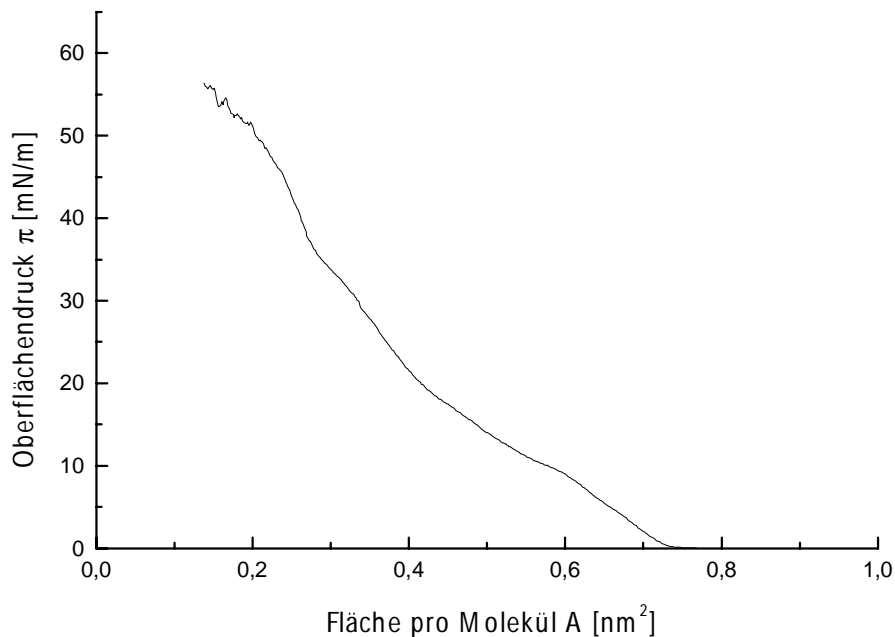


Abb. 9.2:  $\pi$ - $A$ -Isotherme eines LB-Filmes auf Wasser von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** ( $10^{-3}$  molare Lösung in  $\text{CHCl}_3$ )

Die  $\pi$ - $A$ -Isotherme in Abb. 9.2 zeigt einen relativ hohen Kollapsdruck von oberhalb 50 mN/m sowie einen Knick bei einem Oberflächendruck  $\pi$  von ca. 35 mN/m. Oberhalb dieses Druckes tritt nur noch eine geringe Flächenveränderung bei weiter zunehmendem Druck auf. Der daraus ablesbare Flächenbedarf  $A$  pro Molekül beträgt ca.  $0,29 \text{ nm}^2$ .

Dies bedeutet, daß die Filme unter Druck sehr stabil sind und weder agglomerieren noch kristallisieren.

Ein ähnliches positives Ergebnis hinsichtlich der Filmbildungsqualitäten dieser modifizierten Melaminfilme läßt die Flächen-Zeit-Isobare in Abb. 9.3 erkennen, wo die Fläche als relative Flächenänderung des Molekülfläches zur Zeit  $t$  ( $A(t)$ ) im Verhältnis zum Flächenbedarf bei  $t = 0$  aufgetragen ist. Hierzu wurden die Filme unter einem konstanten Oberflächendruck  $\pi$  von 9 mN/m gehalten und die Flächenänderung des Filmes in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet.

Die Messung ergab eine anfänglich sehr starke Flächenreduzierung, die aber nach etwa 10 Minuten deutlich abnahm und nach weiteren 20 Minuten konstant blieb. Die Größe dieses Flächenverlustes läßt auf starke Reorganisationsprozesse schließen<sup>103)</sup>.

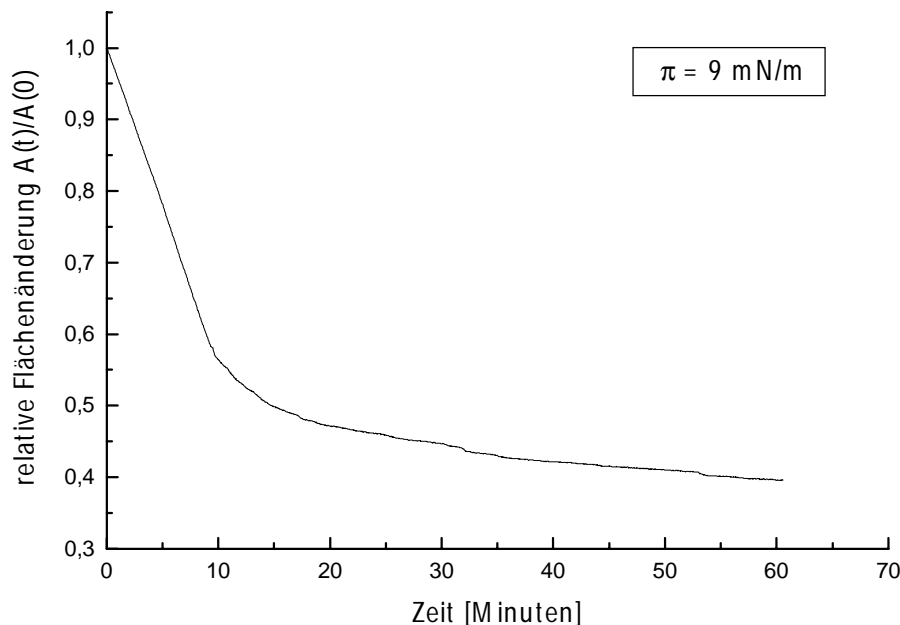


Abb. 9.3: Flächen-Zeit-Isobare eines Filmes von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>**

## 9.2. Erzeugung einer Orientierung in den Melaminfarbstoff-Systemen

Im Hinblick auf die Eignung der synthetisierten Melaminfarbstoff-Harze als Polymere für den Einsatz in der nichtlinearen Optik 2. Ordnung, wird zunächst die Methode behandelt, durch welche die auf ITO-Glas mit Spin-Coating aufgeschleuderten Melaminfarbstoffschichten eine Suszeptibilität 2. Ordnung ( $\chi^2$ ) induziert bekommen. Danach werden die Resultate, insbesondere die Größe der induzierten Effekte und ihre Langzeitstabilität dargestellt und diskutiert.

### 9.2.1. Orientierung der Melaminfarbstoff-Systeme mittels Korona-Polung

Für die Verwendung von Polymeren als Wellenleiter, optische Schalter und Modulatoren ist es notwendig, eine Dipolorientierung der Farbstoffmoleküle zu erreichen. Hierzu ist es erforderlich, die Farbstoffdipole mittels einer physikalischen Methode in eine räumliche Vorzugsrichtung zu bringen, um so eine Anisotropie zu erreichen, damit ein deutlicher

nichtlinearer optischer Effekt 2. Ordnung auftritt. Als Methode fand hier die Polung mittels Korona-Entladung Anwendung. Hierzu müssen die Filme zunächst auf einem Silikatglaträger aufgebracht werden, dessen Rückseite mit einem elektrisch leitfähigen Material, das ITO (Indiumzinnoxid), beschichtet ist, welches als Kathode wirken kann. Die Dipolorientierung mittels Korona-Entladung wurde mit einer Korona-Apparatur (Abb. 9.4) durchgeführt.

