

**Zusammengesetzte Self-assembled Monolayers
(SAMs) auf Silizium Oberflächen:
Präparation und Charakterisierung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorlegt beim Fachbereich
Biochemie, Chemie, und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe – Universität
in Frankfurt am Main

von

Shang-Ray, Yang
aus Taipeh, Taiwan

Frankfurt am Main 2008

(D30)

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie (14) der Johann
Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

1. Gutachter: Prof. Dr. B.O. Kolbesen

2. Gutachter: Prof. Dr. N. Auner

Datum der Disputation: 17.01.2008

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung, das Interesse an meinem Thema sowie für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Ich danke Heike Rausch-Simunek für ihre Suche nach einer Wohnung vor meiner Ankunft in Deutschland. Ich verbrachte meinen Aufenthalt in Deutschland in dieser behaglichen Unterkunft.

Ich danke Yvonne Filbrandt für die Messung der Ellipsometrie und die ausführliche Korrektur meiner englischen Submission. Sie hat mich stets moralisch unterstützt.

Ich danke Doris Ceglarek für die Korrektur meiner Dissertation und für die unterhaltsamen Gespräche die wir des Öfteren geführt haben.

Bei Martin Lommel bedanke ich mich für die Korrektur meiner Dissertation und für die wissenschaftlichen Diskussionen über SAMs und XPS.

Ich danke Györgyi Glanz, die mich geduldig und gründlich in die Arbeit mit dem AFM einwies.

Ich danke Hanan Idrisi, Jochen Mähliß und Daniel Possner für die Korrektur meiner Dissertation und den kulturellen Austausch.

Ich danke Kuno Mayer für die bezaubernden Briefmarken. Es war eine positive Überraschung für mich, hier einen anderen Philatelisten kennen zu lernen.

Steffen Metz, Olga Matylitskaya, Regina Mertens, Tito Sanetti, Mathias Guder, Oliver Brunkahl und Claudia Rittmeyer und allen anderen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die herzliche Aufnahme in die Gruppe und die angenehme und vielseitige Zeit.

Auch seitens der TU-Darmstadt habe ich vielfältige Hilfe erfahren. Eric Mankel schulde ich Dank für die Messungen mit XPS und die entsprechenden Erläuterungen.

Mein besonderer Dank gilt der Familie Klappich. Hanne und Rainer verbesserten die ursprüngliche Fassung meiner Dissertation. Ich werde nicht vergessen, dass ich Ihnen einmal in einem schönen Garten die Handlung meines Romans vorgestellt habe. Für einen Autor ist es eine große Freude, fremdsprachige Leser zu haben.

Mein Dank gilt ferner Jin Nakamura und Seigo Inoue aus Japan, Telli Hekmatara

aus dem Iran, Laura Rangel Ordóñez aus Mexiko und Udo Wagner, Mirka Holubova aus Tschechien sowie Luis Anaguano aus Ecuador. Von ihnen habe ich tiefere Einblicke in die unterschiedlichen Kulturen der Welt erhalten, vor allem über japanischen Profi-Baseball, iranische Filmregisseure, mexikanische Speisen, tschechische Schriftsteller und ekuadorianische Musik.

Selbstverständlich werden mir auch zahlreiche Doktoranden und Doktorandinnen aus der Volksrepublik China in Erinnerung bleiben. Trotz der teilweise unterschiedlichen politischen Ansichten haben wir oft konstruktive Diskussionen in der Mensa geführt.

Meiner Freundin Shuhua danke ich für die Ermutigung während meines gesamten Studiums. Es war eine echte Herausforderung, die Entfernung zwischen Taiwan und Deutschland zu überwinden und eine enge Beziehung aufrechtzuerhalten. Nach langem Warten ist die Zeit nun endlich reif, unsere gemeinsamen Träume zu verwirklichen.

Zu guter Letzt gebührt meiner Familie, insbesondere meiner Eltern und meinem Bruder, großer Dank, ohne die nichts funktioniert hätte.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Motivation.....	2
3.	Theorie.....	4
3.1	Die Entwicklungsgeschichte der self-assembled Monolayers (SAMs).....	4
3.1.1	SAMs und Langmuir-Blodgett(LB) Filme.....	6
3.2	Eigenschaften und Anwendungen von SAMs.....	7
3.3	Einfluß vom Substrat auf die Präparation von SAMs.....	8
3.4	Monoschichten aus Organosilanen auf SiO ₂	10
3.5	OTS SAMs und ihre Bildungsparameter.....	11
3.5.1	Das Siliziumsubstrat und dessen Vorbehandlung.....	12
3.5.1.1	Oxidationsverfahren.....	12
3.5.1.2	Nasschemische Oxidation.....	13
3.5.1.3	Trockene Oxidation.....	13
3.5.1.4	Die Bedeutung des oberflächnahen Hydratisierungsgrades des Substrats.....	14
3.5.2	Lösungsmittel.....	15
3.5.3	Reinheitsgrad und Konzentration des Silans.....	16
3.5.4	Alter der Lösung.....	17
3.5.5	Wassergehalt.....	19
3.5.6	Reaktionstemperatur.....	21
3.5.7	Feuchtigkeitsgrad und Reaktionsumgebung.....	25
3.5.8	Deaktivierung.....	26
3.5.9	Nachbehandlung.....	27
3.6	Bildungsmechanismus von OTS SAMs.....	27
3.6.1	Inselmorphologie und Inselgröße.....	30
3.6.2	Oberflächenbedeckung.....	31
3.7	Beschaffenheit von OTS SAMs.....	34
3.7.1	Dicke.....	34
3.7.2	Rauigkeit.....	35
3.7.3	Struktur.....	35
3.7.4	Kontaktwinkel (Benetzbarkeit).....	36
3.7.5	Thermische und chemische Stabilität.....	36

3.7.6	Reibungseigenschaft und optische Reaktivität.....	37
3.8	Anwendungen von OTS SAMs	37
3.9	Technik zur Charakterisierung von OTS SAMs.....	38
3.9.1	XPS.....	39
3.9.1.1	Qualitative Charakterisierung.....	39
3.9.1.2	Quantitative Charakterisierung.....	40
3.9.2	AFM.....	41
3.9.2.1	Funktionsweise.....	41
3.9.2.2	Messmodi.....	42
3.9.2.3	Ex-situ und in-situ AFM-Messung.....	44
3.9.3	Wichtige Erweiterung von AFM.....	46
3.9.3.1	LFM.....	46
3.9.3.2	PFM-AFM.....	48
3.10	Modifikation der AFM-Spitze.....	49
3.10.1	AFM-Spitze.....	49
3.10.2	Modifikation der Spitze.....	50
3.10.2.1	Durch Alkanethiol-SAMs.....	51
3.10.2.2	Durch Alkylsiloxan-SAMs.....	52
3.10.2.3	Neu entwickelte Verfahren.....	54
3.10.2.4	Charakterisierung der modifizierten Spitze.....	54
3.10.3	CFM.....	55
3.10.4	Charakterisierung von SAMs durch CFM.....	55
3.10.5	iCFM.....	56
3.11	MPTMS SAMs auf SiO ₂	57
3.11.1	Charakterisierung durch XPS und Kontaktwinkelmessung.....	58
3.12	OTS/MPTMS gemischte SAMs.....	59
3.12.1	Präparation von gemischten SAMs.....	59
3.12.2	Präparation von OTS/MPTMS gemischten SAMs.....	60
3.12.3	Charakterisierung von OTS/MPTMS gemischten SAMs.....	60
3.12.3.1	Phasenunterscheidung.....	60
3.12.3.2	Kontaktwinkelmessung.....	61
4.	Experimenteller Teil.....	62
4.1	Verwendete Chemikalien.....	64
4.2	Das Substrat und dessen Vorbehandlung.....	65
4.3	Präparation und Nachbehandlung der SAMs aus Organosilanen.....	66
4.4	Charakterisierung der Proben mittels AFM.....	67
4.5	Bestimmung der Dicke.....	68
4.6	Charakterisierung der Proben mit Hilfe von XPS.....	69

4.7	Modifikation der AFM-Spitze.....	69
5.	Ergebnis und Diskussion.....	70
5.1	Charakterisierung von OTS SAMs.....	70
5.1.1	Mit AFM.....	70
5.1.2	Einfluß des Alters der Lösung.....	75
5.2	Charakterisierung von MPTMS SAMs.....	78
5.2.1	Mit AFM.....	78
5.2.2	Einfluß des Alters der Lösung.....	84
5.3	Vergleich von OTS SAMs mit MPTMS SAMs.....	86
5.3.1	Durch Struktur des Ausgangsmoleküls.....	86
5.3.2	Durch XPS-Spektren.....	90
5.3.3	Durch LFM-Bilder.....	95
5.4	Charakterisierung der OTS/MPTMS gemischten SAMs.....	103
5.4.1	Gemeinsame Adsorption.....	104
5.4.2	Zweistufige Adsorption.....	105
6.	Zusammenfassung.....	112
7.	Ausblick.....	114
7.1	Methodische Verbesserungen.....	114
7.2	Inhaltliche Weiterentwicklungen.....	117
8.	Literaturverzeichnis.....	118

1. Einleitung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Präparation und Charakterisierung verschiedener Alkylsiloxan-SAMs (*Self-assembled Monolayers*) auf chemisch oxidierten (hydrophilen) Silizium-Oberflächen (im Folgenden als „SiO₂“ bezeichnet). Es wurden OTS (Octadecyltrichlorsilan) und MPTMS (3-Mercaptopropyltrimethoxysilan) SAMs untersucht. Bei der Präparation wurden die Reaktionszeit, sowie das Alter der Ausgangslösungen variiert.

Die SAMs wurden mit der Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy, AFM*), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) sowie der Lateralkraftmikroskopie (*lateral force microscopy, LFM*) charakterisiert. Dabei wurde die Morphologie und das Bildungsverhalten der beiden SAMs verglichen. Mit Hilfe einer funktionalisierten AFM-Spitze wurden LFM-Bilder aufgenommen und ausgewertet. Eine Messung mit solch einer chemisch modifizierten Spitze zählt zur CFM (*chemical force microscopy*) und erlaubt Aussagen über die Reibungskraft verschiedener SAMs durch die Helligkeitskontraste. Aufgrund der individuellen Bildungskinetik der beiden SAMs ist es gelungen, OTS/MPTMS gemischte SAMs durch zweistufige Adsorption auf SiO₂ aufzubringen. Wegen der kinetischen Unterschiede, stellte sich im Rahmen dieser Arbeit heraus, ist eine gemeinsame Adsorption (Koadsorption) nicht möglich.

Zunächst werden im theoretischen Teil (siehe Kapitel 3) die Grundlagen der OTS und MPTMS SAMs, sowie die Erkenntnisse von gemischten SAMs beschrieben. Die Funktionsweisen der benutzten Geräte und Messtechniken werden ebenfalls vorgestellt. Im experimentellen Teil (Kapitel 4) werden die Schritte zur Vorbehandlung des Substrates und das Verfahren zur Präparation und Charakterisierung der SAMs vorgestellt. In Kapitel 5 sind die Ergebnisse beschrieben und zur Diskussion gestellt. Es schließt sich eine Zusammenfassung in Kapitel 6 und ein Ausblick in Kapitel 7 über mögliche weitere Untersuchungen an

2. Motivation

Bei SAMs handelt es sich um hoch geordnete Strukturen, die sich spontan auf vielen unterschiedlichen Oberflächen bilden¹. Die bekanntesten Adsorbat/Substrat Kombinationen bestehen aus Alkylsiloxanen auf Oxidoberflächen² und schwefelhaltigen Molekülen auf Gold³. Wegen ihrer einfachen Präparation und vielfältigen Anwendungen ist die Zahl der Berichte über SAMs seit den 1980er Jahren exponentiell angestiegen.

Wird ein SiO₂-Substrat in eine Lösung des Alkylsilans eingetaucht, so erfolgt in kurzer Zeit eine selbständige Anordnung der Moleküle auf der SiO₂-Oberfläche. Das entstehende Endprodukt wird als Alkylsiloxan-SAMs bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden die zwei Alkylsilane Octadecyltrichlorsilan (OTS) und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS) verwendet. Diese Alkylsilane sind von recht unterschiedlicher Beschaffenheit. In Tabelle 2.1 ist ein dazugehöriger Vergleich dargestellt. Unseres Wissens ist ein Vergleich des Adsorptionsverhaltens der beiden Silane untereinander noch nicht in der Literatur bekannt.

	OTS	MPTMS
Alkylkette	lang (C ₁₈)	kurz (C ₃)
Hydrolysierbare Kopfgruppe	Si-Cl	Si-OCH ₃
Endgruppe	-CH ₃	-SH
Polarität der Endgruppe	Unpolar	Polar
Freie Elektronenpaar an der Endgruppe	-	+

Tabelle 2.1. Vergleich der Eigenschaften von OTS und MPTMS

Die Bildung der Alkylsiloxan-SAMs wird von vielen Parametern beeinflusst. Von Interesse ist die Suche nach entsprechenden Reaktionsbedingungen zur reproduzierbaren Präparation. Weitere Erkenntnisse über das Bildungsverhalten von OTS und MPTMS SAMs könnten für die Entwicklung passender Herstellungsverfahren von OTS/MPTMS gemischten SAMs nützlich sein. Diese könnten auf Grund ihrer unterschiedlichen Morphologie und Endgruppen als Modelloberflächen für *Chemical Force Microscopy* dienen. Die Ausgangsmoleküle

dieser gemischten SAMs weisen große Unterschiede auf. Deshalb könnten die zwei potentiellen Verfahren für die Herstellung gemischter SAMs, d.h. Koadsorption und zweistufige Adsorption, auf individuelle Schwierigkeiten stoßen. Darüber hinaus spielt bei der zweistufigen Adsorption die Reaktionsreihe beider Silane eine Rolle.

Für eine erfolgreiche Präparation der OTS/MPTMS gemischten SAMs ist die Koexistenz von OTS und MPTMS SAMs nur eine Voraussetzung. Ein weiterer Maßstab zur Beurteilung der Realisierbarkeit eines geeigneten Verfahrens liegt in der Verteilung der SAMs der beiden Komponenten. Es handelt sich um die Identifizierung sowohl der Inselstruktur als auch der Inselgröße. Wird in einer morphologischen Unterscheidung die gewünschte Information zur Differenzierung zwischen beiden SAMs nicht erhalten, stellen Helligkeitskontraste in LFM-Bildern eine Alternative dar.

Die oben bereits erwähnte Adsorption findet auf Bulk-Substrat statt. Derartige SAMs sind sogar auf einer winzigen AFM-Spitze präparierbar. Dabei dienen sowohl Alkylsilane als auch Alkanthiole als Ausgangssubstanzen. Die Auswahl des Ausgangssubstanzen basiert auf dem Verlauf des erstrebten Prozesses. Bei dieser Entscheidung ist vor allem die Vorbehandlung der Spitze von großer Bedeutung. Wird die Spitze mit verschiedenen funktionellen Gruppen modifiziert, treten entsprechende Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe. Dies wird als CFM-Technik bezeichnet.

In Kapitel 4 wird im Detail auf den experimentellen Aufbau dieser Arbeit eingegangen.

3. Theorie

3.1. Die Entwicklungsgeschichte der self-assembled Monolayers (SAMs)

In der Absicht chromatographische Phänomene zu erforschen, untersuchten Zisman et al.^{4,5} schon 1940 die Reaktion langkettiger Kohlenwasserstoffe, die polare Gruppen enthalten, auf vielfältigen polaren Oberflächen. So wurden erstmalig SAMs entwickelt. Obwohl diese Monoschicht nur eine Dicke von circa 2nm hat, reicht dies aus, die Eigenschaften der Oberflächen zu verändern.

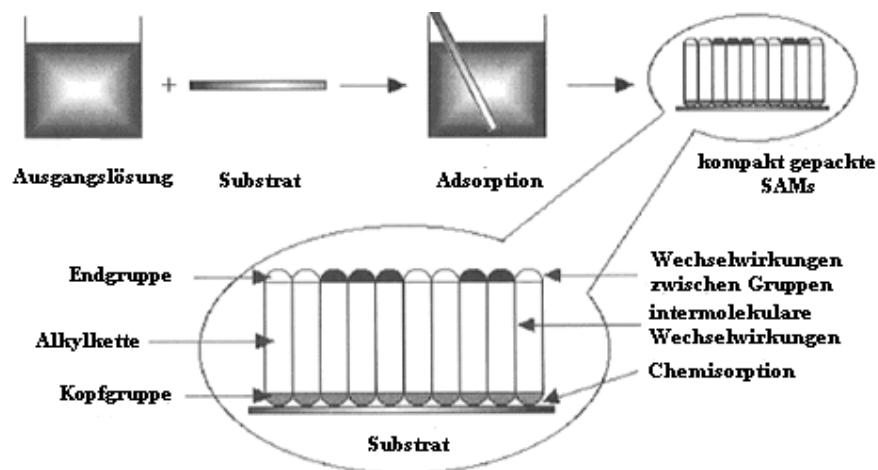


Abbildung 3.1. Typische Präparation und schematischer Aufbau von SAMs⁶

Abbildung 3.1 stellt die typische Präparation und den schematischen Aufbau von SAMs dar⁶. Die Präparation von SAMs ist ganz einfach. Das Substrat wird in einem passenden Lösungsmittel sekunden- oder minutenlang eingetaucht und ohne weiteres Zutun arrangiert sich eine dichtgepackte und geordnete Monoschicht auf dem Substrat. Jedes Molekül der Monoschicht ist durch folgende Merkmale charakterisiert:

- (1) terminierende Endgruppe
- (2) Kopfgruppe (Ankergruppe), durch Chemisorption erfolgt die Ankopplung des Moleküles an das Substrat.
- (3) Alkylkette (Rückgrat). Dieser Teil trägt zu den mechanischen Eigenschaften der SAMs bei und bestimmt sowohl ihre Dicke als auch anteilig ihre thermodynamische Stabilität. Die Van-der-Waals-Kraft zwischen den Alkylketten ist für die Ordnung der Monoschichten verantwortlich.

Je nach gewählter Adsorbat/Substrat Kombination variierten die Eigenschaften der gebildeten SAMs. Je nach den gewählten Ausgangsmaterialien erhält man zwei unterschiedliche Reaktionssysteme¹:

- (1) schwefelhaltige Moleküle (Thiole) auf Metallen (Au, Ag, Cu) oder Halbleitern wie GaAs⁷. Das Schwefel-Atom im Thiol könnte auch vom Selen-Atom (Se), das zur gleichen Gruppe im Periodensystem der Elemente gehört, ersetzt werden. Dadurch werden derivatisierte Se-SAMs⁸ auf Metall- (Cu, Au) oder Halbleiter- (InP, GaAs) Substraten präpariert.
- (2) Alkylsilane an Oxidoberflächen. Diese wurden 1980 von Sagiv et al.² entdeckt. Als Substrat eignen sich viele Arten des Materials, so. z.B. Silizium mit natürlicher Oxidschicht (SiO₂/Si)^{9, 10}, Si₃N₄-beschichtetes Silizium¹¹, Glimmer¹²⁻¹⁹, Si₃N₄²⁰, Ge²¹⁻²³, ZnSe²²⁻²⁴, Glas^{25, 26}, Aluminiumoxid (*alumina*)²⁷⁻³¹, polykristallines Aluminium^{32, 33}, SrTiO₃³⁴, Au^{35, 36}, TiO₂³⁷, Ta/Ta₂O₅³⁸ usw.

Nach der terminierenden Gruppe können Silane als Ausgangsmoleküle folgenderweise sortiert werden:

- (1) CH₃-terminierte Alkyltrichlorsilane
- (2) NH₂-terminierte Trialkoxysilane wie (3-Aminopropyl)triethoxysilan^{20, 39-42} oder (3-Aminopropyl)trimethoxysilan⁴³⁻⁴⁸
- (3) SH-terminierte Trialkoxysilane wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS)^{47, 49-51}
- (4) SO₂Cl-terminierte Trialkoxysilane wie (2-(4-(Chlorosulfonyl)phenyl)ethyl)trimethoxysilan: Das Endprodukt sind SO₃H-terminierte SAMs²⁰.
- (5) Aromatische Kohlenwasserstoff-terminierte Trialkoxysilane wie Phenyltriethoxysilan⁴¹
- (6) Halogen terminierte Alkyltrichlorsilane:
 - 6.1. Brom-terminiert: BrCH₂(CH₂)₁₀SiCl₃ (BrUTS)⁵²⁻⁵⁴
 - 6.2. Fluor-terminiert: CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂SiCl₃ und CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SiCl₃^{26, 55-58}

Beim Alkylsilan beispielsweise, sind die Alkylketten selbst hydrophob und zwischen ihnen herrschen Van-der-Waals-Kräfte. Solche Eigenschaften ermöglichen den Molekülen, sich spontan auf dem passenden Substrat zu ordnen und eine kompakt gepackte dünne monomolekulare Schicht auszubilden². 1983 wurde der Ausdruck

“*Self-assembled Monolayers (SAMs)*” in einem anonymen Bericht der Zeitschrift *New Scientist*⁵⁹ geprägt.

Neben Monokomponenten-SAMs können auch gemischte binäre oder mehrfache Monoschichten auf einzelnen Substraten erzeugt werden. Diese gemischten SAMs bestehen dann entweder aus Molekülen mit unterschiedlicher Alkylkettelängen und gleicher Endgruppe oder aus Molekülen mit ähnlicher Kettenlänge jedoch verschiedenen Endgruppen. Dies wird im folgenden Kapitel 3.10 detailliert beschrieben.

3.1.1. SAMs und Langmuir-Blodgett(LB) Filme

SAMs können durch spontane Organisation amphiphiler Moleküle, die gleichzeitig aus hydrophilen und hydrophoben funktionellen Gruppen bestehen, in verdünnter Lösung auf einem festen Substrat hergestellt werden. Dies wurde häufig als ein festes Analogon des Langmuir-Blodgett(LB) Films angesehen. Der Unterschied zwischen SAMs und LB Filmen liegt jedoch in der Reaktionsumgebung. Der sogenannte LB Film wird zunächst in flüssiger Subphase präpariert, der sich dann auf das feste Substrat anlagert, wenn das Substrat aus der Lösung gezogen wird¹. Bei der Herstellung von SAMs adsorbieren die Moleküle jedoch direkt in der Ausgangslösung auf dem festen Substrat (Abbildung 3.2).

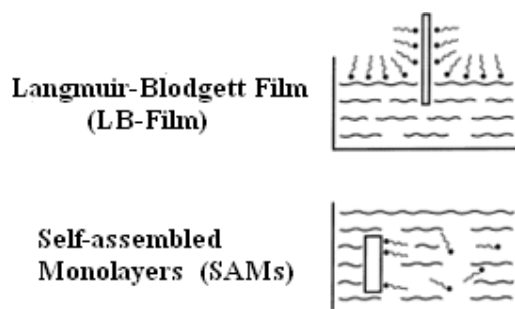


Abbildung 3.2. Der Unterschied zwischen Langmuir-Blodgett (LB) Film und SAMs aus Lösungen⁶⁰.

Es bestehen auffällige Ähnlichkeiten zwischen SAMs und LB-Filmen, so z.B. dass beide hochorganisierte supramolekulare Systeme sind. Oftmals chemisorbieren SAMs fest auf Substraten und besitzen substratcharakteristische Eigenschaften, welche für LB-Filme noch unbekannt sind.

Der Gitterabstand und die Geometrie von speziellen Metallen könnten die Packungsdichte und Oberflächenorientierung der Schicht⁶¹ bestimmen. Bis heute wird eine solche Alkylsiloxan-Monoschicht als ein naher Verwandter der LB Filme betrachtet⁶²⁻⁶⁵.

Neben der Adsorption in flüssiger Phase, in der das Substrat in die

Ausgangslösung eingetaucht wird, können SAMs auch durch Abscheidung aus der Dampfphase beispielsweise mit CVD (*Chemical Vapor Deposition*) präpariert werden⁶⁶⁻⁷³ (Abbildung 3.3). Dabei benötigt man weniger Precursor als beim flüssigen Verfahren. Der aggregierte Precursor lässt sich wegen des niedrigen Dampfdruckes schwer verdampfen. Die Qualität der SAMs wird damit erhöht.

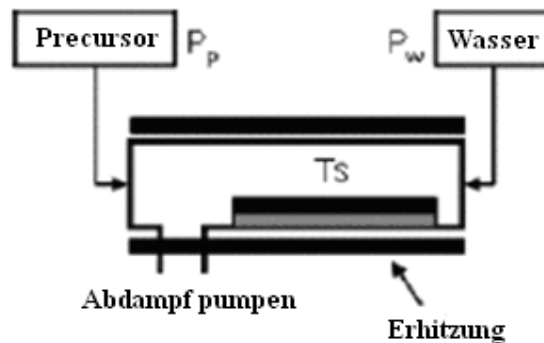


Abbildung 3.3. Schematischer Aufbau einer Kammer zur Präparation von SAMs in Gasphase⁶⁷

3.2. Eigenschaften und Anwendungen von SAMs

Die SAMs erregen viel Aufmerksamkeit hauptsächlich wegen der folgenden Vorteile:

- (1) Man erhält sie durch einfache Präparation und sie verursachen niedrige Kosten in der Herstellung
- (2) Sie ermöglichen die Steuerung der Oberflächeneigenschaften durch veränderte molekulare Struktur
- (3) Sie dienen in komplizierteren Strukturen als Funktionsbaustein
- (4) Sie ermöglichen laterale Strukturierung im Nanometer-Bereich

Insbesondere zur Präparation und Reaktivität von self-assembled Monolayer gibt es schon viele Forschungsergebnisse, die gut dokumentiert sind⁶. Das Einsatzgebiet der SAMs ist sehr vielfältig, vor allem im Bereich der Benetzbarkeit⁷⁴, der korrosionsgeschützten Beschichtung⁷⁵, der Chromatographie⁷⁶, der Biosensoren^{77, 78}, des ultradünnen Schmierfilms von mikroelektromechanischen Systemen (MEMs)^{79, 80} und der Oberflächenmodifikation^{18, 60}.

SAMs aus Organosilanen sind bereits in der Lage, einen erfolgversprechenden ultradünnen Photoresist (*ultrathin photoresist*) zu erzeugen^{1, 69, 81, 82}. Der herkömmliche Polymerphotoresist lässt sich durch Bestrahlung mit Photonen, Elektronen oder Ionen modifizieren. Dessen Anwendungsmöglichkeiten sind jedoch

wegen der Dicke und des langen intramolekularen Abstands beschränkt. SAMs sind nur einige Nanometer dick. Der intermolekulare Abstand ist kaum länger als 1nm. Schon heute dienen Monoschichten aus Organosilanen auf Silizium in der konventionellen Photolithographie als Opferphotoresist (*sacrificial photoresist*). Entsprechend den chemischen Eigenschaften zeigen die verschiedenen Zonen unterschiedliche Empfindlichkeiten beim nasschemischen Ätzen auf^{83, 84}.

3.3. Einfluß vom Substrat auf die Präparation von SAMs

Wie schon im Kapitel 3.1 hingewiesen, verwendet man zur Darstellung von SAMs diverse Substrate, die ebenfalls die Beschaffenheit der Monoschichten beeinflussen. Trotz des gleichen Substrats zeigen OTS SAMs nach verschiedener Vorbehandlung unterschiedliche Bildungsmechanismen (vgl. Die Studie von Inoue et al.⁸⁵ in Kapitel 3.5.1).

Brunner et al.⁸⁶ waren der Anschauung, dass die folgenden zwei Eigenschaften des Substrats die Bildung von OTS SAMs beeinflussen könnten:

- (1) Die Anzahl der aktiven OH-Gruppen der Substratoberfläche, die zu einer Chemisorption führen.
- (2) Die Flächenladungen des Substrats, die für die Anziehung des organischen Moleküls aus der Ausgangslösung an die Oberfläche verantwortlich sind.

Vollständig entwickelte Monoschichten aus Organosilanen z.B. auf den häufig verwendeten Substraten Glimmer und Silizium weisen vergleichbare Strukturen auf¹⁷. Trotzdem kann man aus AFM-Bildern erhebliche Unterschiede in der Inselmorphologie der Submonoschicht und der Wachstumsgeschwindigkeit erkennen. Die verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten von OTS SAMs auf Glimmer oder SiO₂ wurden auf die negativen Flächenladungen⁸⁷ von frisch geschnittenem Glimmer zurückgeführt. Im Vergleich zum Silizium Substrat, dessen Oberfläche elektrisch neutral ist, erhöhen die negativen Flächenladungen des Glimmers samt der Fernwechselwirkungen aus der polaren Kopfgruppe der OTS Moleküle die Adsorptionsfähigkeit von OTS⁸⁸. Sobald mehrere SiO₂-Schichten auf dem Glimmer abgeschieden werden, wird die vorhergehende Einwirkung der Flächenladungen auf die Adsorptionsfähigkeit des OTS gegenüber dem Substrat durch die Abschirmung geschwächt⁸⁸.

Vallant et al.⁸⁹ fanden, dass unter den selben Reaktionsbedingungen OTS-Submonoschichten auf Glimmer höhere gesamte Adsorptionsgeschwindigkeiten als OTS auf Silizium mit natürlichem Oxid aufweisen. Nach der Adsorption einer OTS-Monoschicht auf neu gespaltenem Glimmer oxidierten Brunner et al.^{86, 90} die Alkylkette durch UV/Ozon-Exposition. Es kam zur zweidimensionalen

Si-O-Si-Vernetzung, die einer SiO₂-Monoschicht entsprach. Wird ein solcher Kreisprozeß wiederholt, lassen sich auf neu gespaltenem Glimmer mehrere SiO₂-Monoschichten präparieren. Dadurch verändert man den Oberflächenzustand des Glimmers. Je mehr SiO₂-Schichten das Substrat aufweist, desto geringer ist die Adsorptionsgeschwindigkeit des OTS. Zudem tritt dann eine Veränderung der Inselmorphologie auf. Bereits nach sechs adsorbierten SiO₂-Schichten glichen das beobachtete Adsorptionsverhalten und die Oberflächenbedeckung sowie die Morphologie und Größe der Inseln fast der Versuchsreihe, in der natürliches Siliziumoxid (SiO₂/Si) als Substrat verwendet wurde⁸⁶.

Einige Studien weisen darauf hin, dass nicht nur „die Existenz des adsorbierten Wasserfilms auf Oxidoberflächen“ sondern auch „die Anzahl der oberflächennahen OH-Gruppen“ eine entscheidende Rolle im Laufe der Selbstorganisation spielen⁹¹⁻⁹⁶. Im Fall von Silizium-Substrat war die SiO₂-Oberfläche nicht wasserfrei⁹⁷⁻⁹⁹, es sei denn, dass es ein dehydratisiertes SiO₂ ist¹⁰⁰. Unter den Umgebungsbedingungen war die SiO₂-Oberfläche mit durchschnittlich 5×10^{14} Hydroxyl-Einheiten pro cm² belegt^{52, 101-104}. D.h. jedes exponierte Si-Atom besaß etwa eine OH-Gruppe an der Oberfläche. Dieser Wert variiert in einzelnen Behandlungen¹⁰², doch ist er stets ausreichend groß, dass man von einer hydrophilen SiO₂-Oberfläche ausgehen kann¹⁰⁰. Im Vergleich dazu fehlt es der Oberfläche von Muskovit (*muscovite mica*, i.e. *potassium mica*, typischerweise als KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ formuliert¹⁰⁵) fast völlig an solchen terminierenden OH-Gruppen^{106, 107}.