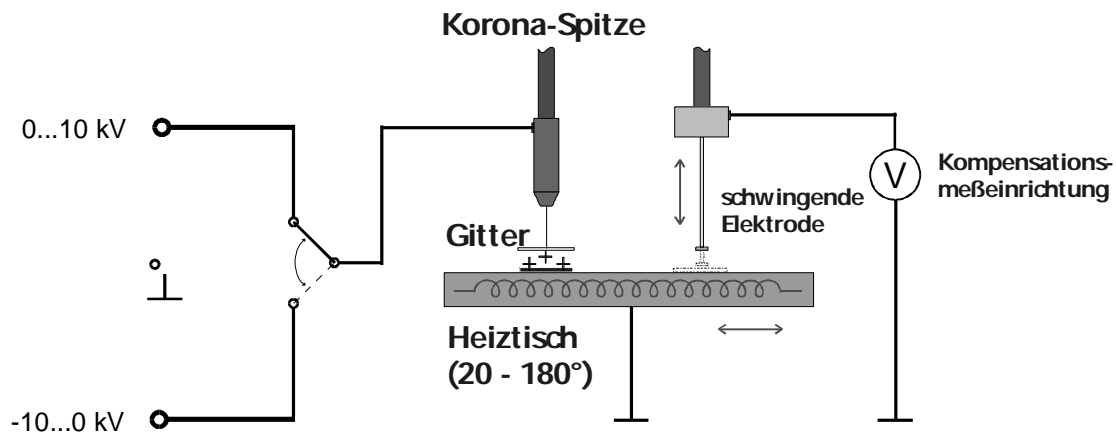


Abb. 9.4: Schematische Aufbau der Korona-Entladungs-Apparatur

Dabei wurde das Substrat mit dem aufgeschleuderten Film 20 mm unterhalb der Korona-Spitze auf einen Heitzisch gelegt. Zwischen der Korona-Spitze und dem Substrat wurde im Abstand von 10 mm von der Substratoberfläche ein Gitter mit einer Gitterkonstanten von 0,1 mm angebracht, an der eine Gleichspannung von 2 kV angelegt wurde. Mit diesem Gitter sollten die hochenergetischen Ionen der Korona-Entladung abgebremst werden, um einem Korona-induzierten Abbau der Schichten vorzubeugen. Zugleich hatte das Gitter die Aufgabe, definierte, über den gesamten Polungsbereich konstante Polungsbedingungen zu schaffen<sup>104)</sup>. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min wurde nun das Substrat auf knapp oberhalb der Vernetzungstemperatur der Monomeren erhitzt und diese Temperatur 20 min gehalten. Dann wurde der vernetzte Film wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. In dieser Zeit wurde auf die Korona-Spitze eine Spannung von 8 kV gegeben (Stromstärke: 1 mA) was aufgrund des enorm kleinen Krümmungsradius der Nadel zu einer Ionisation der Luftmoleküle führte. Die positiv geladenen Sauerstoff- und Stickstoffionen legen sich auf die Filmoberfläche und bewirken dort eine elektrische Anziehung der Molekülgruppen mit negativer Partialladung, wie z.B. die Nitrogruppen. Hierdurch baut sich in der Schicht ein elektrisches Feld auf. Die Reorientierung der Dipole soll durch den simultan temperaturinduzierten Vernetzungsprozeß verhindert werden, so daß die Orientierung stabil bleibt. Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde nun anhand der Intensitäten am Absorptionsmaximum der Schicht der Orientierungsgrad der Polung bestimmt. Ist eine ganz oder teilweise Orientierung der Dipole in Richtung der Schichtoberfläche erfolgt, so stehen

diese Dipole nun senkrecht zur Oberfläche. Damit können sie bei Bestrahlung mit Lichtwellen im UV/Vis-Bereich nicht mehr mit den ebenfalls senkrecht auf die Oberfläche auftreffenden Lichtwellen wechselwirken, sprich Lichtphotonen absorbieren, was zu einer Abschwächung der Absorption führt. Die Absorptionsintensität nach der Polung  $A_t$  wird gemäß Gl. 9.1 durch den Ordnungsparameter  $\Phi$  zur Absorption der ungepolten Schicht  $A_0$  in Beziehung gesetzt:

$$\Phi = 1 - A_t/A_0 \quad (\text{Gl. 9.1})$$

$A_t$  wird nun unmittelbar nach Abschluß des Polungsvorganges und in bestimmten Zeitabständen danach ermittelt, um zum einen den direkt durch die Polung induzierten Orientierungsgrad sowie zum anderen seine zeitliche Veränderung zu ermitteln. Je größer die für  $\Phi$  ermittelten Werte sind, desto stärker ist die Orientierung in der gepolten Probe. Ein Orientierungsgrad  $\Phi$  von 1 (Absorption  $\lambda_{\max}$  nach der Probe gleich 0) würde demgemäß eine 100%ige, ein Orientierungsgrad von 0 überhaupt keine Ausrichtung der Dipole anzeigen<sup>105)</sup>.

### 9.2.2. Ergebnisse der Orientierungsversuche

Die Ergebnisse der Korona-Polung der dünnen Schichten brachte folgende Ergebnisse:

Unmittelbar nach der Korona-Polung war die Absorption im Bereich von 350 bis 500 nm zwischen 15 und 25 % geringer als bei den unbehandelten Schichten, was einem Ordnungsparameter zwischen 15 und 25 % anzeigt, ein hoher Wert, wenn man die enorm hohe Farbstoffkonzentration in den Harzen zugrunde legt. Weiterhin war die Lage des Absorptionsmaximum stets um einige Nanometer in den kürzerwelligen Bereich verschoben, ein Effekt des Vernetzungsprozesses.

Im Gegensatz zu den veretherten, zeigen die unveretherten Melaminfarbstoff-Vorkondensate keine Absorptionsänderungen im UV/Vis-Spektrum nach der Korona-Polung. Sie lassen sich nicht orientieren, da sie schon bei Temperaturen um 100 °C vernetzten. Dies deutet darauf hin, daß eine Orientierung der Dipole erst bei höheren Temperaturen möglich ist, da ansonsten die Dipole nicht ausreichend beweglich sind.

Anders verhalten sich die veretherten Analoga. Diese bilden zunächst Oligomere bei Temperaturen von 110-140 °C. In diesem Temperaturbereich läßt sich eine gute Orientierung der Dipole erzielen, sofern die Aufheizrate nicht zu schnell ist, da ansonsten die Vernetzung zu rasch eintritt und die Dipole hierdurch an Beweglichkeit verlieren. So führten schnelle Aufheizraten ( $\geq 10$  K/min) zu viel geringeren Orientierungen als langsame Aufheizraten ( $\leq 3$  K/min).

Als eindeutiger Beleg, daß auch eine partielle Dipolorientierung induziert wurde, zeigt sich dadurch, daß mit der Schwingelektrode ein elektrisches Potential zwischen 10 und 20 V auf den gepolten Filmen gemessen wurde. Die induzierten Spannungen in der Schwingelektrode konnten zwar nicht quantifiziert, aber stets mit Hilfe der Kompensationseinrichtung abgeglichen werden. Die gepolten Harzfilme können demnach als Kondensatoren betrachtet werden.

Beim Plattenkondensator besteht folgender Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke  $E$ , der Spannung  $U$  und der Dicke  $d$ , d.h. dem Abstand zwischen den beiden entgegengesetzt aufgeladenen Kondensatorplatten (Gl. 9.2)<sup>106)</sup>:

$$E = U/d \quad (\text{Gl. 9.2})$$

Beim Zugrundelegen dieser Beziehung läßt sich unter Kenntnis der Schichtdicke  $d$  der gepolten Filme und der Potentialdifferenz  $U$  die Stärke des induzierten elektrischen Feldes  $E$  berechnen. Geht man näherungsweise von einer gemessenen Potentialdifferenz von 20 V und einer Filmdicke von 500 nm aus, so erhält man bei den gepolten Filmen gemäß Gl. 9.2 eine elektrische Feldstärke  $E$  von etwa  $4 \cdot 10^7$  V/m oder  $40$  V/ $\mu\text{m}$  ( $20$  V/( $500 \cdot 10^{-9}$  m).

Bedenkt man, daß bei der Kontaktpolung die Polungsspannungen im Bereich von  $100$  V/ $\mu\text{m}$  liegen<sup>107)</sup>, ist dies ein extrem hoher Wert, der auf eine exzellente Orientierbarkeit der Farbstoffdipole und damit auf einen hervorragenden  $\chi^2$ -Wert schließen läßt.