Der Wasserfilm besteht oft aus mehreren Monoschichten und bildet sich vorzugsweise auf hydrophilen Oberflächen wie Glimmer oder SiO₂. Normalweise besitzt die SiO₂-Oberfläche einen dünnen Wasserfilm von 1-1.5nm Dicke³⁶. Tripp et al.⁹³ berichteten, dass sich bei einem Feuchtigkeitsgrad von 40% ein Wasserfilm von knapp drei Monoschichten auf SiO₂ finden lässt. Folgende Funktionen werden dem Wasserfilm zugeschrieben.

- (1) Er dient als Reservoir zur Hydrolyse. Die Wasser-Moleküle sind in der Lage, hydrolysierbare Kopfgruppen des Ausgangsmaterials zu hydrolysieren.
- (2) Weiterhin dient er als Flüssigkeitsunterstützung (*fluid support*) und lässt adsorbierte Moleküle durch die Brown'sche Bewegung auf der Oberfläche lateral abwandern oder aggregieren^{63, 108}.
- (3) Schließlich dient er als eine Art Schmierschicht zwischen Monoschicht und Substrat⁸⁸.

In der Vergangenheit beschäftigten sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit dem Zusammenhang zwischen Hydratisierungsgrad von Siliziumoberflächen und adsorbierten Alkylsiloxanen. Silberzan et al.¹⁰⁹ und Angst et al.⁹¹ bestätigten, dass zur

Herstellung der dichtgepackten OTS SAMs ein Wasserfilm von einer oder mehreren Monoschichten auf SiO₂ erforderlich ist. OTS-Monoschichten, die auf trockenem SiO₂ hergestellt wurden, hatten eine niedrigere Oberflächenbedeckung. Allara et al.³⁶ unterstützten diese These.

Doch Tripp und Hair⁹² zweifelten an der Unentbehrlichkeit des Wasserfilms. Mittels IR-Spektren entdeckten Sie, dass es keine direkte Reaktion zwischen OTS und oberflächennahen OH-Gruppen gibt.

3.4. Monoschichten aus Organosilanen auf SiO₂

Monoschichten aus Organosilanen auf Silizium wurden bisher schon häufig untersucht. Es ist bekannt, dass wegen der Si-O-Si-Vernetzung der Monoschicht nahe der Ankergruppe die Schicht nicht gegen die Einwirkung von HF oder NH₄F resistent ist¹¹⁰. Die Alkylkette selbst ist ein Dielektrikum. Die elektrische Leitfähigkeit der Alkylischen Monoschicht ist zu e^{-L} proportional, wobei L für die Entfernung zwischen Substratoberfläche und Endgruppe steht und der Dicke der Monoschicht entspricht¹¹¹⁻¹¹³.

Organosilane lassen sich als Z-R-SiMe_{3-n}X_n formulieren, wobei Z für die terminierende funktionelle Gruppe, R für den organischen Abstandhalter und Si-X für die hydrolysierbare Kopfgruppe, so. z.B. Si-Cl, Si-OCH₃, Si-OC₂H₅ stehen^{13, 96, 114, 115}. Hierbei kann die Anzahl der hydrolysierbaren Gruppe(n) variieren.

- (1) (n=1): Das Molekül umfaßt nur eine hydrolysierbare Kopfgruppe zur weiteren Reaktion mit den terminierenden OH-Gruppen des Substrats. Unabhängig vom organischen Bestandteil des Moleküls ist das Endprodukt stets eine Monoschicht.
- (2) (n=2 oder 3): Nach der Hydrolyse reagiert nicht jede Si-X Einheit mit oberflächennahen OH-Gruppen des Substrats. Einige davon bilden mit den Silanolgruppen anderer Moleküle eine dreidimensionale Struktur aus¹¹⁶. Für den Fall, dass R eine lange Alkylkette ist, und weiterhin n=3, kann die Formel als C_mH_{2m+1}SiCl₃ umgeschrieben werden. Wenn $m \geq 8$ ist oftmals eine zweidimensionale Polykondensation zur Monoschicht zu beobachten¹⁰⁹. Ungeachtet der gleichen Z, beispielweise m=12 (DTS) oder m=18 (OTS), waren die Packung und oberflächliche Rauigkeit je nach der Alkylkettenlänge verschieden^{1, 6, 27, 117-120}.

Aus der Vielzahl der terminierenden funktionellen Gruppen (Z) finden die Organosilane, bei denen Z = CH₃- oder CF₃- ist, am meisten Beachtung. Da das Fluoratom größer als das Wasserstoffatom ist, wird die Vernetzung von CF₃-terminierten SAMs sterisch gehindert⁵⁷. Eine polare funktionelle Gruppe wie

H₂N-, HO-, HS-, HSO₃-, Cl-, Br- kann zur Bildung ungeordneter Monoschichten führen^{47, 121-123}.

Entsprechend der Anzahl der Kohlenstoffe wird methyl-terminiertes Alkylsilan (Z=CH₃) als C_n benannt. Bierbaum et al.⁹⁵ beobachteten Inselwachstum des C₁₈, jedoch weisen kurzkettige Moleküle (n<4) dieses Wachstum nicht auf. Kluth et al.¹²⁴ unterstützten diese Aussage und zeigten weiterhin, dass kurzkettige Alkylsilane (n<6) sich nicht so kompakt packen. Vallant et al.¹²⁵ fanden, dass bei einer Kettenlängenerhöhung von C₁₁ auf C₁₈ sich die Filmqualität verbesserte. Je kürzer die Kohlenstoffkette, desto langsamer die Adsorption, und desto ungeordneter erscheint der Film. Gegenüber C₁₀, C₁₂ und C₁₆ weist das C₁₈ ein bemerkenswertes Bildungsverhalten auf¹²⁶. Für C₁₈ lässt sich eine ebene Schicht nur in einer länger aufbewahrten Ausgangslösung präparieren.

Bunker et al.⁵⁶ vertreten die Meinung, dass bei längerer Kohlenstoffkettenlänge, die Bildung der Monoschicht vorteilhaft ist, da die Selbstorganisation in der Ausgangslösung durch die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffen dominiert und vorangetrieben wird. Doch weder diese Theorie noch das Packungsparameter-Modell von Israelachvili¹²⁷, noch die kritische Temperatur T_c, die von Parikh et al.⁶³ beschrieben wird, können das ungewöhnliche Bildungsverhalten von C₁₈ erläutern. Wasserman et al.⁵² schlugen eine Ausgleichsgerade über den Zusammenhang zwischen der Dicke der Monoschicht und der Anzahl der Kohlenstoffatome vor:

$$L \text{ (nm)} = 1.26n + 4.78 \text{ (L steht für die Dicke der Monoschicht, } n = 1\sim 17)$$

Falls polare funktionelle Gruppen wie z.B. -CH₂OH oder -COOH als Endgruppen fungieren, besteht die Gefahr einer intramolekularen Reaktion mit der Kopfgruppe -SiCl₃⁵². Daher kann eine direkte Adsorption dieser Moleküle nicht erfolgen. Zum Aufbringen einer solchen Monoschicht wurde zunächst eine Lage mit einer unpolaren Endgruppe präpariert und erst im Anschluss wird durch eine Folgereaktion die unpolare Endgruppe in eine polare umgewandelt^{52, 128, 129}. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Monoschichten aus Octadecyltrichlorsilan (OTS) und 3-mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS), die auf einem SiO₂-Substrat präpariert werden. Octadecyltrichlorsilan ist ein typisches Beispiel der Moleküle mit einer C₁₈-Kette. Zunächst wird diese Monoschicht diskutiert.

3.5. OTS SAMs und ihre Bildungsparameter

Anfang der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts gelang Sagiv et al.² die erste Präparation von OTS SAMs auf SiO₂. Seit diesem Zeitpunkt werden regelmäßig

Aufsätze diesem Thema gewidmet. Der Adsorptionsprozess von Organosilan-SAMs hängt stark von Parametern wie der Art des Lösungsmittels^{6, 25, 36, 60, 91, 130-132}, der Temperatur^{62, 63, 108, 131, 133-136}, dem Alter der Lösung^{89, 137}, dem Reinheitsgrad¹³⁸ und der Konzentration des Silans^{26, 126, 130, 132, 139}, dem Wassergehalt der Ausgangslösung^{89, 109, 126, 136, 137, 140}, dem Depositionsverfahren⁶, dem Feuchtigkeitsgrad der Reaktionsumgebung^{52, 141} und dem Substrat^{86, 95} ab. Diese Parameter korrelieren miteinander¹⁴² und können nicht isoliert betrachtet werden. Schon kleine Veränderungen eines oder mehrerer dieser Parameter können SAMs mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zur Folge haben. Es ist daher nicht verwunderlich, dass verschiedene Forscher zu diesem Themenkomplex unterschiedliche und teils auch widersprüchliche Thesen aufstellen. Betrachtet man beispielsweise die Bildungskinetik der OTS SAMs, findet man in der Literatur sowohl diffusionskontrollierte^{18, 143} als auch adsorptionskontrollierte Mechanismen²¹.

3.5.1. Das Siliziumsubstrat und dessen Vorbehandlung

Bis auf wenige Ausnahmen werden in der Literatur ausschließlich Siliziumwafer als Substrat verwendet. In wenigen Fällen¹⁴⁴ wird Silizium in Form von Silizium-Kugeln¹⁴⁵ als Substrat eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde nur mit Silizium-Wafern als Substrat gearbeitet. Die Präparation dieser Substrate wird im Folgenden beschrieben.

Bevor die Präparation der OTS SAMs erfolgen kann, muss das Substrat vorbehandelt werden, um es zu reinigen und die Zahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche zu maximieren¹⁰¹.

3.5.1.1. Oxidationsverfahren

Selbst saubere unter Umgebungsbedingungen gelagerte Si-Wafer weisen eine etwa 2nm dicke SiO₂-Schicht auf („natürliches“ Oxid bzw. „*native oxide*“). Zur Reinigung der Wafer stehen RCA-(*Radio Corporation America*) oder modifizierte RCA-Verfahren (SC-1, *Standard Cleaning-1*)^{146, 147} zur Verfügung. Beim Eintauchen des Wafers in 40%-ige HF für zehn Sekunden wird das natürliche Oxid entfernt^{101, 148}. Im Anschluß an die Reinigung wird wieder eine SiO₂-Schicht auf dem Siliziumwafer hergestellt.

Als Methode kommen hier Abscheidung (*deposition*) und Oxidation¹⁰⁰ in Frage. Der Unterschied liegt darin, dass für die Abscheidung, die Si-Atome der hergestellten SiO₂-Schicht nicht aus dem darunterliegenden Siliziumwafer kommen, bei der Oxidation wird die oberste Schicht des ursprünglichen Substrats zu SiO₂ umgewandelt. Je nach dem, ob diese Oxidation unter Anwesenheit von Wasser abläuft,

lässt sie sich als nasschemisch oder trocken charakterisieren.

3.5.1.2. Nasschemische Oxidation

Die nasschemische Oxidation kann in unterschiedlichen Lösungen durchgeführt werden. Eine Übersicht über die Zusammensetzung der Lösungen und Behandlung der Wafer zur Präparation der SAMs gibt die folgende Tabelle. Man muss darauf achten, dass Piranha-Lösung ein äußerst starkes Oxidationsmittel ist und größte Vorsicht verlangt. Auf diese Weise lässt sich ein Oxid von etwa 1.5nm auf Siliziumwafern präparieren¹⁴⁹.

Lfd. Nr.	Bestandteile	Zusammensetzung	Dauer des Einwirkens	Temperatur	Name der Lösung
1	H ₂ SO ₄ :30%H ₂ O ₂	7:3	30 min	90°C	Piranha ¹⁵⁰
2	HNO ₃		10 min	122°C (Siedepunkt)	siedende HNO ₃ ¹⁵¹
3	NH ₄ OH, H ₂ O ₂ , und H ₂ O	1:1:10 (beispielweise) ¹⁵²	15 min	80°C	SC-1 ^{147, 153}
4	HCl, H ₂ O ₂ und H ₂ O	1:1:4-6	10 min	90°C	SC-2 ¹⁵⁴
5	HCl, H ₂ O ₂ und H ₂ O	1:1:4-6	15 min	80°C	SC-2 ¹⁵³

Tabelle 3.1. Die Zusammensetzung der Lösung und Behandlung der Wafer zur Präparation der SAMs

3.5.1.3. Trockene Oxidation

Komeda et al.¹⁵¹ oxidierten Siliziumwafer bei 700°C bis 1100°C im trockenen Oxidationsofen (*dry oxidation furnace*), dann folgte die Präparation der OTS SAMs bei Raumtemperatur. Nach 20 Sekunden ergaben sich typische dendritische Inseln. Wurde die Temperatur der trockenen Oxidation von 700°C auf 900°C gesteigert, nahm die Inseldichte zu. Die Ursache dafür ist in diesem Temperaturbereich, dass je höher die Temperatur ist, umso schneller erfolgt die Oxidation. Dies hat eine größere Rauigkeit der SiO₂-Oberfläche zur Folge. Erfolgt die Oxidation bei 1100°C, reduziert sich jedoch die Inseldichte. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass SiO₂ bei über 950°C erweicht und eine glatte Oberfläche ausbildet.

Der Nachteil der Behandlung im trockenen Oxidationsofen besteht in der Defektdichte der Siliziumwafer, die von der thermischen Ausdehnung während der Heizphase herrührt. *Rapid Thermal Oxidation* (RTO), insbesondere Kurzzeittemperverfahren (*Rapid Thermal Processing*, RTP), kann diese Schwierigkeit

überwinden¹⁵⁵. Beim RTP lässt sich das Substrat durch Infrarotlampen in kürzerer Zeit (bis Hunderte von Sekunden) erhitzen. Dadurch reduziert sich die Zeit, in der das Substrat im Ofen der Hochtemperatur ausgesetzt ist. Um OH-Gruppen nach der Oxidation in ein thermisches Oxid einzuführen, tauchten Moon et al.¹⁵³ es weiterhin in 1M KOH bei Raumtemperatur ein.

Weiterhin lässt sich der Siliziumwafer in der UV/Ozon Kammer trocken oxidieren. Das erzeugte SiO₂ ist hydrophil und frei von organischen Verunreinigungen^{28, 69, 73, 116, 142, 156}.

Zur Herstellung des oxidierten Siliziums verglichen Inoue et al.⁸⁵ drei Verfahren:

- (1) Die Wasserstoffterminierung mit NH₄F mit anschließender Oxidation durch Salpetersäure bei Raumtemperatur (chemisches Oxid)
- (2) Oxidieren an Luft (natives Oxid)
- (3) Oxidieren im trockenen Sauerstoff bei 1100°C (thermisches Oxid)

Sie schlussfolgern, dass auf thermischem Oxid die Bildung von OTS SAMs eingeschränkt wird. Im Vergleich zu thermischem Oxid berichteten Takizawa et al.¹⁵⁴ über die signifikanteren hydrophilen Eigenschaften und eine dickere darüberliegende Wasserschicht auf chemischem Oxid. Man muss davon ausgehen, dass sich entsprechend der verschiedenen Oxidationsverfahren OTS SAMs mit unterschiedlicher Morphologie und Inselgröße ausbilden. Dies wird in Kapitel 3.6.1 ausführlich beschrieben.