Die kontinuierliche Verfolgung der Absorption im visuellen Spektralbereich nach der Polung lieferte ein erstaunliches Resultat. Anders als üblich nahmen die Absorptionen der gepolten Filme in Laufe der Zeit aufgrund von Relaxationsprozessen nicht wieder zu, sondern ab. Diese Abnahme war kurz nach der Polung am stärksten und war bis hin zu 2,5 Monaten nach der Polung noch erkennbar. Dann blieb die visuelle Absorption konstant. Diese endgültigen Absorptionswerte betragen nur noch zwischen 70 und 35 % der ursprünglichen Absorption. Abb. 9.5. zeigt den UV/Vis-Absorptionsverlauf einer 346 nm dicken Schicht von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** auf ITO vor und in definierten zeitlichen Abständen nach der Korona-Polung. Die Polungstemperatur betrug  $165$  °C, da die butylveretherten Melaminfarbstoff-Monomere bei dieser Temperatur komplett vernetzt vorliegen. Auf den Schichten ließ sich anhand eines Kreises mit ca. 3 cm Durchmesser deutlich erkennen, wo die durch die Korona-Polung erzeugten Ladungen im Kontakt mit den Filmen standen. Außerhalb dieses Kreises, am ungepolten Rand, war keine Abnahme der Absorption zu erkennen, wenn man berücksichtigt, daß sich das Absorptionsmaximum um ca. 15 nm in den kürzerwelligen Bereich verschoben hat.

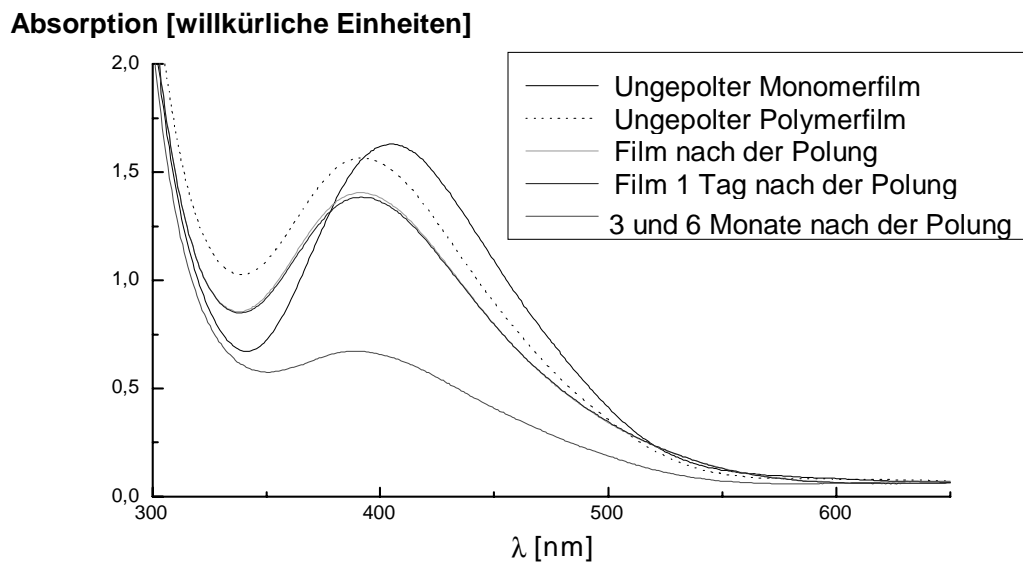


Abb. 9.5: UV/Vis-Spektren eines Monomer-/Polymerfilmes ( $d = 346 \text{ nm}$ ) von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** auf ITO-Glas vor und nach der Korona-Polung (8 kV, 1 mA; 165 °C, 30 min). Es stellte sich nun die Frage, inwieweit die Ergebnisse der UV/Vis-Observation eine weitere Orientierung der Dipole nach der Korona-Polung widerspiegeln. Bekannt ist, daß Harze auch nach der thermischen Vernetzung innerhalb großer Zeiträume nachvernetzen, d.h. nie komplett vernetzt vorliegen. Im Mittelpunkt des Interesses stand dabei die Klärung des kontinuierlichen Rückganges der Absorption nach der Polung. Ist diese Absorptionsabnahme nach der Polung eine Folge von thermisch oder UV-induzierten Abbauprozessen?

Beide Ursachen können mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden, da der ungepolte Rand keine Absorptionsänderungen aufwies (siehe Abb. 9.5), obwohl er den gleichen Bedingungen wie der gepolte Teil des Filmes ausgesetzt war. Weiterhin wurde mittels TGA/DSC die thermische Stabilität der Melaminfarbstoff-Harze bereits belegt (siehe Kap. 7.2). Die Bestimmung der Schichtdicken mittels  $\alpha$ -step und Ellipsometrie zeigten, daß keine Abnahme der Schichtdicken stattgefunden hat. Ferner ergaben ellipsometrische Messungen einen Brechungsindex der Polymerfilme von  $1,64 \pm 0,07$  bei 20 °C.

Bleibt als dritte Alternative noch offen, daß der Farbstoff infolge der durch die Korona-Polung entstandenen Ladungen langfristig zerstört worden ist.

Dagegen spricht, daß ein starkes elektrisches Potential auf den Schichten gemessen wurde.

Sollten dennoch die Farbstoffgruppen infolge der Polung langfristig zerstört werden, würde sich das Material als ausgezeichneter Isolator eignen. In Tab. 9.1 ist der Einfluß verschiedener Bedingungen auf die UV/Vis-Absorption nach der Korona-Polung zusammengestellt.



Parameter	UV/Vis-Absorption	Erklärung
Unveretherte Melaminfarbstoff-Monomere	Keine Veränderung der Absorption	keine Orientierung möglich → zu rasche Vernetzung ( $T \geq 100^\circ\text{C}$ )
Veretherte Melaminfarbstoff-Monomere	Abnahme der Absorption (um 15 bis 25 %)	Orientierung möglich zwischen $110$ bis $140^\circ\text{C}$ , da Vernetzung erst bei höheren $T$ eintritt
Aufheizgeschwindigkeit	Geringere Aufheizraten ( $\leq 3$ K/min) ergeben stärkere Absorptionsabnahmen	geringere Aufheizrate → spätere Vernetzung → mehr Zeit für die Orientierung
Polung mit/ohne Gitter	kein Unterschied erkennbar	Kein unmittelbarer Schichtabbau durch die Korona-Entladung
Langzeitstabilität der ungepolten Polymerfilme	keine Veränderung	zeitliche Filmstabilität
Langzeitstabilität der gepolten Polymerfilme	kontinuierliche <b>Abnahme</b> bis ca. 10 Wochen nach der Polung	Nachorientierung oder Farbstoffzersetzung

Tab. 9.1: Einfluß verschiedener Faktoren auf den UV/Vis-Absorptionsverlauf nach der Korona-Polung

### 9.3. Photoinduzierte E/Z- oder cis-trans-Isomerisierung

Der Einsatz von Azobenzolsystemen in der holographischen Datenspeicherung beruht auf der E/Z- oder cis-trans-Isomerisierung der Azogruppe. Die Cis-Trans-Isomerisierungen der Melaminfarbstoff-Systeme wurden mit einer Kelvin-Sonde durchgeföhrt.

#### 9.3.1. Die Kelvin-Sonde

Eine Möglichkeit zur Durchführung der E/Z-Isomerisierung mit simultaner Detektion des erzielten Effektes stellt die Kelvin-Sonde dar (Abb. 9.6).