3.5.1.4. Die Bedeutung des oberflächennahen Hydratisierungsgrades des Substrats

In Kapitel 3.3 wurde aufgezeigt, dass sich das Bildungsverhalten von OTS SAMs entsprechend dem Hydratisierungsgrades des Siliziums unterscheidet. Danach kann das Substrat folgenderweise unterschieden werden:

- (1) Völlig hydratisierte Oberfläche: Unter den Umgebungsbedingungen adsorbiert ein dünner Wasserfilm von ein paar Nanometer Dicke auf dem nativen Oxid.
- (2) Teilweise dehydratisierte Oberfläche: Wird das Substrat auf 100°C erhitzt, desorbieren einige Wasser-Moleküle^{63, 91, 102, 109}. Kumar et al. bezeichnen dies als teilweise dehydratisierte Oberfläche⁵⁴. Darüber hinaus könnte eine teilweise hydratisierte Oberfläche ebenso bei in-situ AFM-Messungen (vgl. Kapitel 3.8.3) hergestellt werden⁵⁴. Wenn das Lösungsmittel über die Probenoberfläche fließt, werden Wasser-Moleküle auf dem Substrat zum Teil vom Lösungsmittel extrahiert.
- (3) Dehydratisierte Oberfläche: Bei einem weiteren Temperaturanstieg auf 150°C werden die meisten physisorbierten Wasser-Moleküle von der Oberfläche

gelöst⁵⁴.

Wird das Substrat bei Raumtemperatur in 2mM OTS-Lösung 30 Sekunden lang eingetaucht, lassen sich sowohl auf völlig als auch teilweise hydratisierten Oberflächen primäre dendritische (fraktale) sowie sekundäre Inseln erkennen. Auf dehydratisierten Oberflächen hingegen treten nur kleine adsorbierte OTS-Inseln auf. Sie weisen eine zufällige Verteilung auf, allerdings entspricht deren Höhe schon einer Monoschicht. Es bilden sich keine primären Dendriten. Wird die Reaktionszeit ausgedehnt, vermehren sich die kleinen Inseln kontinuierlich, bis sie zusammenstoßen und zu einer ungeordneten Monoschicht führen. Diese Erscheinungen stimmen mit früheren Untersuchungen überein^{91, 102, 109} und deuten darauf hin, dass ein Bruchteil der OTS-Moleküle wirklich auf der dehydratisierten Oberfläche adsorbiert⁵⁴.

3.5.2. Lösungsmittel

Das Lösungsmittel wirkt sich auf die Löslichkeit und Aktivität des Wassers und des Organosilans in der Ausgangslösung aus. Im Fall der OTS SAMs dient Toluol als gebräuchliches Lösungsmittel^{26, 86, 89, 157}. Handelsübliches Toluol hat einen Wassergehalt von unter 0.005% (wasserfrei) oder unter 0.03% (ACS Reagenz). Unter den Umgebungsbedingungen (also im Normallabor, nicht im Reinraum) wiesen SAMs verschiedene Eigenschaften auf. Zur Herstellung der Alkylsiloxan-SAMs muss nicht nur die Feuchtigkeit der Umgebung, sondern auch der Wassergehalt im Lösungsmittel und des Silans selbst kontrolliert werden¹³⁰.

McGovern et al.²⁵ stellten fest, dass aromatische Lösungsmittel wie Toluol, die eine signifikante Menge Wasser des Substrats extrahieren können, zur Präparation von OTS SAMs gut geeignet sind. Aber zu dieser Zeit verwendete man statt Silizium Glas als Substrat. Im Fall von Silizium-Substrat verwendet man noch andere Lösungsmittel, als da sind: Hexadecan^{109, 158}, Heptan^{130, 159}, Dodecan¹³⁰, Bicyclohexyl (C₁₂H₂₂)^{160, 161} u.a.

Rozlosnik et al.¹³⁰ verwendeten 0.025mM OTS in Heptan oder Dodecan als eine Ausgangslösung. Bei 8-minütigem Eintauchen in die Dodecanlösung wurde die ganze Oberfläche mindestens von einer Schicht OTS bedeckt. Die durchschnittliche Inselhöhe betrug 2.6nm. Es lässt sich eine gute Übereinstimmung für die „all-trans“ Konfiguration von OTS Alkylketten dieser empirisch ermittelten Werte mit den theoretischen feststellen. Jedoch beobachtet man im Fall der Heptanlösung, dass nach nur ca. fünf Minuten die Inseln schon eine Durchschnittsdicke von 1nm haben, danach verlangsamt sich die Bildung. Ungeachtet dessen, dass die Adsorptionszeit auf den ausgelegten Endpunkt von 200 Minuten ausgedehnt wurde, erreichte die Durchschnittsdicke dennoch ihren Sättigungswert von gegen 2.5nm,

dagegen entstand in der Dodecanlösung eine zweite oder zusätzliche Schicht.

Neben einzelnen Lösungsmitteln wurden manchmal auch Mischungen verwendet. Häufig wurden langkettige Alkane wie beispielsweise Hexadecan mit CCl_4 (oder CHCl_3) kombiniert^{85, 108, 146, 162}. Die exakten Rezepturen sind der Tabelle 3.2 zu entnehmen. Die Kombination solcher Lösungsmittel ermöglicht es, die polaren Kopfgruppen des OTS-Moleküls zu lösen^{1, 62, 63}. Sie eignen sich allerdings nicht für den großtechnischen Einsatz, da chlorhaltige Lösungsmittel Umgebung und Gesundheit schädigen können¹⁶³.

Autoren	Hexadecan Vol (%)	CCl_4 Vol (%)	CHCl_3 Vol (%)	OTS (mM)
Inoue et al. ⁸⁵	70	30		2
Brzoska et al. ^{108, 162}	70	30		~1
Checco et al. ¹⁴⁶	70	30		1
Headrick und Berrie ¹⁶⁴	80	20		2
Komeda et al. ¹⁵¹	80	12	8	1
Buseman-Williams et al. ¹⁶⁵ und Kumar et al. ⁵⁴	3000/38	500/38	300/38	0.2~2
Dong et al. ⁷⁰	80	20		7

Tabelle 3.2. Zusammensetzung von gemischten Lösungsmitteln zur Präparation von OTS SAMs

Hexadecan könnte in Monoschichten inkorporieren^{23, 166}. Dieses Problem wurde durch den Einsatz von Bicyclohexyl gelöst, dabei lässt sich jedoch eine reine und wasserfreie Reaktionsbedingung nur schwer erfüllen¹³⁸. Mit Hilfe eines hydrophoben Lösungsmittels „Isopar-G“ gelang es Wang et al.¹⁵⁰, eine lokale wasserfreie Depositionsumgebung anzubieten, ungeachtet der feuchten Atmosphäre.

3.5.3. Reinheitsgrad und Konzentration des Silans

Üblicherweise beträgt die Reinheit von kommerziell erhältlichem OTS 95%. Die Verunreinigungen stammen hauptsächlich von Isomeren des C_{18} . Obwohl OTS manchmal vor der Verwendung destilliert wurde^{63, 108}, postulieren Lambert et al.¹³⁸, dass man auch ohne eine solche Vorbehandlung zufrieden stellende Monoschichten präparieren kann. Neben der Destillation lässt sich OTE oder ODMS mit $0.2\mu\text{M}$ PTFE-Film filtrieren¹³. Diese Methode scheint für OTS noch nicht verwendet worden zu sein.

Um den Einfluß der Konzentration der Ausgangslösung auf die Bildung von OTS SAMs auf SiO_2 zu untersuchen, stellten Foisner et al.¹²⁶ ein „Glasrohr-Experiment“ (*glass tube experiment*) an (Abbildung 3.4-links). Zu

Beginn wurde das Substrat in das Glasrohr eingetaucht, das bereits mit Toluol befüllt war. Anschließend wurde mit Hilfe der Hamilton'schen Spritze eine definierte Menge OTS an einer bestimmten Stelle in die Lösung eingespritzt. Es entstand daher eine höhere lokale Konzentration an der Eintropfstelle, die zu einer kürzeren Nettoreaktionszeit am von dieser Stelle fernsten Ende des Substrats führte.

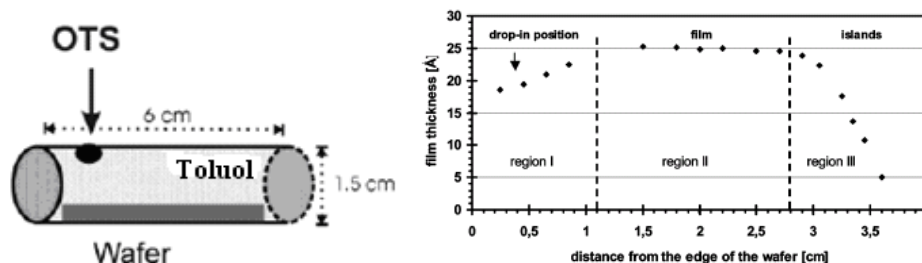


Abbildung 3.4. (links) schematische Darstellung des Glasrohr-Experiments¹²⁶ (rechts) Zusammenhang zwischen „OTS SAMs-Dicke“ und „der Entfernung vom gemessenen Punkt bis zur linken Seite des Wafers“¹²⁶

Es ist erstaunlich, dass die völlige Bedeckung mit Monoschichten nicht an der Einlassstelle, sondern in der Mitte des Substrats, die 1.1-2.8cm davon entfernt ist, auftritt (Abbildung 3.4-rechts). Weiterhin stellte man durch einen Vergleich mit herkömmlichen homogenen OTS Lösungen zwischen 0.5mM und 50mM fest, dass die RMS-Rauigkeit mit steigender Konzentration zunahm. Bei 50mM betrug die Dicke der OTS-Schicht nur die Hälfte einer Monoschicht ($1.37 \pm 0.03 \text{ nm}$). Trotz einer Verlängerung der Reaktionszeit auf einige Stunden wuchs aus dieser unvollständigen Lage keine vollständige Monoschicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei höherer Konzentration die Adsorption zu schnell verläuft. Vor der Adsorption haben die Moleküle keine ausreichende Zeit, sich zu ordnen. Oligomere mit unterschiedlichem Kondensationsgrad adsorbierten unregelmäßig auf dem Substrat und hemmten die Annäherung der neuen Moleküle. Ungeachtet einer verlängerten Adsorptionszeit bildeten sich keine geordneten und kompakt gepackten Monoschichten aus. Beim Glasrohr-Experiment wurden in der Mitte des Substrats ungeordnete Oligomere durch die Diffusion verdünnt. Während der Migration hatten sie die Chance, sich regelmäßig zu ordnen. Dies war für die Entstehung der vollständigen Monoschicht vorteilhaft. Als die OTS-Moleküle zur Region III diffundierten, wurde ihre Konzentration offensichtlich noch stärker verdünnt. Dieser Effekt samt der kürzen Nettoreaktionszeit führte zu ebenen und geordneten Inseln.

3.5.4. Alter der Lösung

Das sogenannte „Alter der Lösung“ steht für die Lagerungsdauer zwischen der Präparation der Ausgangslösung und dem Eintauchen des Substrats⁸⁹. Vallant et al.⁸⁹ verglichen frisch präparierte mit zwei Stunden lang gelagerter Ausgangslösung. Der Einfluß des Alters der Lösung auf die Bildung von SAMs ähnelte dem des Wassergehalts. Alte Lösungen verursachten schnellere Adsorption und eine größere durchschnittliche Inselgröße als frisch präparierte Lösungen. Leitner et al.¹³⁷ zeigten weiterhin, dass bei 10minütiger Aufbewahrungsdauer und 11mM Wassergehalt die Oberflächenbedeckung maximal steigt. Danach verringerte sie sich graduell mit steigendem Alter (Abbildung 3.5).

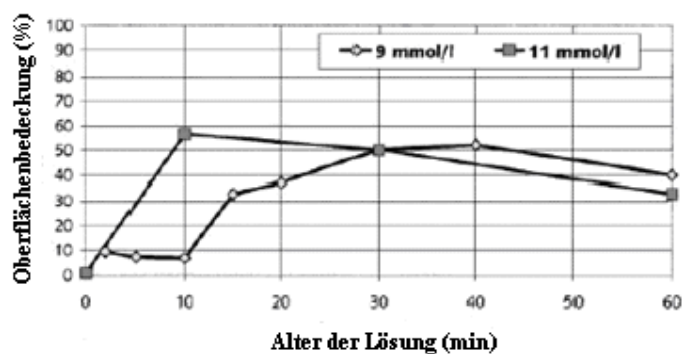


Abbildung 3.5. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckung von OTS SAMs auf SiO₂ und Alter der Lösung. Der Wassergehalt betrug jeweils 9 und 11mM¹³⁷.

Die vorhergehenden Phänomene können durch zwei Konkurrenzeffekte erläutert werden.

- (1) Zur Entstehung der Silanolgruppen ist die Hydrolyse nötig. Bei hohem Wassergehalt wird sie beschleunigt. Dabei stehen mehrere Moleküle zur Kondensation zur Verfügung. Die Oberflächenbedeckung erhöht sich schneller als bei der Versuchsreihe mit niedrigem Wassergehalt.
- (2) Bei einem zu langen Altern der Lösung aggregieren die durch Hydrolyse gebildeten OH-Gruppen des OTS zu größeren Polymeren, die dann ausfallen können und nicht mehr chemisorptionsfähig sind. Unabhängig vom Wassergehalt liegt immer ein Maximum für die Oberflächenbedeckung vor.

Bei hoher OTS-Konzentration (50mM) entdeckten Foisner et al.¹²⁶, bei einem zehnminütigen Alter der Lösung, dass sich eine nahezu vollständige Monoschicht bildet. Für die frisch präparierte Ausgangslösung jedoch, ganz gleich, wie lange die Adsorption dauerte, wurde ein solches Ergebnis nicht erzielt. Das Alter einer Lösung wird in der Literatur nur selten behandelt. Obwohl Kumar et al.⁵⁴ und Buseman-Williams et al.¹⁶⁵ nicht direkt vom „Alter der Lösung“ sprechen, tauchen sie

das Substrat erst 30 bis 60 Sekunden nach dem Ansetzen der Ausgangslösung ein. Das Alter der Lösung spielt also eine wesentliche Rolle.

3.5.5. Wassergehalt

Aufgrund der Studie von Silberzan et al.¹⁰⁹ ist die Bedeutung von Wasserspuren in der Ausgangslösung erstmalig dokumentiert, das damalige Lösungsmittel war allerdings Hexadecan.

Die Bildung von Alkylsiloxan-SAMs auf SiO₂ ist über zwei Wege möglich: Einerseits ist die Entstehung von Si-O-Si Bindungen zwischen den terminierenden OH-Gruppen des Substrats und den hydrolysierten Ankergruppen des Organosilans möglich, andererseits kann die dreidimensionale Kondensation⁶³ durch die Polymerisation zwischen Alkylsilanol-Gruppen ablaufen. Beide Wege brauchen Wasser, infolgedessen ist der Wassergehalt des Lösungsmittels ein Faktor von großer Wichtigkeit. Der Einfluß des Wassergehalts auf die Adsorption von OTS SAMs lässt sich folgendermaßen darstellen (Abbildung 3.6):

- (1) Bei zu hohem Wassergehalt: Vor der Adsorption polymerisieren OTS-Moleküle in der Ausgangslösung, so dass fast keine Oberflächenreaktion des einzelnen Alkylsilan-Moleküls zu erwarten ist¹⁶⁷. Verläuft die Polymerisation außer Kontrolle, entstehen die polymerisierten Bälle leicht entlang den Kratzer der Oberfläche¹⁶¹. Solche dreidimensionalen Aggregate sind für biosensorische Anwendungen unbrauchbar. Allgemein gesprochen ist die Wechselwirkung zwischen solchen Partikeln und dem Substrat nicht stark. Ihre Existenz wirkt sich nicht auf den Bildungsmechanismus von SAMs aus⁵⁴. Im Zuge von Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop wurden sie ab und zu von der Spitze zur Seite gestoßen. Vor der Präparation der Ausgangslösung filterten Xiao et al.¹³ OTE und ODMS (vgl. Kapitel 3.5.3), damit die Cluster erfolgreich entfernt werden.
- (2) Bei zu niedrigem Wassergehalt: Die Hydrolyse verlief nur unzureichend. In der Ausgangslösung sind zu wenige adsorptionsfähige Siloxane, die Monoschichtbildung ist daher unvollständig^{25, 130}. Je niedriger der Wassergehalt, desto kleiner sind die adsorbierten Inseln¹⁴⁰.