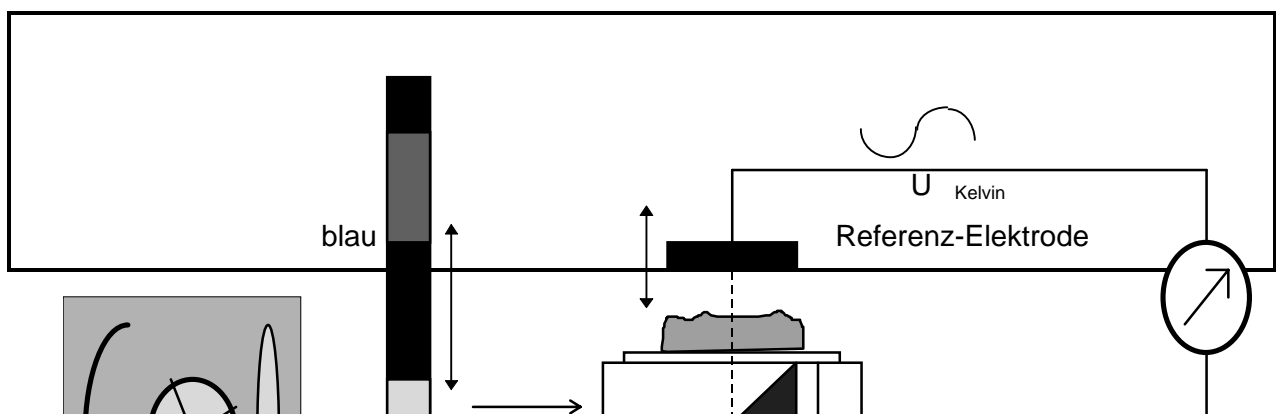




Abb. 9.6: Schematischer Aufbau einer Kelvin-Sonde

Die Kelvin-Sonde dient der Messung einer photoinduzierten Oberflächenspannungsänderung von Substanzen. Hierzu wird mittels einer Hochdruck-Quecksilberlampe Licht eines breiten Spektrums erzeugt. Durch einen speziellen Filter ist es möglich, Licht eines engen Spektralbereichs zu erhalten. Hierzu werden entweder nur die Photonen im Wellenlängenbereich um 450 nm (blaues Licht) oder nur die im Bereich von 360 nm (UV-Licht) durch den Filter passieren gelassen. Mittels Filter wird Licht einer bevorzugten Wellenlänge erzeugt und damit der Film bestrahlt. Diese Substanz enthält Azogruppen, die abhängig von der Wellenlänge des Lichtes entweder in E- oder Z-Konfiguration gebracht werden können. UV-Licht induziert dabei die cis-, blaues Licht die trans-Isomerisierung. Hiermit verbunden ist eine Änderung des Dipolmomentes der Moleküle, da die Isomerisierung der Dipole eine Veränderung der Ladungsverteilung mit sich bringt, welche bei geordneten Filmen eine Änderung des Oberflächenpotentials bewirkt. Die induzierte Kelvin-Spannung wird durch Potentialabgleich mit Hilfe einer schwingenden Elektrode gemessen, die sich im Abstand von wenigen  $\mu\text{m}$  über dem Film befindet. Hierzu wird die in der Elektrode induzierte Spannung durch einen Regelkreis auf Null abgeglichen. Die nötige Spannung wird als Kelvin-Spannung detektiert und als Funktion der Zeit aufgetragen. Analoges gilt für die anschließende Re-Isomerisierung, die Induktion der trans-Konfiguration durch Einstrahlung von blauem Licht<sup>108)</sup>. So kann der zeitliche Auf- bzw. Abbau der beiden Konfigurationen bestimmt werden.

### 9.3.2. Ergebnisse der E/Z-Isomerisierungen

Die E/Z-Schaltungen der Melaminfarbstoff-Systeme wurden sowohl im Monomer- als auch im Polymerzustand durchgeführt. Abb. 9.7 illustriert die Ergebnisse der Isomerisierungen einer 47 nm dicken Schicht von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** auf einem ITO-Substrat vor und nach der Vernetzung.

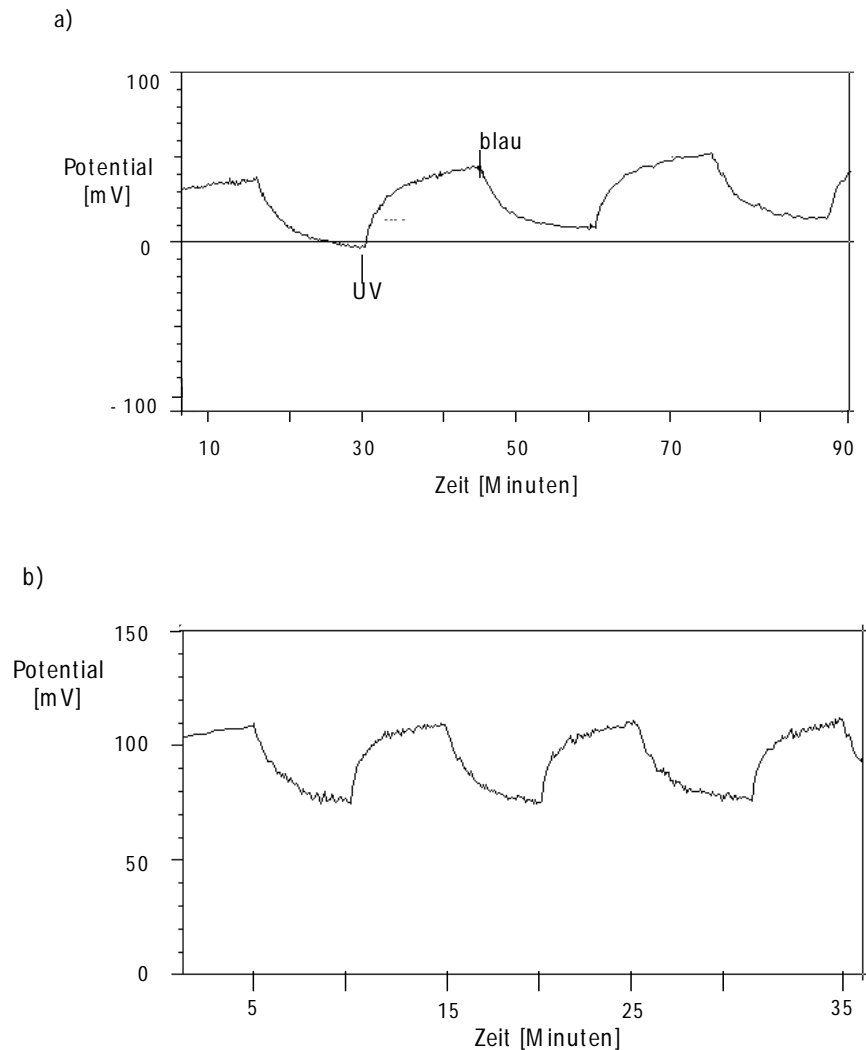


Abb. 9.7: E/Z-Schaltbilder von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** a) vor und b) nach der Vernetzung ( $d = 46 \text{ nm}$ ; Vernetzungsbedingungen:  $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$  über 30 Minuten)  
Zum Vergleich hierzu zeigt Abb. 9.8 die Schaltbilder von **TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** vor und nach der Vernetzung. Hier sind die Azobenzole durch eine Ethylgruppe von den Triazinringen getrennt.

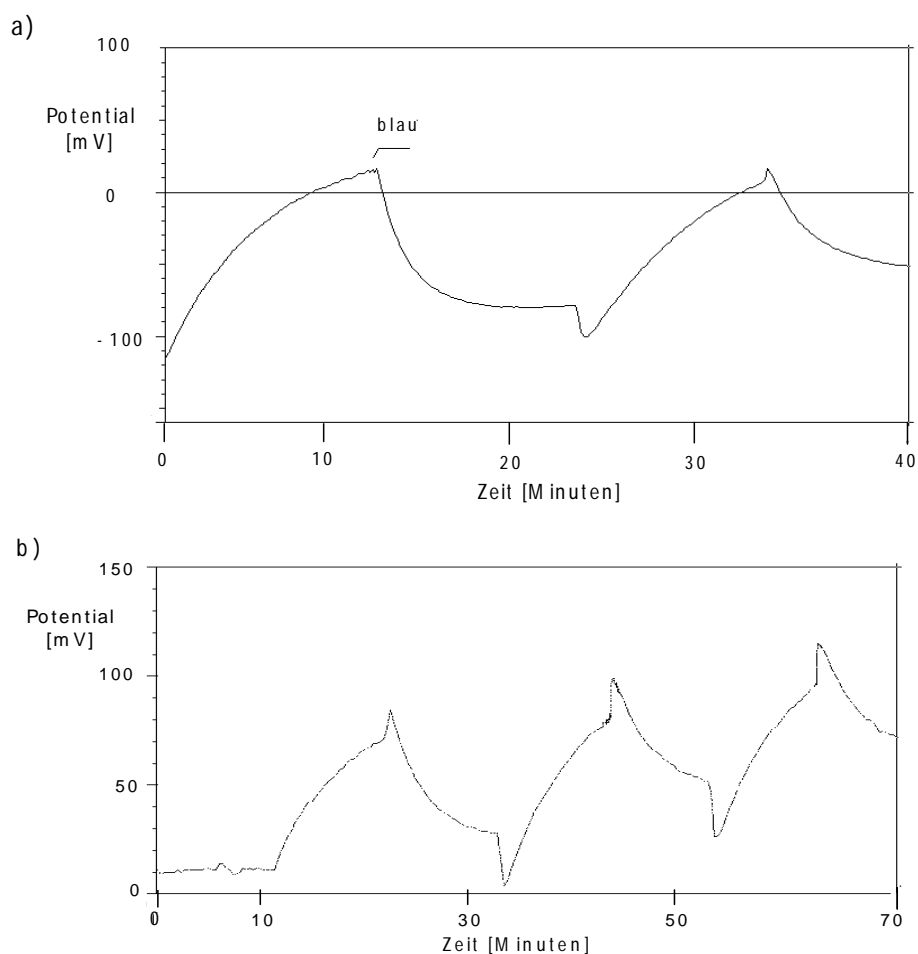


Abb. 9.8: E/Z-Schaltbilder von **TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** a) vor und b) nach der Vernetzung ( $d = 57$  nm; Vernetzungsbedingungen:  $T=170$  °C)

Die exakten Werte von  $\tau$  und die Größe der Spannungsänderungen  $\Delta U$  enthält Tab. 9.2.

Substanz	$\Delta U$ (mV)	$\tau$ (s)	Bemerkung
Monomer: <b>TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub></b>	40	200	Spin-Coating-Film auf ITO ( $d = 46$ nm)
Polymer: <b>TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub></b>	35	30	Spin-Coating-Film auf ITO ( $d = 46$ nm) vernetzt bei $170$ °C (30 min)
Monomer: <b>TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub></b>	100	150	Spin-Coating-Film auf ITO ( $d = 57$ nm)
Polymer: <b>TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub></b>	60	300	Spin-Coating-Film auf ITO ( $d = 57$ nm) vernetzt bei $170$ °C (30 min)

Tab. 9.2: Schaltzeiten  $\tau$  und Änderung der Oberflächenspannung  $\Delta U$  bei der Photoschaltung

Zur Ermittlung von  $\tau$  wurde an die E-Isomerisierungskurve eine Tangente, die durch den Ursprung geht, gelegt. Der Schnittpunkt dieser Tangente mit der Geraden auf der Schaltkurve, die parallel zur Zeitachse verläuft, ergab  $\tau$ .  $\Delta U$  ist die maximale gemessene Spannungsdifferenz zwischen dem cis- und dem trans-Zustand der Moleküle.

Die Oberflächenspannungs-Zeit-Diagramme zeigen deutlich, daß sich innerhalb weniger Minuten nach Beginn der selektiven UV-Bestrahlung eine Spannung von bis zu 100 mV sowohl in der Monomeren- als auch der Polymerenschicht aufgebaut hat. Vergleicht man die Spannungstärke mit denen von organischen Schichten aus reinen Azofarbstoffen ist die Stärke dieser induzierten Spannung beachtlich und illustriert, daß die Azogruppen der Melaminfarbstoff-Systeme sowohl im Monomeren als auch im Polymeren schaltbar sind<sup>109)</sup>.

Die Zeiten für einen Isomerisierungszyklus liegen ebenso wie die induzierten Spannungen in den Bereich anderer Azoverbindungen. In Hinblick auf die meist nur unzureichenden Material- und Werkstoffeigenschaften der bislang synthetisierten dünnen organischen Schichten, meist LB-Filme, oder Polymeren mit Azogruppen dürften die Melaminfarbstoff-Harze diesen Systemen jedoch bei weitem überlegen sein.

Interessant ist der Vergleich Monomer-Polymer einerseits und der Melaminfarbstoff ohne (**TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>**) und mit Spacer (**TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>**) andererseits.

Die relativ langen Schaltzeiten  $\tau$  bei den Monomerfilmen von ca. 150 bis 200 s lassen sich durch die kristallartigen Morphologien dieser Systeme erklären. Naturgemäß besitzen Molekülaggregate eine weitaus höhere Packungsdichte als amorphe Polymere, und damit auch ein geringeres freies Volumen. Für eine Isomerisierung müssen nun die Wechselwirkungskräfte der Moleküle aufgehoben werden. Dies erfordert bei gleicher Energie umso mehr Zeit, je stärker diese Kräfte sind und je weniger an freiem Volumen für den Isomerisierungsprozeß zur Verfügung steht.

Anders bei den Polymeren. Hier ergab das System mit dem geringeren Platzbedarf (**TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>**) aufgrund von fehlenden Alkylketten zwischen dem Triazin und der Azobenzolgruppe die eindeutig niedrigste Schaltzeit ( $\tau = 30$  s). Dies belegt das Vorhandensein von genügend freiem Volumen im Polymernetzwerk. Demgegenüber benötigte das sperrigere System (**TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>**) mit den beiden Alkylketten an der Azobenzolgruppe etwa 10mal so lange für die Schaltung ( $\tau = 300$  s). Hier kommt der sterische „Verzögerungseffekt“ zum Tragen, der durch systematische Untersuchungen an anderen Polymeren Bestätigung findet<sup>110)</sup>.

Im Gegensatz zu den Schaltzeiten sind die Vorzeichen bei den induzierten Oberflächenpotentialen umgekehrt. Hier ergibt das höhere Dipolmoment der **DR1**-Systeme erwartungsgemäß auch ein höheres Oberflächenpotential als bei den **DO3**-Systemen.

Zusammenfassend läßt sich bezüglich der E/Z-Isomerisierbarkeit der Melaminfarbstoff-Systeme zweierlei feststellen:

Die Azogruppen, die Bestandteile der Melaminfarbstoff-Systeme sind, lassen sich sehr gut isomerisieren und sind damit für den Einsatz in der holographischen Datenspeicherung prinzipiell geeignet. Das freie Volumen in den Polymernetzwerken ist dabei noch so groß, daß der für die Isomerisierungsprozesse notwendige Raumbedarf vorhanden ist.

#### 9.4. Monoschichten für die Mikrosensorik

Daß mit Farbstoff modifizierte Triazine nicht nur als Polymere, sondern auch als Organische Moleküle Verwendung finden können, soll in diesem Kap. demonstriert werden. Auf der Basis von Triazin-Azofarbstoffen wurden Umsetzungen mit Thiolen durchgeführt, um mit diesen dann selbstorganisierende Monoschichten auf ein Gold-Substrat zu erzeugen. Diese Monoschichten wurden mit FTIR charakterisiert und anschließend mittels Kelvin-Sonde auf ihre E/Z-Schaltbarkeit hin untersucht. Ein potentieller Einsatzbereich solcher Systeme wäre im Bereich der optischen Mikrosensorik zu finden, wo energiereiche UV-Strahlung aufgrund der dadurch induzierten Spannungsänderung in der Monoschicht detektiert werden könnte.

##### 9.4.1. Synthese von Azo-triazinthiolen

Ausgehend von den an das Cyanurchlorid ankondensierten Azofarbstoffen wurden zwei Möglichkeiten erprobt, um die Triazine mit Schwefelgruppen zu funktionalisieren, die für das Self-Assembling auf Gold maßgeblich sind. Zum einen besteht die Möglichkeit, die Melaminfarbstoff-Aldehyd-Verbindungen mit Thiolen anstelle von reinen Alkoholen zu verethern (Abb. 9.9),