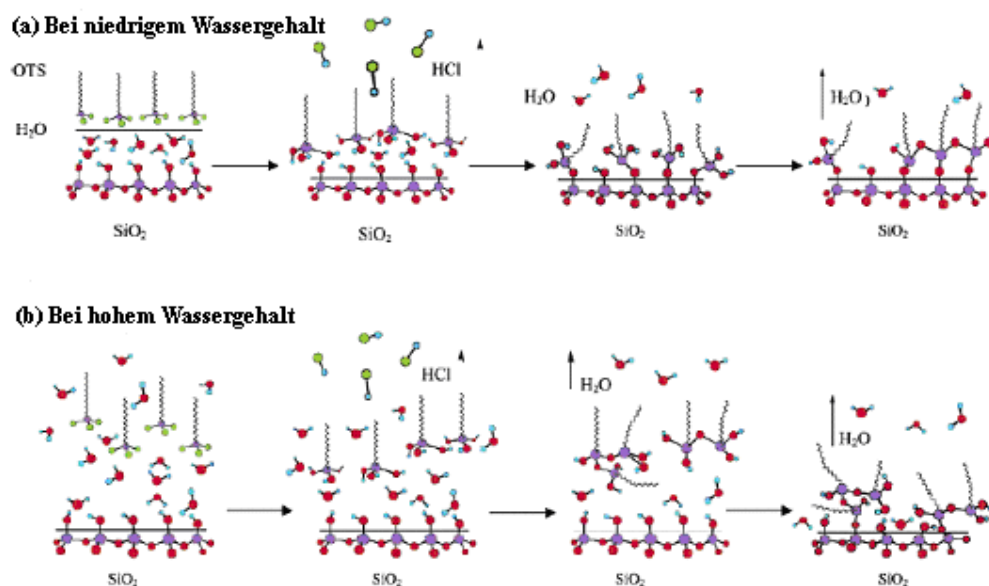


Abbildung 3.6. Der Bildungsmechanismus von OTS SAMs bei niedrigem und hohem Wassergehalt¹⁵⁰

Da ein zu niedriger oder zu hoher Wassergehalt nachteilig ist, stellt sich die Frage nach dem optimalen Wassergehalt in der Ausgangslösung. Zu einer völligen Hydrolyse sind drei H₂O-Moleküle erforderlich, da ein OTS-Molekül drei hydrolysierbare Si-Cl Bindungen enthält. Falls jedes OTS-Molekül während der Adsorption völlig hydrolysiert werden muß, bedeutet das, dass bei einer 1mM OTS-Lösung 3mM Wasser notwendig sind. Unter dieser Annahme verläuft die Hydrolyse jedoch zu schnell, da vor der Adsorption die OTS-Moleküle in der Ausgangslösung aggregieren⁵⁶. McGovern et al.²⁵ waren der Ansicht, dass zur Herstellung einer kompakt gepackten OTS-Monoschicht der optimale Wassergehalt des Lösungsmittel 0.08mM (0.15mg/100mL) beträgt.

Vallant et al.⁸⁹ verglichen das Bildungsverhalten bei niedrigem (4.5mM) und hohem (12.8mM) Wassergehalt. Bei derselben Reaktionszeit löste der hohe Wassergehalt eine höhere Oberflächenbedeckung und eine größere Inselstruktur aus. Die Annahme, dass die Schichtbildung von höherem Wassergehalt profitierte, wurde somit bestätigt. Zu diesem Zeitpunkt koexistierten kleine punkartige und große verzweigte Inseln. Mit verlängerter Reaktionszeit nimmt die Dichte der großen Inseln schneller zu, als die der kleinen.

Erhöht man den Wassergehalt der OTS/Toluol Ausgangslösung von 5 mM auf 11 mM, wird die Bildung der OTS-SAMs auf SiO₂ beschleunigt¹³⁷.

Durch Karl Fischer Titration lässt sich der Wassergehalt der Ausgangslösung bestimmen^{54, 56, 116, 136}. Wird die Präparation in der Glovebox durchgeführt, entspricht der Wassergehalt der Ausgangslösung näherungsweise dem Wassergehalt des

Lösungsmittels und ist durch die Spezifikationen des Herstellers bekannt. Übrigens, behandelt man das Substrat immer auf die gleiche Weise, reduziert sich der Unterschied des Wassergehalts zwischen Versuchsreihen^{39, 168}.

Man kann den Wassergehalt des Lösungsmittels reduzieren, indem man z.B. ein Molekularsieb verwendet,^{38, 169, 170} oder es destilliert¹⁷¹. Ungeachtet der diversen Methoden hielten Dong et al.⁷⁰ die Kontrolle über den Wassergehalt in der Ausgangslösung für nicht realisierbar. Mit Hilfe von CVD (siehe Seite 7) ist es ebenfalls möglich OTS SAMs auf SiO₂ zu generieren. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass kein Lösungsmittel benötigt wird⁷⁰.

3.5.6. Reaktionstemperatur

Zisman et al.⁴ zeigten in ihrer Pionierarbeit die Bedeutung der Reaktionstemperatur. Ein Jahr später postulierten sie eine kritische Temperatur T_c für Silan/Lösungsmittelsysteme⁵. Diese Beobachtungen wurden 45 Jahre später durch Silberzan et al.¹⁰⁹ „wiederentdeckt“. Reduziert man z.B. die Temperatur von 35°C auf 18°C, verbessert sich die „Qualität“ der gebildeten SAMs. Diese Korrelation kann mit der abnehmenden Löslichkeit von Silanen im Lösungsmittel (Hexadecan) bei sinkender Temperatur erklärt werden. Dadurch ist die Physisorption von Silanen auf dem Substrat begünstigt.

Für die Adsorption von Alkylsiloxan-SAMs auf SiO₂ bestätigten Brzoska et al. und Parikh et al. ebenfalls die Existenz einer kritischen Temperatur (T_c). Erhöht man die Temperaturen über T_c , hinaus, beschleunigt sich die Silanisation laut Arrhenius'chem Gesetz¹³⁶. Man erhält in diesem Fall viele große Cluster. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese auf dem Substrat adsorbieren, erhöht sich. Eine geordnete vollständige Monoschicht ist daher nicht zu erwarten, es sei denn, dass die Präparation unterhalb T_c erfolgt.

T_c hängt von der Kettenlänge des verwendeten Alkylsilans ab (Abbildung 3.7). Sie nimmt ungefähr um 3.5°C pro CH₂-Einheit zu. Für OTS liegt T_c generell in der Nähe der Raumtemperatur (28±4°C)^{62, 63, 108, 133, 162}. Iimura et al.¹³¹ fanden jedoch eine niedrigere T_c (10°C) für OTS. Bereits kleine Veränderungen der Reaktionstemperatur können einen Einfluss auf das Bildungsverhalten der SAMs haben. Brzoska et al.¹⁰⁸ entwickelten ein Modell, welches die Ähnlichkeit zwischen den SAMs und den LB-Filmen aufzeigt. In diesem Modell entspricht der Tripelpunkt der LB-Filme der T_c von SAMs.

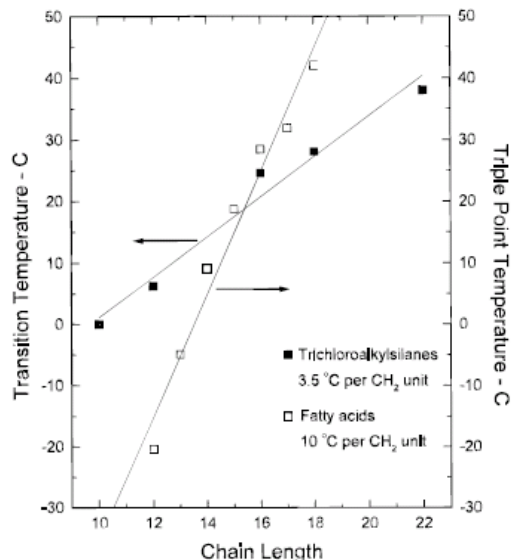


Abbildung 3.7. Der Zusammenhang zwischen T_c und der Alkylkettenlänge^{108, 133}

Bei Temperaturen oberhalb T_c übersteigt die thermische Energie die Wechselwirkungsenergie der Alkylkette. Durch die energiearme Rotation (*low energy rotation*) der C-C Bindung ist diese Kette freibeweglich und nimmt somit keine bevorzugte Konfiguration ein. Der van-der-Waals-Radius der Alkylkette ist größer als jener der „*all-trans*“ Konfiguration (0.2nm), siehe Abbildung 3.8.

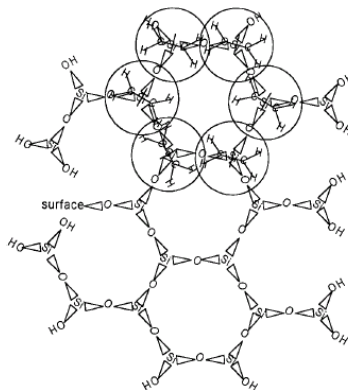


Abbildung 3.8. Modell für eine wachsende Monoschicht, die aus der Reaktion des Alkyltrichlorsilans mit einer SiO_2 -Oberfläche resultiert. Alle Abstände wurden nach bekannten Bindungslängen und Bindungswinkeln skizziert, für den Fall, dass alle Alkylketten eine „*all-trans*“ Konfiguration aufweisen und lotrecht zur Ebene aus Si-O-Si-Vernetzung stehen. Der Kreis repräsentiert den Van-der-Waals-Radius einer linearen Alkylkette¹³³.

Adsorbiert ein Alkyltrichlorsilan-Molekül auf SiO_2 , befindet sich dessen Alkylkette zwischen der Ausgangslösung und der SiO_2 -Oberfläche. Falls der effektive Radius der Alkylkette merklich zunimmt, wirkt dieser als sterisches Hindernis.

Deswegen können sich andere Alkyltrichlorsilan-Moleküle nicht dem Substrat nähern, geschweige denn mit oberflächnahen OH-Gruppen reagieren. Wenn ein OTS-Molekül schon auf der Oberfläche gebunden ist, können in einem gewissen Abstand um diese Stelle herum keine weiteren OTS-Moleküle adsorbieren. In diesem Fall besteht die Schicht aus kleinen und ungeordneten Inseln¹³³.

Bei Temperaturen unterhalb T_c vergrößert sich der effektive Van-der-Waals-Radius der Alkylkette nicht. Die Annäherung eines freien Alkyltrichlorsilans wird nicht gehemmt, so dass die oberflächnahen OH-Gruppen weitere Bindungen mit OTS-Molekülen eingehen können. Wie bereits erwähnt gibt es Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Alkylketten. Aus diesem Grund ordnen sich die Alkylketten parallel zueinander an. Es sind größere Inseln zu beobachten. Falls die Alkylkette eine „*all-trans*“ Konfiguration aufweist, ist die Reaktion einer oberflächnahen OH-Gruppe mit der Si-OH Bindung eines OTS-Moleküls begünstigt. T_c stimmt gut mit dem Schmelzpunkt des entsprechenden linearen Alkans überein¹³³.

Carraro et al.⁶² zeigten drei Mechanismen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur auf (Abbildung 3.9):

- (1) ein Inselwachstum (*liquid condensed phase, LC*) bei Temperaturen unter 16°C (T_0)
- (2) ein homogenes Wachstum ohne Inselbildung (*liquid expanded phase, LE*) bei Temperaturen über 40°C
- (3) eine Mischung aus beiden Phasen (LC+LE) bei dazwischen liegenden Temperaturen.

Der Bildungsmechanismus der SAMs ähnelt dem der LB-Filme. T_0 entspricht dem Tripelpunkt (T_t) des LB-Films. Dagegen beobachteten Kumar et al.⁵⁴ bei 10°C ebenfalls eine Flüssigphase. Daher schlossen sie, im Gegensatz zu Carraro et al.⁶², dass T_t wahrscheinlich unterhalb von 16°C liegt, oder dass es keinen T_t gibt.

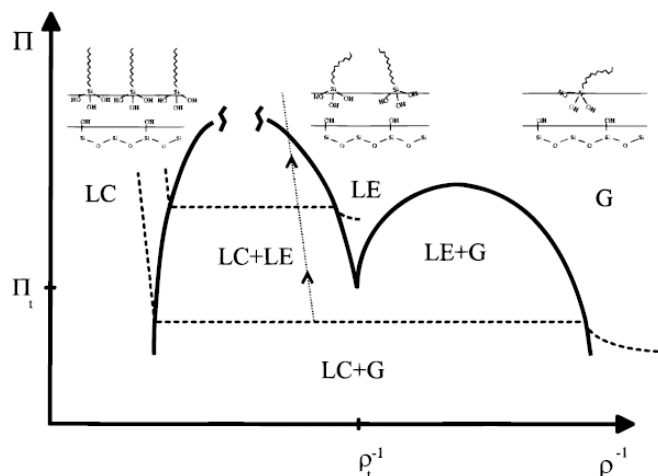


Abbildung 3.9. Phasendiagramm von LB-Film auf “*spreading pressure-specific area plane*”. Beide Punktlinien kommen Isothermen gleich, die eine liegt über dem Tripelpunkt (T_t), die andere liegt darunter⁶².

Mittels dynamischer Lichtstreuung (*dynamic light scattering, DLS*)⁵⁶ entdeckten Glaser et al.^{142, 172}, dass sich die Reaktionstemperatur sogar auf die Ausgangslösung selbst auswirkte. Die Entstehung der großen Aggregate war reversibel und temperaturabhängig. Sie manipulierten die Schichtbildung bei Niedrigtemperatur. Je höher die Temperatur, umso kleiner sind die Inseln.

Brzoska et al.^{108, 162} schlugen eine andere kritische Temperatur, $T_c=28^\circ\text{C}$, vor. Liegt man oberhalb T_c , paßt die erzeugte Monoschicht zur LE Phase eines LB-Films (als LE^* Phase genannt). Die Moleküle ordnen sich unregelmäßig mit steigender Oberflächenbenetzbarkeit an. Liegt man unter T_c , entspricht die Monoschicht der LC Phase (als LC^* Phase genannt). Moleküle packen kompakt und stehen nahezu lotrecht zur Probenebene.

Imura et al.¹³¹ wiesen ebenso darauf hin, dass am Anfang der Reaktion langkettige Alkylchlorosilan-Moleküle auf den vorhandenen Wasserfilm vom Substrat^{109, 173} physisorbierten. Nach der Hydrolyse diffundieren sie seitwärts. Wenn $T < T_c$, ordnen sich die Alkylketten kompakter an und erzeugen kondensiertere Inseln. Wenn $T > T_c$, bilden sich die Inseln lediglich chaotisch mit niedriger Dichte (Abbildung 3.10).