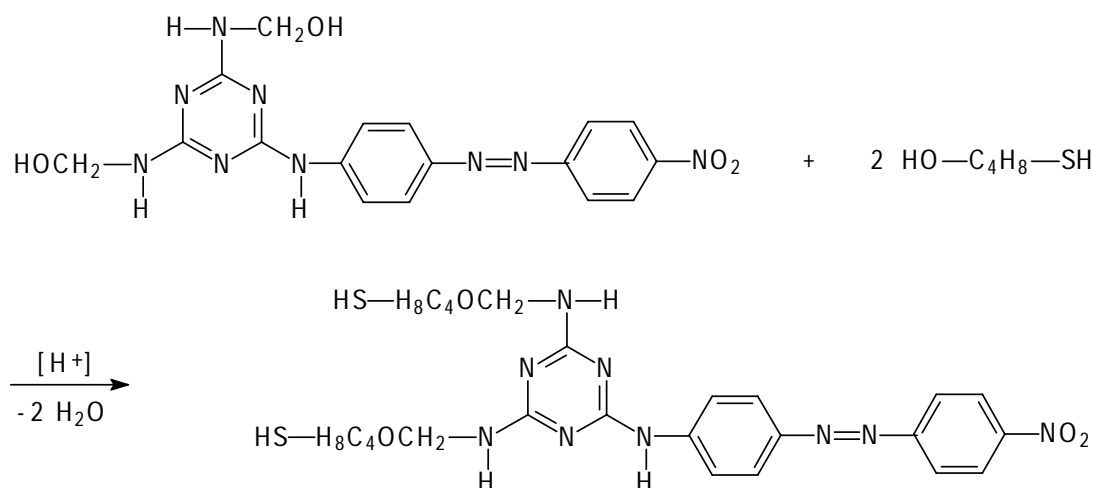


Abb. 9.9: Umsetzung von **TR/DO3/F<sub>2</sub>** mit 4-Sulfanylbutanol zu **TR/DO3/F<sub>2</sub>/(BuSH)<sub>2</sub>**

zum anderen lassen sich die noch unsubstituierten Chlorgruppen der Azochromophor-triazine mit Aminoalkanthiolen umsetzen (Abb. 9.10).

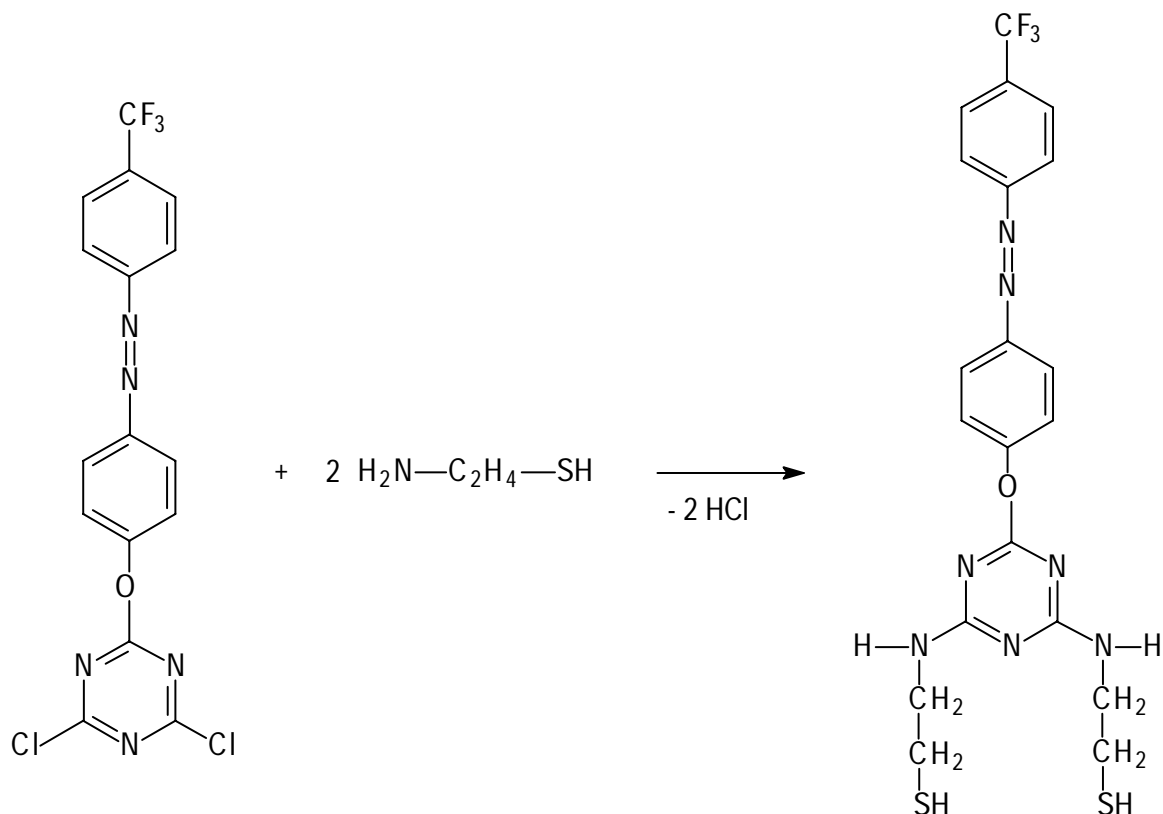


Abb. 9.10: Umsetzung von **CYCL/PhCF** mit 2-Aminoethanthiol zu **CYCL/PhCF/(NEtSH)<sub>2</sub>**

Beide Alternativen wurden durchgeführt. Synthetisch einfacher und besser charakterisierbar ist dabei die Umsetzung mit Aminoalkanthiolen, da die Umsetzung mit Sulfanylalkanolen erwartungsgemäß kein einheitlich substituiertes Produkt liefert, sondern ein Gemisch von ein- bis vierfach veretherten Melaminfarbstoffen. Daher wurde diese Variante bevorzugt durchgeführt.

Vom besonderen Interesse ist bei diesen Azo-triazinthiolen auf Gold der räumliche Abstand zwischen der Azogruppe und der Gold-Oberfläche. Zu geringe Abstände zwischen beiden kann dazu führen, daß die eingestrahlten Photonen in das Gold abgeleitet werden, wodurch ein Schalteffekt verhindert wird. Weiterhin läßt sich erwarten, daß durch größere Abstände die Schaltzeiten verkürzt werden, da den Azogruppen mehr freies Volumen zur Verfügung steht.

Daher ist es besonders interessant, die Schalteffekte und -zeiten zwischen zwei identischen Azo-triazinen mit unterschiedlichen Längen der Alkylthiolketten miteinander zu vergleichen. Hier könnten z.B. die beiden Methylengruppen des 2-Aminoethanthiol durch 3, 4, 5 oder mehr Methylengruppen ersetzt werden. Dies ist jedoch sehr problematisch, da diese

höheren  $\omega$ -Aminoalkan-thiole kommerziell nicht zugänglich sind. Gerade an diesem Punkt zeigt sich jedoch das enorme Synthesepotential bezüglich der maßgeschneiderten Darstellung von Triazinverbindungen. Ausgehend von dem **CYCL/PhCF** wurde dabei mit Ethylamin, Formaldehyd und 6-Mercaptohexanol ein Azo-Triazinthiol synthetisiert.

2 Gedanken spielten hier die tragende Rolle:

Zum einen sollte die Funktionalität der reaktiven Aminogruppen am Triazin möglichst bei 2 und nicht bei 4 gehalten werden. Zum anderen sollte dennoch gewährleistet werden, daß pro Molekül 2 Formaldehydeinheiten ankondensieren, damit durch die anschließende Veretherung mit 6-Mercaptohexanol auch genau 2 Mercaptogruppen pro Triazinring enthalten sind.

Dieses Problem wurde durch eine Variation des üblichen Syntheseweges gelöst.

Auf der 2. Synthesestufe wurde nicht Ammoniak sondern Ethylamin als Aminokomponente eingesetzt. Damit stehen pro Triazin nur 2 anstatt 4 Aminogruppen für die Addition von Formaldehyd zur Verfügung. Vom Vorteil ist dabei auch, daß die Ethylaminogruppen aufgrund des  $\sigma$ -Donor-Effektes der Ethylgruppe eine höhere Basizität als die Aminogruppen aufweisen. Dies begünstigt nun wiederum die Addition einer Aldehydgruppe, in der das Carbonylkohlenstoffatom eine stark erniedrigte Ladungsdichte aufweist. Es läßt sich somit auch erwarten, daß in diesem Fall die durchschnittliche Aldehydaddition pro reaktiver Stelle am Triazin höher liegen muß als bei den Diaminosystemen. Die NMR-Spektren erbrachten leider nur teilweise das erhoffte Resultat (Abb. 9.12). Der durchschnittliche Formylierungsgrad pro Triazin lag bei 2 ( $^1\text{H-NMR}$ ), was ein einheitliches Produkt belegt. Die Veretherung mit 6-Mercaptohexanol verlief aber nicht vollständig. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch die Mercaptogruppe mit den Methylolgruppen zu Sulfiden reagiert. In Abb. 9.11 ist der Syntheseweg zum 2,4-Bisethyl[N-(6-sulfanylhexyl)oxymethyl]amino-6-[4-(4-trifluormethylphenyl)diazenyl]phenyloxy -1,3,5-triazin (**CYCL/PhCF/(Etam/F/HexSH)<sub>2</sub>**) dargelegt. Hierzu wäre eine Reinigung des Produktes erforderlich. Für den hier intendierten Zweck war dies aber nicht nötig, da sich diese unreine Substanz zur Präparation und Schaltung photoisomerisierbarer Monoschichten eignete.



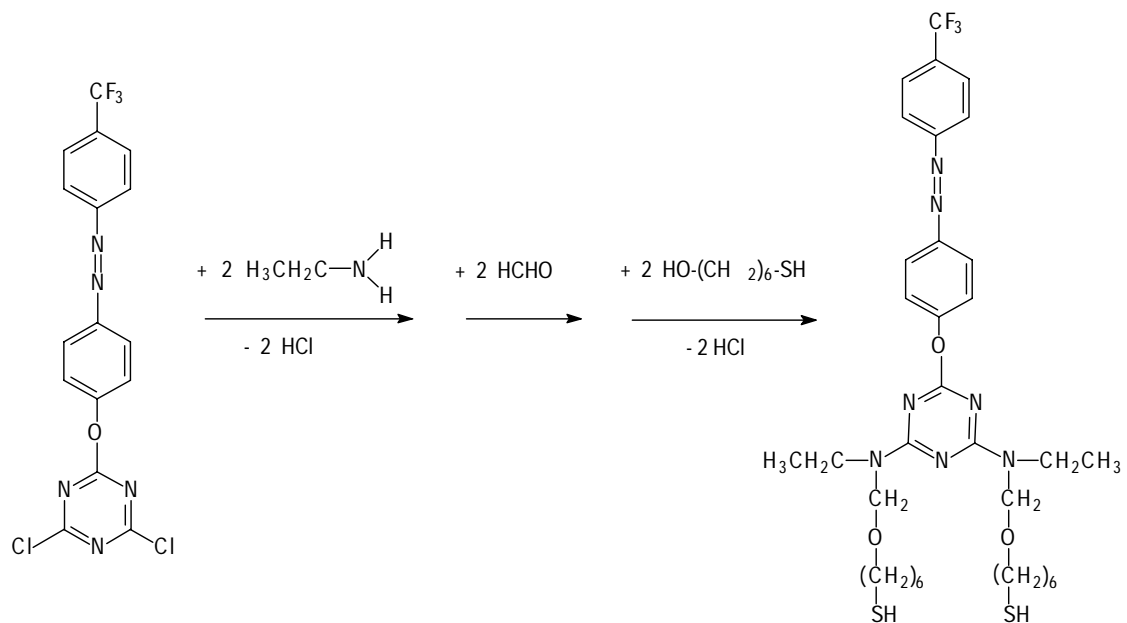


Abb. 9.11: Synthese von 2,4-Bisethyl[N-(6-sulfanylhexyl)oxymethyl]amino-6-[4-(4-trifluormethylphenyl)diazenyl]phenoxy-1,3,5-triazin (**CYCL/PhCF/(Etam/F/HexSH)<sub>2</sub>**)

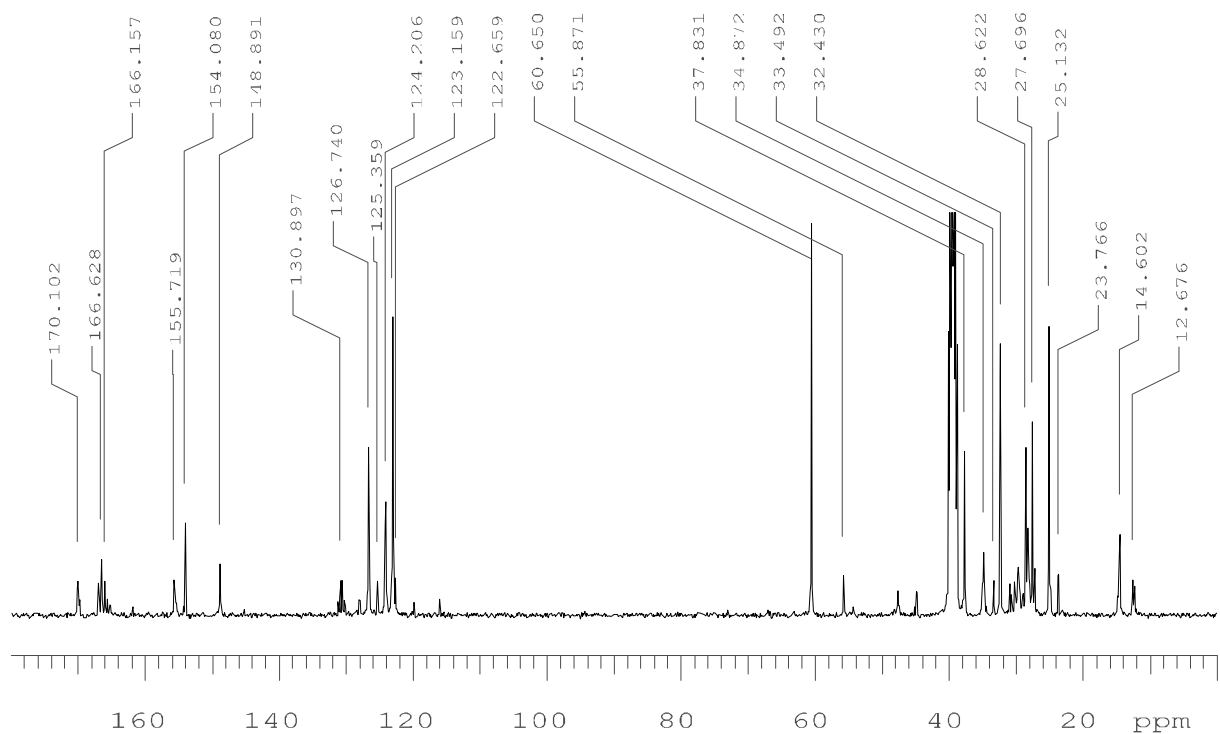


Abb. 9.12:  $^{13}\text{C}$ -NMR von **CYCL/PhCF/(Etam/F/HexSH)<sub>2</sub>** in  $\text{DMSO}-d_6$

### 9.4.2. Self-Assembling der Azo-triazinthiole auf Gold und Photoisomerisierung

Von den Azo-triazinthiole wurden  $10^{-4}$  molare Ethanol-Lösungen hergestellt, in die 12 Stunden ein Gold-Substrat eingetaucht wurde. Die Gold-Oberfläche wurde nach dem Herausnehmen mehrfach mit Ethanol gespült und mittels FTIR analysiert. Die IR-Spektren zeigten die typischen Schwingungsbanden der Azo-triazinthiole, wie Abb. 9.13 illustriert. Das Self-Assembling von Monoschichten ist also mit den Thiolen auf Triazin-Basis durchführbar.