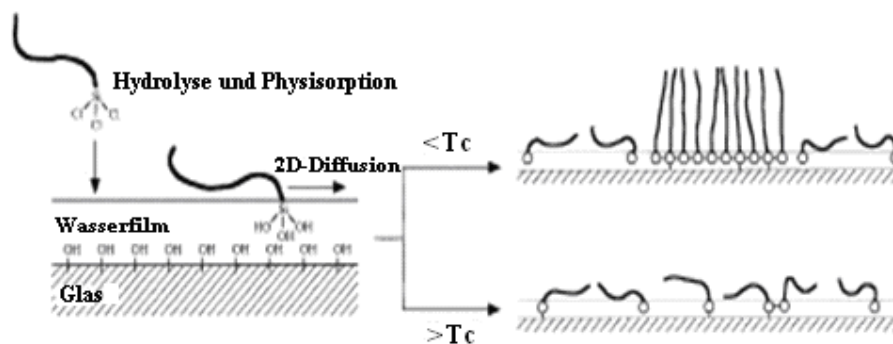


Abbildung 3.10. Organosilan SAMs auf Glas: der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Adsorption wird dargestellt¹³¹.

Neben dem Tripelpunkt oder Schmelzpunkt¹³³ zählt auch T_c zu einer intrinsischen Eigenschaft des Alkyltrichlorsilans, d.h. T_c sollte nicht vom verwendeten Substrat oder Lösungsmittel abhängen. Doch für Hexadecyltrichlorsilan (C_{16}) SAMs auf Glimmer zeigten Chen et al.¹³⁶, dass T_c mit steigendem Wassergehalt des Lösungsmittels abnahm.

Über die Temperaturkontrolle lässt sich selten in der Literatur diskutieren. Da die Organosilan-Moleküle sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit sind, wird ein Wasserbad nur in einer kleinen Anzahl der Studien zur Abkühlung verwendet⁵⁴.

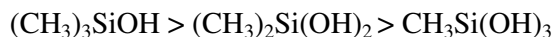
3.5.7. Feuchtigkeitsgrad und Reaktionsumgebung

Normalerweise wurden Alkylsiloxan-SAMs unter feuchtigkeitsfreier Umgebung beispielsweise in einer „Glovebox“⁴³, sogar in einem Reinraum präpariert^{26, 95, 174}. Falls nicht, nimmt die Feuchtigkeit Einfluss auf den Wassergehalt der Ausgangslösung und zwar, auf das Bildungsverhalten der Monoschicht. Bei einem Feuchtigkeitsgrad von 30% bildet sich die Monoschicht schneller als jene unter einer trockenen Umgebung⁵². Im Gegensatz dazu berichteten Wang et al.¹⁵⁰, dass solange die Probenvorbehandlung, der Wassergehalt sowie die Reaktionszeit gut kontrolliert wurden, könnte man diese Reaktion im Normallabor ebenfalls erreichen. Wasserman et al.⁵² zeigten, dass sich ein Normallabor bei einem Feuchtigkeitsgrad unter 40% dafür bereits eignet. Die präparierte Ausgangslösung hält unter Stickstoff Atmosphäre einige Wochen lang, dagegen nur 12 Stunden im Normallabor. Bei einer Aufbewahrung über 24 Stunden ist schon ein Niederschlag zu erkennen.

OTS SAMs, die in einer „drybox“ hergestellt wurden, hatten einen hohen durchschnittlichen Neigungswinkel, aber niedrigere Oberflächenbedeckung als jene im Normallabor¹⁷⁵. Über das Material des Reaktionsbehälters lässt sich zuweilen diskutieren. Es wurden sowohl PTFE-¹⁷⁶ als auch Glasgefäße¹⁷⁷ benutzt.

3.5.8. Deaktivierung

Mit Hilfe von IR verglichen Tripp und Hair^{178, 179} die Reaktivität von unterschiedlichen Chlormethylsilanen auf SiO₂. Nach der Hydrolyse zeigten sie folgende Reaktivitätsreihe mit oberflächennahen OH-Gruppen von SiO₂:



Es kann davon ausgegangen werden, dass je mehr hydrolysierbare Si-Cl Gruppen ein Chlormethylsilan hat, desto niedriger ist die Reaktivität des entsprechenden völlig hydrolysierten Moleküls. Führt man (CH₃)₃SiCl (Trimethylchlorsilan, TMCS) als Beispiel an, wird dieses zu (CH₃)₃SiOH hydrolysiert, werden 80prozentige oberflächennahen OH-Gruppen durch die Adsorption von (CH₃)₃SiOH-Molekülen „blockiert“. Dieser reversible Prozess wird als „Deaktivierung“ (*deactivation*) bezeichnet. Auf diese Weise lässt sich die Anzahl der reaktionsfähigen oberflächennahen OH-Gruppen steuern. Allein bis zu einer Minute nahm die Reaktivität der Oberfläche bereits in großem Ausmaß ab⁸⁸. Die nachfolgende Adsorption der OTS-Moleküle und die Bildung der OTS SAMs verliefen deutlich langsamer. Trotzdem ist eine „totale“ Deaktivierung nicht realisierbar. Anders ausgedrückt, dass OTS-Moleküle immer ungeachtet der Deaktivierungsdauer auf solchem „deaktivierten“ SiO₂ adsorbieren können.

Wang et al.¹⁸⁰ zeigten, dass unter gewissen Bedingungen die chemisorbierten Alkylsiloxane auf Silizium einige Nanometer abwandern können. Sie unterstellten einen Mechanismus über einen Austausch zwischen TMCS und OTS (Abbildung 3.11).

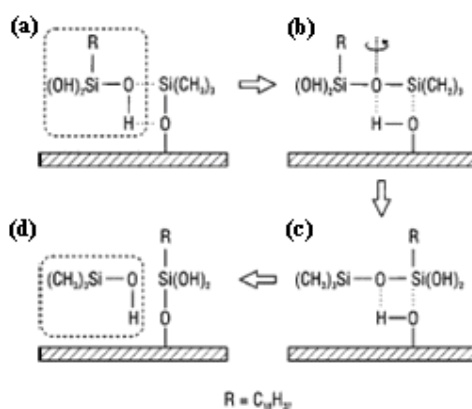


Abbildung 3.11. In Gegenwart von Oberflächenwasser läuft eine Austauschreaktion zwischen TMCS und OTS ab⁸⁸

Ursprünglich wiesen die OTS-Inseln am Rand freie OH-Gruppen auf. Solche

freien OH-Gruppen können mit seitlich adsorbierten TMCS-Molekülen reagieren und die einzige Art der freien Reaktionsstellen von OTS-Inseln verbrauchen. Dadurch wurde die Aktivität dieser Zone blockiert (Abbildung 3.12). Die Inseln sind terminiert gesättigt und stehen nicht mehr der Vernetzung sowie Bildung zur Verfügung.

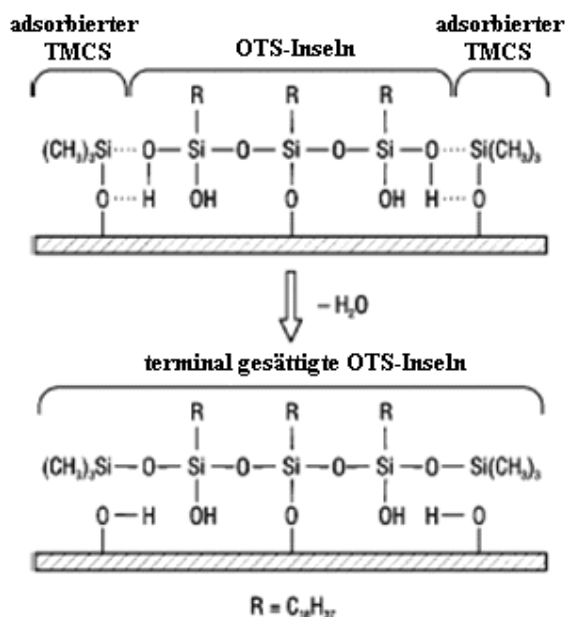


Abbildung 3.12. Schematische Darstellung der Inselbegrenzung (*island termination*)⁸⁸

3.5.9. Nachbehandlung

Nach der Adsorption verbleiben oft noch Moleküle der Ausgangslösung auf der Probe. Zur Entfernung der restlichen Spezies kann man die Probe in Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 eintauchen¹⁸¹. Daneben kommen auch Wischen, Rühren, und Reinigung im Ultraschallbad zum Einsatz. Die Nachbehandlung kann auch aus mehreren Schritten bestehen. Für die verbleibenden OTS-Cluster auf der Probe, nach der Ultraschallbadbehandlung wischte man diese mit chloroform-geäußtem Papiertuch weg^{182, 183}.

3.6. Bildungsmechanismus von OTS SAMs

Über die Bildung von OTS SAMs auf SiO_2 wird seit langem diskutiert, vor allem am Ende der 80er Jahre und in den 1990er Jahren, indem sich dieses Gebiet in voller Blüte entwickelte. Als Sagiv² den ersten Artikel über die Präparation von OTS SAMs veröffentlichte, wurden zwei Voraussetzungen vorgeschlagen:

- (1) Wasser muss auf der Substratoberfläche adsorbieren, um Si-Cl Bindungen des OTS zu hydrolysieren.

- (2) Oberflächnahe OH-Gruppen¹⁰¹ auf dem Substrat kondensierten mit hydrolysierten Molekülen.

Um diese Theorie experimentell zu erproben brachte man zunächst zwei Substrate, d.h. Gold und SiO₂, parallel zum Einsatz. Im Gegensatz zu SiO₂ fehlen einer unbehandelten Goldfläche ein Wasserfilm und aktive Stellen wie oberflächnahe OH-Gruppen. Von Natur aus ist darauf eine Bildung von SAMs nicht zu erwarten. Doch nach UV-Ozon-Oxidation samt Wasser-Abspülen ergab sich eine OTS-Monoschicht mit befriedigender Qualität.

Im Hinblick darauf muss die vorhergehende Hypothese so revidiert werden, dass die Wichtigkeit des „Wasserfilms auf dem Substrat“ die der „oberflächnahen OH-Gruppen“ übersteigt. Die Kopfgruppe des Silans kann sich mit dem adsorbierten Wasserfilm auf der Goldoberfläche verbinden³⁵. Wird ein solches Substrat von Silizium ersetzt, wurde diese Aussage später ebenfalls von Allara et al.³⁶ gestützt.

Mittels XPS erforschten Wasserman et al.⁵² vielfältige Alkylsiloxan-SAMs auf SiO₂. Im Spektrum lässt sich stets kein Signal von Chlor erkennen. Daraus kamen sie zum Schluß, dass alle Si-Cl Bindungen des Alkyltrichlorsilans bereits zu Si-OH Bindungen hydrolysiert wurden. Nach der Anzahl der erzeugten Si-O-Si Bindungen zwischen einem hydrolysierten Alkyltrichlorsilan und SiO₂ stellten sie zunächst zwei mögliche Mechanismen auf (Abbildung 3.13):

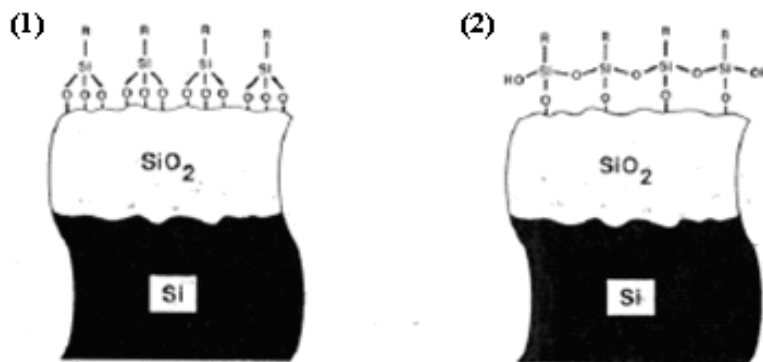


Abbildung 3.13. Zwei mögliche Reaktionsmechanismen zwischen hydrolysiertem Alkyltrichlorsilan und SiO₂-Substrat⁵².

- (1) Ein hydrolysiertes RSiCl₃-Molekül reagiert mit oberflächnahen OH-Gruppen von SiO₂ zu „drei“ vertikalen Si-O-Si Bindungen. Zwischen benachbarten Inseln besteht keine seitliche Verbindung. In diesem Fall sind mehrere oberflächnahe OH-Gruppen statt eines Wasserfilms auf SiO₂ unentbehrlich.
- (2) Ein hydrolysiertes RSiCl₃-Molekül reagiert mit oberflächnahen OH-Gruppen von SiO₂ zu „einer“ Si-O-Si Bindung. Die übrigen zwei seitlichen Si-OH Gruppen reagieren individuell mit einem „Nachbarn“, d.h. eine seitliche Si-OH

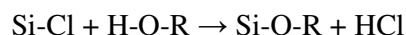
Gruppe einer benachbarten adsorbierten Insel, zu lateralen Si-O-Si Bindungen. Dieser Prozess ist die sogenannte Vernetzung.

Um den echten Mechanismus festzustellen verglich man zunächst das Reaktionsverhalten von R_3SiCl mit jenem von $RSiCl_3$. Dazu kamen die einfachsten zusammengesetzten Methylchlorsilane, nämlich „Trimethylchlorsilan $((CH_3)_3SiCl)$ “ und „Methyltrichlorsilan (CH_3SiCl_3) “, zum Einsatz¹⁷⁹. Durch IR-Charakterisierung wies die Erstere eine bessere Adsorptionsfähigkeit auf SiO_2 auf. Es schien, dass ein Silan mit weniger hydrolysierbaren Si-Cl Bindungen zur Adsorption neigte. Wurden die Silane von langkettigem ODMS und OTS ersetzt, adsorbierte ODMS nach dieser Regel voraussichtlich eher als OTS auf SiO_2 .

Doch durch XPS und Kontaktwinkel-Messung wurde diese Vermutung von Sung et al.¹¹ verneint. Das heißt, dass auf SiO_2 die Adsorption des OTS leichter als die des ODMS verlief. Diese Tendenz könnte durch den Unterschied der Molekülstruktur zwischen beiden Silanen verursacht werden.

OTS unterscheidet sich von ODMS nur in der Anzahl der hydrolysierbaren Si-Cl Bindungen. OTS kann höchstens zu drei Si-OH Bindungen hydrolysieren, dagegen ODMS nur eine. Das heißt, dass im Fall von ODMS eine Adsorption durch Mechanismus (2) wegen der Abwesenheit der „lateralen“ Si-O-Si Bindung unmöglich ist.

Gegenüber dem zweiten Mechanismus ist die Anzahl der hydrolysierbaren Si-Cl Bindungen eines Silans im Mechanismus (1) nicht so entscheidend. Grund dafür ist, dass für eine geglückte Chemisorption eine „vertikale“ Si-O-Si Bindung schon ausreichend ist. Im Prinzip ist sowohl OTS als auch ODMS dafür „qualifiziert“. Wahrscheinlich liegt der Hauptunterschied wegen der unterschiedlichen Anzahl der erzeugten „vertikalen“ Si-O-Si Bindungen nicht in der Peakintensität der XPS-Spektren oder dem Kontaktwinkel, sondern in der „Adhäsionskraft zwischen Insel und SiO_2 “. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Mechanismus (2) besser als Mechanismus (1) dem echten Adsorptionsverhalten entspricht. Das deutet darauf hin, dass bei der Adsorption die laterale Vernetzung eine erheblichere Rolle spielt. Die chemischen Eigenschaften des Alkylchlorsilans lassen sich von der Reaktion zwischen den Si-Cl Bindungen und OH-Gruppen bestimmen. Die Allgemeinreaktionsgleichung wurde als



formuliert.