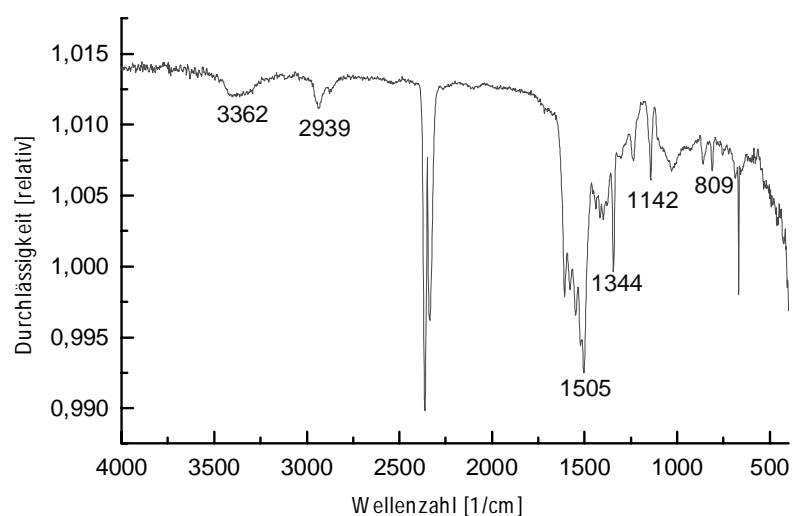


Abb. 9.13: FTIR einer Monoschicht von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/(BuSH)<sub>2</sub>** auf einer Gold-Oberfläche

Anschließend wurden die Schichten mit der Kelvin-Sonde E/Z-Isomerisierungszyklen unterworfen. Das Resultat eines solchen Schaltprozesses ist in Abb. 9.14 festgehalten.

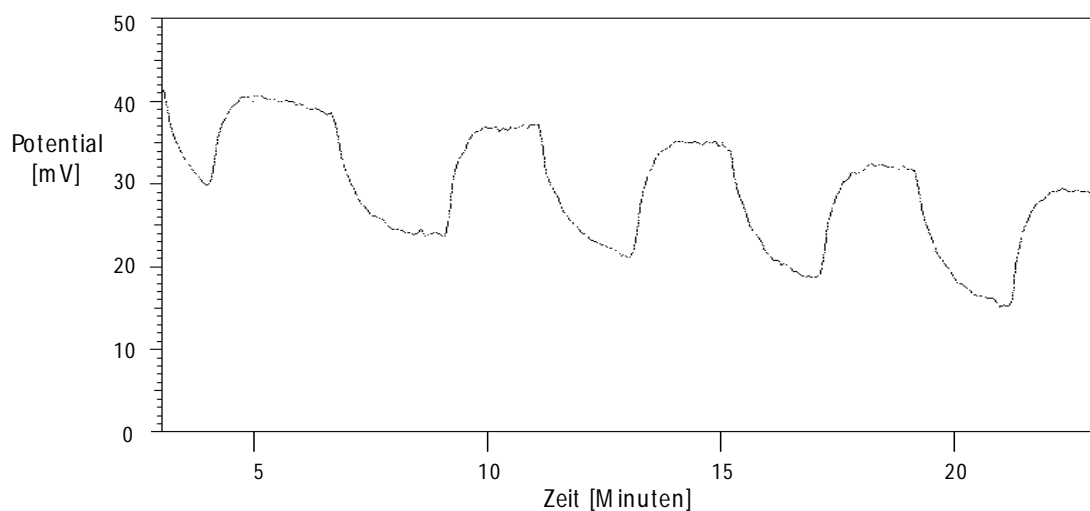


Abb. 9.14: E/Z-Schaltbild einer Monoschicht von 2,4-Bis(2-sulfanyl)ethylamino-6-[4-(4-trifluormethylphenyl)diazenyl]phenoxy-1,3,5-triazin (**CYCL/PhCF/(NEtSH)<sub>2</sub>**) auf Gold  
 Aus der Abb. 9.14 wird zweierlei deutlich:

Die induzierte Kelvin-Spannung ist mit 15 mV deutlich geringer als bei den Triazinfarbstoff-Monomeren bzw. Polymeren. In Anbetracht der Tatsache, daß es sich bei den Thiolen um Monoschichten handelt, ist dies wenig verwunderlich, da Multischichten ungleich mehr isomerisierbare Azoverbindungen aufweisen als Monoschichten.

Anders sieht es bei der Schaltzeit  $\tau$  aus. Diese beträgt bei der Monoschicht von **TR/PhCF/(NEtSH)<sub>2</sub>** auf Gold nur 15 s und verläuft damit deutlich rascher als bei den anderen Monomer- bzw. Polymersystemen. Die kurzen Schaltzeiten sind auf die hohe Ordnung der Monoschichten zurückführbar. Dadurch können sich die Azogruppen bei der Isomerisierung viel weniger behindern als in ungeordneten Multischichten, wo durch die Photoschaltung zunächst starke Wechselwirkungen zwischen den Dipolen aufgehoben werden müssen, korrelierend mit einem relativ großen Zeitaufwand. Die Spannungsänderungen und Schaltzeiten bei den anderen Substanzen ergaben ein ähnliches Bild, wie Tab. 9.3 illustriert. Auffallend ist dabei, daß die Verbindungen mit längeren Alkylketten in den Schaltzeiten kaum von den mit 2-Aminoethanthiol funktionalisierten Azo-triazinen (**TR/DO3/F<sub>2</sub>/(BuSH)<sub>2</sub>**, **TR/PhCF/F<sub>2</sub>/(BuSH)<sub>2</sub>**, **CYCL/PhCF/(Etam/F/HexSH)<sub>2</sub>**) abweichen, was belegt, daß der durch die Ethylaminogruppe realisierte Abstand zwischen Azogruppe und Goldoberfläche bereits ausreicht, um eine Ableitung der Photonen in das Gold zu unterbinden.

Weiterhin weisen die mit  $\omega$ -Hydroxyalkylthiolen umgesetzten Verbindungen bei der Isomerisierung alle nur ein recht geringes Oberflächenpotential von ca. 5 mV auf, was diese bei der praktischen Anwendung eindeutig gegenüber den mit Aminoethanthiol funktionalisierten Triazinfarbstoffen in Nachteil bringt. Die Ursache für dieses recht geringe Oberflächenpotential könnte in den nicht ausreichenden Reinheitsgraden dieser Substanzen zu finden sein, was einer hochorganisierten einheitlichen Monoschicht entgegenstehen könnte.

Substanz	$\Delta U$ (mV)	$\tau$ (s)	Bemerkung
<b>TR/DO3/(NEtSH)<sub>2</sub></b>	25	30	Monoschicht (Self-Assembling) auf Au
<b>TR/DR1/(NEtSH)<sub>2</sub></b>	10	30	Monoschicht (Self-Assembling) auf Au
<b>TR/PhCF/(NEtSH)<sub>2</sub></b>	15	15	Monoschicht (Self-Assembling) auf Au
<b>TR/DO3/F<sub>2</sub>/(BuSH)<sub>2</sub></b>	5	25	Monoschicht (Self-Assembling) auf Au
<b>TR/PhCF/F<sub>2</sub>/(BuSH)<sub>2</sub></b>	5	15	Monoschicht (Self-Assembling) auf Au
<b>CYCL/PhCF/</b>	5	20	Monoschicht (Self-Assembling) auf Au

---

<b>(Etam/F/HexSH)<sub>2</sub></b>			
-----------------------------------	--	--	--

Tab. 9.3: Schaltzeiten  $\tau$  und Änderung der Oberflächenspannung  $\Delta U$  bei der Photoschaltung von Azo-triazinthiol-Monoschichten auf Gold

Somit läßt sich für dieses Kapitel zusammenfassend festhalten, daß sich mit den synthetisierten Melaminfarbstoff-Monomeren und Melaminfarbstoff-Harzen optische Effekte erzeugen lassen. Diese stellen damit **potentielle Kandidaten für die nichtlineare Optik 2. Ordnung und die holographische Datenspeicherung** dar. Die spezielle, **anwendungsspezifische Funktionalisierbarkeit** der Systeme an den unterschiedlichsten Stellen des Syntheseweges liefert ein sehr breites Spektrum an neuen zielgerichtet synthetisierten Verbindungen für optische Applikationen. Weiterhin lassen sich durch Modifikationen der einzelnen Synthesestufen Systeme erzeugen, die für weitere Anwendungen, wie die **optischen Mikrosensorik**, in Frage kommen. Dieses wird am besten durch Anbindung von  $\omega$ -Aminoalkanthiolen an den Triazinfarbstoff realisiert. Aus diesen Azo-triazinthiolen lassen sich durch **Self-Assembling** unproblematisch **Monoschichten auf Gold** präparieren.

Damit ist das Versuchskonzept, spezielle Melaminfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen bereitzustellen, voll bestätigt worden.