Wie in Kapitel 3.3 bereits gesagt, unter den Umgebungsbedingungen besitzt SiO_2 etwa 5×10^{14} oberflächnahe OH-Gruppen pro cm^2 . Doch zur Bildung einer vollständigen Monoschicht reicht diese Dichte nicht aus⁵². Auf SiO_2 gibt es nicht nur

solche oberflächennahen OH-Gruppen (Si-OH), sondern auch einen dünnen Wasserfilm (H-OH). Deshalb steht R in der obengenannten Gleichung für Si oder H, je nachdem, womit die Si-Cl Bindung reagiert. Wenn ein Alkyltrichlorsilan-Molekül sich der Substratoberfläche nähert, gibt es zwei Reaktionsmöglichkeiten:

- (1) Hydrolyse: $\text{RSiCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSi(OH)}_3 + 3 \text{HCl}$
- (2) Reaktion mit oberflächennahen OH-Gruppen: Aufgrund des Reaktionsmechanismus (2) in Abbildung 3.13 wird erst eine Si-Cl Bindung von RSiCl_3 verbraucht. Die zwei überschüssigen „seitlichen“ Si-Cl Bindungen wurden von OH-Gruppen im Wasserfilm hydrolysiert.

Bei einer in-situ AFM-Messung bildeten sich die Inseln vom Anfang bis zum Ende nach Langmuir-Adsorptionskinetik erster Ordnung¹³⁷. Doch zu Beginn der Adsorption beobachteten Davidovits et al.¹⁷⁰ und Goldmann et al.¹³⁵ eine Bildung der ungeordneten Phasen. Danach folgte ein Übergang zur geordneten Phase aus OTS-Inseln. Dabei gehorchte die Reaktion nicht immer der Kinetik erster Ordnung. Die oberflächennahen OH-Gruppen von SiO_2 können als Keimbildungsstelle (*nucleation site*) und Verbindungsstelle für Monoschichtbildung dienen. Sie beschränken die Diffusion der physisorbierten Moleküle auf dem Substrat. Es entsteht daher jede Menge kleine Inseln mit Strukturen im Nichtgleichgewichtszustand, d.h. scharfer Rand und ungeordnete Alkylkette⁸⁶.

Zur Untersuchung des Bildungsmechanismus der Inseln lässt sich die Adsorption sowohl experimentell verfolgen als auch durch Computer simulieren. Bautista et al.¹⁸⁴ betrachteten Cluster als gleichgroße Einheit ohne Struktur (*structureless entity*) und unterließen die Vernetzung zwischen mobilen Spezies. Unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Wechselwirkungen schildern sie das Bildungsverhalten von Alkylsiloxan-SAMs mit einem einfachen zweidimensionalen Modell (*Monte-Carlo-Simulation*). Das simulierte Bildungsverhalten entsprach vielen vorliegenden Beobachtungen: beispielsweise der Erschöpfungszone (*depletion Zone*)¹⁹, der Fehlstelle in Schichten (*pinhole*)^{18, 19}, und den kompakten Inseln mit gezackten Rändern^{19, 89, 185}.

3.6.1. Inselmorphologie und Inselgröße

Zum Unterschied von OTS SAMs auf thermisch oxidiertem SiO_2 wiesen OTS SAMs auf chemisch oxidiertem SiO_2 größere Inseln mit höherer Mobilität auf. Darüber hinaus verzweigten (*branched*) sie sich lebhafter¹⁵⁴. Eine Vielzahl von Studien berichtete, dass im Verlauf der Bildung der Alkylsiloxan-SAMs Inseln mit zwei Arten von Größen entstanden. Deren Durchmesser mißt jeweils circa 1 μm und circa 0.1 μm . Manchmal sieht die große Insel, die von kleinen Rundinseln umgeben

ist, verzweigt aus^{18, 19, 34, 54, 62, 95, 135, 137, 157, 170, 186}. Diese charakteristische Rundform wurde auch als eine fraktale, fingerartige¹⁷⁰, oder dendritische¹⁵¹ Morphologie beschrieben. Sie beweist „*diffusion limited aggregation (DLA)*“.

1981 erläuterten frühzeitig Witten et al.¹⁸⁷ den Bildungsmechanismus des Dendriten durch zweidimensionale DLA. Man kann dieses Modell auf OTS SAMs anwenden. Die OTS-Moleküle auf der Terrassenoberfläche (*extended terrace*) der adsorbierten OTS-Inseln besitzen eine höhere Mobilität als jene am Rand, ihre Diffusion wird nicht beschränkt. Die einfachste Annahme besteht darin, dass die beweglichen Spezies, die an die adsorbierten Inseln stoßen, an Ort und Stelle gefasst werden¹⁸.

Schwartz et al.¹⁸ hielten die kleinen Inseln für preorganisierte Aggregate der Polysiloxane. Sie bilden sich in der Ausgangslösung vor der Adsorption. Wenn sie sich miteinander verbinden, ist die große Insel zu beobachten.

Wurde die Reaktionszeit verlängert, verringerte sich die Anzahl der großen Inseln, dagegen vergrößerte sich deren Durchschnittsgröße. Diese Erscheinungen entsprechen dem Oswald'schen Reifeprozess (*Oswald ripening*), indem die Inseln sich durch Austausch von aggregierten Spezies entwickeln¹⁸⁵. Bis zum Ende der Bildung vernetzten sich die Moleküle noch nicht völlig¹⁸⁸. Sie vermochten sich zu bewegen und auszutauschen. Eine andere hoch bewegte Inselstruktur mit einer Lebensdauer von nur einigen Minuten wurde vorgeschlagen¹⁴⁰. Diese Beobachtung wies ebenfalls einen Bildungsmechanismus durch Oswald'schen Reifeprozess nach.

3.6.2. Oberflächenbedeckung

Davidovits et al.¹⁷⁰ erläuterten das Bildungsverhalten von OTS SAMs bei niedrigen Temperaturen ($12 \pm 1^\circ\text{C}$) durch LC* und LE* Phasen (vgl. Kapitel 3.5.6). Die Adsorption wurde in drei Perioden gegliedert.

- (1) Am Anfang bleibt die Oberflächenbedeckung der LC* Phase stabil ($20 \pm 10\%$), während die der LE* Phase beständig zunimmt.
- (2) Nachdem die Summe der Oberflächenbedeckung von LC* und LE* Phasen 100% erreicht hat, verminderte sich LE* Phase mit steigender LC* Phase, doch veränderte sich die Summe nicht.
- (3) Schließlich wird die ganze Oberfläche mit homogener LC* Phase bedeckt.

Bei einem Temperaturanstieg von $12 \pm 1^\circ\text{C}$ auf $43 \pm 1^\circ\text{C}$ erreichte die Bedeckung schnell 100%. Zu diesem Zeitpunkt bestand die Monoschicht aus homogener LE* Phase. Es hat sich durch ein paar in-situ IR-⁸⁹, XRR-¹⁵⁹ und AFM-Charakterisierungen¹³⁷ bestätigt, dass trotz des verwickelten Mechanismus die

Reaktion kinetisch der Langmuir-Adsorption erster Ordnung folgt¹²⁵. Dabei sind „die Erhöhung der Oberflächenbedeckung“ und „das Verhältnis der unbedeckten Substratoberfläche“ zueinander proportional:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k(1 - \Theta)$$

wobei Θ die Oberflächenbedeckung in Prozent und k die Konstante der Adsorptionsgeschwindigkeit ist. Danach haben wir:

$$\Theta = 1 - e^{-kt}$$

Die notwendige Voraussetzung für dieses Adsorptionsmodell ist, dass keine Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen bestehen. Tatsächlich ist dies zweifellos nicht der Fall. Doch am Anfang der Reaktion sind nur wenige Moleküle auf dem Substrat vorhanden. Zu diesem Zeitpunkt sind solche Wechselwirkungen noch vernachlässigbar, infolgedessen kommt das Adsorptionsverhalten mehr mit diesem Modell zur Übereinstimmung.

Mittels des Langmuir Adsorptionsmodells untersuchten Brunner et al.⁸⁶ die Beziehung zwischen der OTS-Oberflächenbedeckung und der Adsorptionszeit. Die Konstante der Adsorptionsgeschwindigkeit auf natürlichem Silizium (k_{si}) betrug $0.0063 \pm 0.021s^{-1}$.

Mittels ex-situ AFM bekamen Balgar et al.¹⁸⁵ den Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckung und Reaktionszeit (Abbildung 3.14). Der Prozess wurde in zwei Perioden unterteilt. In der linearen Bildungsperiode wurde die Oberflächenbedeckung nach einer Kinetik erster Ordnung offensichtlich überschätzt. Doch in der Sättigungsperiode passen sie gut zusammen.

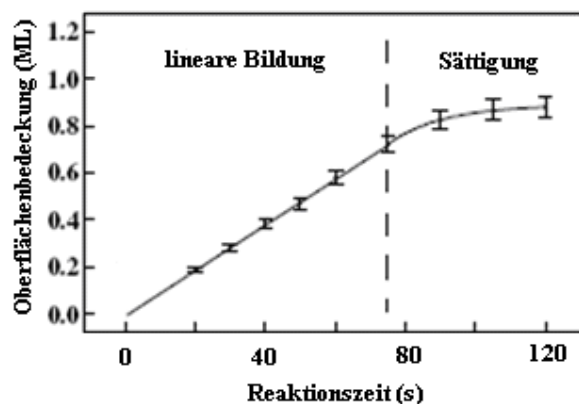


Abbildung 3.14. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckung und Reaktionszeit durch ex-situ AFM-Messung¹⁸⁵

Bei der Bildungskinetik von OTS SAMs auf neu gespaltenem Glimmer wurden

ebenfalls zwei kinetische Bildungsperioden erkannt¹⁸. Bei ex-situ Messung könnte die Adsorption von Aggregaten, die als zusätzliche Spezies an der Grenzfläche Lösung-Luft gebildet werden, die Bildungskurve ändern. Doch mittels Ellipsometrie hielten Vallant et al.¹²⁵ diese Spezies für vernachlässigbar.

Im Gegensatz zur ex-situ Messung ermöglicht die in-situ Messung es, die Adsorption störungsfrei zu untersuchen (siehe Kapitel 3.9.2.3). Doch dabei sind die Physisorbate und die Chemisorbate schwer voneinander zu unterscheiden^{159, 185}. Die Chemisorbate haften durch die Si-O-Si Bindung schon fest auf dem Substrat, dagegen die Physisorbate noch nicht. Zur Bestimmung der „echten“ Oberflächenbedeckung müssen die Letzteren ausgeschlossen werden. Anders gesagt, werden die Physisorbate nicht vorsichtig entfernt, ist die beobachtete Bildungskinetik einfach eine Täuschung. Die Auswirkung der Physisorbate ist für die Probe bei kurzer Reaktionszeit besonders ausgeprägt. Eine passende Nachbehandlung ist daher nötig.

Die Oberflächenbedeckung von SAMs wird auch vom Wassergehalt der Ausgangslösung beeinflusst¹³⁷. Zur Berechnung der Oberflächenbedeckung stehen nachstehende Methoden zur Verfügung:

- (1) Aus einem Grenzwert der Schichtdicke: Zunächst wird ein Grenzwert der Schichtdicke gewählt. Alle Punkte, die bei Messungen höher als dieser Grenzwert liegen, werden mit Histogramm¹⁸⁵ oder einer Funktion namens „bearing analysis mode“⁵⁴ in der Bildsoftware berechnet und daraus die Oberflächenbedeckung ermittelt. Die abgeschätzte Abweichung beträgt $\pm 5\%$ ¹⁸⁵.
- (2) Zuerst wird das Schichtvolumen aus dem dreidimensionalen AFM-Höhenprofil ausgerechnet. Dann wird dieser Wert durch die geometrische Oberfläche (*geometrical surface area*) geteilt, woraus sich die Durchschnittsdicke der Submonolagen-Schicht ergibt. Wird diese wiederum durch die Dicke der vollständigen OTS-Monoschicht (circa 2.62nm) geteilt, ergibt der Quotient die AFM-Oberflächenbedeckung⁸⁹.

(The average thickness of a submonolayer film was obtained as the ratio of the film volume, which was calculated from the three-dimensional AFM height profile, and the geometrical surface area. The surface coverage was calculated as the ratio of these values and the thickness of a complete OTS monolayer in analogy to the ellipsometric data.)⁸⁹

- (3) Durch AFM-Bilder samt einer selbst gemachten Software¹⁴²
- (4) Aus dem Kontaktwinkel⁷⁰: Gesetzt den Fall, dass der Kontaktwinkel von „SiO₂“ und „vollständige OTS-Schicht“ jeweils als 0° und 107° aufgeführt wurden. Für die „partielle OTS-Schicht“ betrug er θ_c . Dabei lässt sich die

Oberflächenbedeckung (χ_{OTS}) nach folgender Formel berechnen

$$\chi_{OTS} = \frac{\cos \theta_c - \cos \theta_{SiO_2}}{\cos \theta_{OTS} - \cos \theta_{SiO_2}} = 0.78(1 - \cos \theta_c)$$

3.7. Beschaffenheit von OTS SAMs

3.7.1. Dicke

Wasserman et al.⁵² berichteten über die Projektionslängen der verschiedenen Bindungen eines adsorbierten C₁₈-Moleküls auf der Normale des Substrats. Die Annahme dafür ist, dass dieses Molekül eine „all trans“ Alkylkette mit einem Bindungswinkel von 109.5° besitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Bindung	Projektionslänge (nm)
C-C	0.126
C-Si	0.152
Si-O	0.133

Tabelle 3.3. Projektionslängen der verschiedenen Bindungen einer adsorbierten OTS-Insel auf der Normale des Substrats

Zur Berechnung der theoretischen Dicke einer OTS-Monoschicht muss man die Länge der terminierenden Methylgruppe (0.192 nm) mitzählen. Sie beziffert sich auf

$$0.126 \times 17 + 0.152 + 0.133 + 0.192 = 2.62 \text{ (nm)}$$

Wenn man experimentell die Dicke von SAMs bestimmen möchte, gelangen AFM, Ellipsometrie, XPS¹⁶¹ oder auch Ritzhärteprüfung (*hardness test*)²⁰ zum Einsatz. Entweder betrachtet man die OTS-Adsorbate als eine LC* Phase¹⁷⁰ (siehe Kapitel 3.5.6) oder SAMs, in beiden Fällen paßt deren echte Dicke in einigen Studien gut zu diesem theoretischen Wert²⁰. Aus einer Dicke von nahezu 2.5nm kann man schließen, dass fast alle Adsorbate senkrecht zur Substratoberfläche stehen, beziehungsweise eine „trans“ Konfiguration.

Liegt die ermittelte Dicke offensichtlich über dem theoretischen Wert, steht sie oftmals für ein polymerisiertes Aggregat, während eine niedrigere ermittelte Dicke folgende Ursachen haben könnte.

- (1) Eine ungeordnete Struktur: Sie tritt beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur oberhalb T_c auf (vgl. Abbildung 3.10)
- (2) Die Alkylkette steht nicht senkrecht zur Substratoberfläche. Zwischen dem adsorbierten OTS-Molekül und der Normale des Substrats gibt es einen

Neigungswinkel, der laut Kojio et al.¹⁸⁹ einen Wert von circa 15-17° einnehmen kann.

- (3) Während der AFM-Messung sind die Adsorbate einer Belastung des Cantilevers ausgesetzt⁷.

3.7.2. Rauigkeit

Der „RMS-Rauigkeit“ (*root mean square roughness*) bestimmt sich aus

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (Z_i - Z_{av})^2}$$

Hierbei ist Z_i die Strukturhöhe von jedem Messpunkt, Z_{av} der Mittelwert über alle Z_i und N die Zahl der Messpunkte. Die R_{RMS} von OTS SAMs bei wasserhaltiger und wasserfreier Umgebung betrug jeweils ungefähr 0.3 und 0.1 nm. Das Letztere entsprach dem Maß für extrem glatte SAMs¹⁵⁰.

Neben der RMS-Rauigkeit erforschten Howarter et al.³⁹ APTES SAMs auf SiO₂ mit „Wenzel’schem Verhältnis“ (*Wenzel’s ratio*). Bis heute ist jedoch keine solche Anwendung auf die Charakterisierung von OTS SAMs bekannt.

3.7.3. Struktur

Die Si-O Bindung hat eine typische Länge von 0.16 nm. Angenommen, dass die Si-O-Si Bindung der vernetzten Alkylsiloxan-SAMs einen Winkel von 180° hat, beträgt der Maximalabstand zwischen zwei benachbarten O-Atomen (oder Si-Atomen) 0.32 nm^{182,190} (Abbildung 3.15). Das C-Atom und das mit dem C-Atom verbundene H-Atom haben jeweils einen Van-der-Waals-Durchmesser von 0.35 nm und 0.25 nm¹⁹¹. Jede Alkylkette besitzt eine Molekularfläche von 0.4 nm²¹⁹².

Mittels „*Grazing incidence XRD*“ (GIXD) sowie XRR (*X-ray reflectivity*) wurde für den Neigungswinkel zwischen den adsorbierten OTS-Molekülen und der Normale des Substrats ein Wert von etwa 15° bis 17° ermittelt. Die terminierende Methylgruppe liegt in hexagonaler Packung vor. An der Luft-Wasser-Grenzfläche bedeckte jede adsorbierte OTS-Monoschicht ungefähr 0.203 nm²¹⁹³.

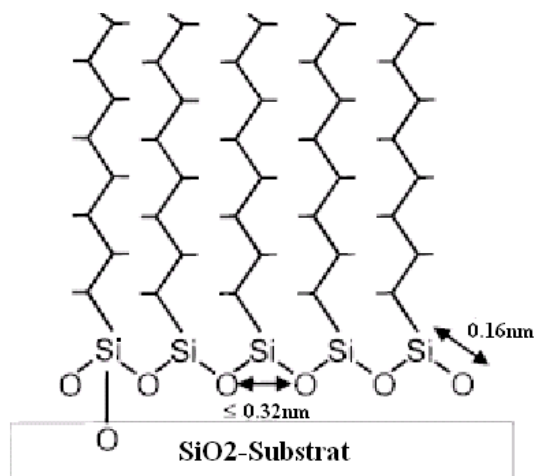


Abbildung 3.15. Zweidimensionale Darstellung von lateral aggregierten Alkylsiloxan-SAMs¹⁹⁰

Bei XRD-Messung^{167, 194, 195} besaß die Monoschicht begrenzte „*in-plane ordering*“. Wahrscheinlich ist dieser geringere Ordnungsgrad darin begründet, dass die Si-O-Si-Bindungslänge kleiner als der erlaubte Wert für die kompaktste Packung der Alkylkette ist¹³⁰.

3.7.4. Kontaktwinkel (Benetzbarkeit)

Der Wasserkontaktwinkel von Alkylsiloxan-SAMs auf SiO₂ hatte eine Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit und den exponierten funktionellen Gruppen aufzuweisen³⁹. Für OTS SAMs, betrug er 110⁰^{52, 192, 196} bis 112⁰¹⁹⁷. Diese hydrophobe Eigenschaft gründet sich auf den terminierenden Methylgruppen¹⁹⁸. Eine solche Probe verhält sich nicht mehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Darauf fand man fast keinen Wassermeniskus¹⁵⁸, so dass sie zur Modifikation der AFM-Spitze zur Verfügung steht (siehe Kapitel 3.10.2.2).

Gewöhnlich erfolgt Kontaktwinkelsonometrie¹ zur Bestimmung des Kontaktwinkels. Dieser Wert blieb unverändert bei einer Lagerung im Wasser¹⁹⁶. Beim Tempern bei 400K veränderte sich dieser Wert. Wurde die Probe bei 520K getempert, begann er sich allmählich zu reduzieren. Bei 623K tauchte eine augenscheinliche Senkung auf 30⁰ auf. Unter diesem Wert verstand man ein nacktes SiO₂. Das erbrachte den Beweis für eine völlige Degradation der OTS SAMs¹⁴⁴.

Durch die aufgeführten und ermittelten Kontaktwinkel kann man auch die Oberflächenbedeckung von OTS SAMs ausrechnen (vgl. Kapitel 3.6.3).

3.7.5. Thermische und chemische Stabilität

Grundsätzlich sind Alkylsiloxan-SAMs chemisch und thermisch stabil. In

basischem Medium könnten sie durch die Hydrolyse der Si-O Bindungen beschädigt werden^{52, 199}. Bedeutsam ist auch die Stabilität von OTS SAMs gegen organische Lösungsmittel, Heißwasser, und Reinigungsmittel. Dadurch lassen sich OTS SAMs ohne Beschädigung reinigen^{31, 200}.

Im bestimmten Temperaturbereich bleiben Alkylsiloxan-SAMs stabil gegen Zersetzung^{1, 63, 201}, an der Luft sind OTS SAMs bis zu einer Temperatur von 150°C stabil^{177, 202-204}. Bei Temperaturen darüber verändert sich die Struktur der Monoschicht irreversibel. Dagegen hielten Kluth et al. die chemischen Bindungen von OTS SAMs bei Temperaturen oberhalb 100°C als degradierbar. Die Bindungsenergie der Si-O Bindung (543.4 kJ/mol) ist höher als die der C-C Bindung (334.4 kJ/mol) oder Si-C Bindung (292.6 kJ/mol)²⁰⁵. Die Zersetzung setzt durch Aufbrechen der C-C Bindung ein^{124, 197}.

3.7.6. Reibungseigenschaft und optische Reaktivität

Wird eine OTS-Schicht zwischen einem „Reibungselement aus Glas (*glass slider*)“ und Silizium eingeführt, nimmt deren Reibungskoeffizient (μ) von 0.16 auf 0.07 ab¹¹⁷. Für OTS SAMs-beschichtete MEMS ist $\mu = 0.07-0.12$ ²⁰⁶.

Der Oxidationsmechanismus von OTS SAMs bei UV-Licht unterscheidet sich stark von jenem von Alkanthiol SAMs²⁰⁷. Statt der Kopfgruppe ist die Alkylkette die reagierende Stelle. Im Unterschied zur SH-Gruppe von Alkanthiol sind die Valenzelektronen von Siloxangruppen selbst schon gesättigt. Zur Oxidation ist ein Bruch der Si-C Bindung notwendig. Wegen dieser Energiebarriere ist die Oxidation kinetisch ungünstig.

3.8. Anwendungen von OTS SAMs

OTS SAMs auf SiO₂ hat umfangreiche Anwendungen. Wir stellen sie nachstehend auf dem Gebiet von Mikrokontaktdruck, MEMS und Biosensor kurz vor.

Mikrokontaktdruck

Mikrokontaktdruck (*microcontact printing*, μ CP)^{28, 208-210} ermöglicht die Herstellung der gemusterten Alkylsiloxan-SAMs auf SiO₂. Wie in Abbildung 3.16 zu sehen, adsorbieren am Anfang OTS-Moleküle in der OTS/Hexan Ausgangslösung auf einer Polydimethylsiloxan (PDMS)-Gießform. Durch Kontaktdruck bilden sich OTS SAMs auf SiO₂. Das Muster auf der Gießform ist auf SiO₂ übergegangen. Damit erfolgt der „Druck“.

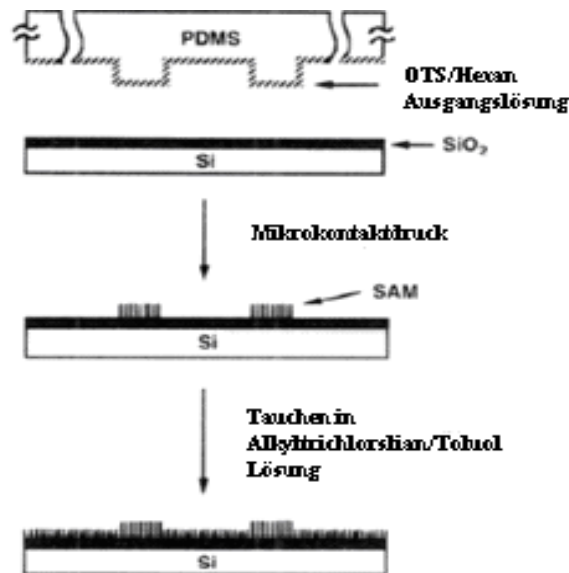


Abbildung 3.16. Schematische Darstellung von Mikrokontaktdruck durch OTS SAMs auf SiO_2 ²¹⁰

MEMS

Alkylsiloxan-SAMs wurden häufig als ein Schmiermittel^{211, 212} für Silizium-basierte MEMS-Bauelemente gewählt. Wird OTS SAMs im Mikromotor aufgebracht, nahm der Energieverlust des MEMS-Bauelements ab¹⁴⁹. Sie reduzierten die Gleitreibung von Silizium-Mikrosystem¹⁵⁸. Mit OTS SAMs-Beschichtung hatten MEMS erhöhte Betriebstabilität und verlängerte Lebenszeit wegen des niedrigen Reibungskoeffizienten und der günstigen Anti-Haftreibung (*anti-stiction*)²¹³.

Biosensor und biologische Kompatibilität

Auf Siliziumwafer stellten Tero et al.⁷⁸ OTS SAMs mit unterschiedlicher Größe und Oberflächenbedeckung her. Weiterhin präparierten Sie darauf eine Doppelträgerschicht von DPPC (*dipalmitoylphosphatidylcholine*) durch die „Fusion von Bläschen“ (*vesicle fusion, VF*). Die ursprüngliche Morphologie der OTS-Inseln bestimmte, ob eine DPPC-Doppelschicht auf SiO_2 -Zone vorhanden war oder nicht. Auf diese Weise funktionalisiert man anorganische Festkörperoberflächen mit Bio-materialien und entwickelt neue Biosensoren oder bio-funktionalisierte Bauelemente.

Bleibt ein herkömmliches Siliziumsubstrat in einem Mausgehirn über zehn Tage, wurde dessen Oberfläche korrodiert¹. Mit einer Beschichtung von OTS SAMs verbesserten Wang et al.²¹⁴ dessen biologische Kompatibilität.

3.9. Technik zur Charakterisierung von OTS SAMs

Vielfältige analytische Techniken wie XPS, AFM; XRR⁵²; FTIR^{215, 216}; und ATR-FTIR¹¹⁶ wurden zur Charakterisierung von OTS SAMs auf SiO₂ angewendet. Hier zählen wir nicht alles auf. Bei unseren Untersuchungen handelt es sich meistens um XPS und AFM. Es wird jeweils in Kapitel 3.9.1 und 3.9.2 eingehend erörtert.

3.9.1. XPS

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*, auch ESCA genannt, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) wurde 1967 von Siegbahn eingeführt²¹⁷. Deshalb wurde er 1981 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Bestrahlt man eine Probenoberfläche mit monochromatischer Röntgenstrahlung, werden Elektronen aus den Atomen an der Oberfläche herausgeschlagen. Ihre kinetische Energie (E_{kin}) wird in einem Analysator gemessen. E_{kin} hängt von der Anregungsenergie ($h\nu$), der Austrittsarbeit (Φ) und der Bindungsenergie (E_B) ab.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi$$

Über die Anwendung von XPS gibt es noch einen wichtigen Parameter, d.h. der „take-off-Winkel“. Allgemein gesprochen wird dieser Winkel mit zwei Begriffen definiert.

- (1) Der Winkel zwischen „der Probenebene“ und „dem Eintrittsspalt des Analysators“
- (2) Der Winkel zwischen „der Normale der Probenebene“ und „dem Eintrittsspalt des Analysators“

Die Winkel aus beiden Definitionen sind zueinander komplementär. Im Rahmen dieser Arbeit benutzen wir die zweite Definition. Danach sind alle aufgeführten Zahlen umgeschrieben. Mit zunehmendem take-off-Winkel beschränkt sich der Herkunftsort der Photoelektronen immer mehr auf die obersten Schichten der Probe. Nach dem Bereich der aufgezeigten Bindungsenergie kann man sowohl ein Übersichtsspektrum (*survey spectrum*) als auch ein hochauflösendes Spektrum für ein gewisses Element erhalten.

Bei hoher Röntgenfluenz können die Photoelektronen sowie die Sekundärelektronen die organische Monoschicht beschädigen²¹⁸. Trotzdem lässt sich die chemische Zusammensetzung von SAMs dabei qualitativ sowie quantitativ bestimmen²¹⁹⁻²²².

3.9.1.1. Qualitative Charakterisierung

Mittels XPS kann man Aussagen über den chemischen Zustand eines Elementes

machen. Nicht äquivalente Atome eines Elementes verursachen eine charakteristische chemische Verschiebung. Die Bindungsenergie ist neben der Ordnungszahl des Elementes auch stark von der chemischen Umgebung abhängig.

Viele XPS-Übersichtsspektren von OTS SAMs auf SiO_2 ^{52, 70, 196} weisen Signale von Silizium (2s, 150eV; 2p, 99eV)²¹⁷, Kohlenstoff (1s, 285eV)²²³ und Sauerstoff (1s, 532eV; 2s, 23eV; Auger-KLL, 977eV)²¹⁷ auf. Dazu ist Abbildung 3.17 ein typisches Beispiel⁵². Der Signalmangel von Chlor ist sehr merkwürdig. Intuitiv unterstützt dieser eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Si-Cl Bindungen von OTS im Laufe der Bildung von OTS SAMs.

In Abbildung 3.17 wurde die Auswirkung des take-off-Winkels auf die XPS-Übersichtsspektren diskutiert. Man kann davon ausgehen, dass sich mit einem verkleinerten take-off-Winkel die relative Peakintensität von „C zu Si“ und „C zu O“, sowie „O zu Si“ und „ SiO_2 zu Bulk-Si“ verstärkt. Dies entspricht der Struktur von OTS SAMs, indem die Alkylkette sich auf SiO_2 und SiO_2 sich wiederum auf Bulk-Si befindet⁵².

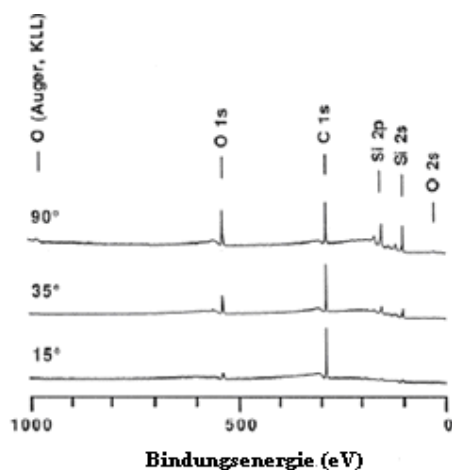


Abbildung 3.17. XPS-Übersichtsspektren von OTS SAMs auf SiO_2 bei verschiedenen take-off-Winkeln⁵².

3.9.1.2. Quantitative Charakterisierung

Die Peakintensität ist direkt proportional zur Anzahl der ionisierten Atome und diese sind wiederum proportional zur Ionisationswahrscheinlichkeit σ (*cross section*). σ ist unabhängig vom chemischen Zustand eines Elementes²²⁴.

Mittels XPS kann man das Verhältnis der zusammengesetzten Oberflächenelemente ableiten. Weiterhin ist die Dicke von OTS SAMs durch die Dämpfung von Si_{2p} -Peak mit abnehmendem take-off-Winkel erhältlich. Falls die Signale von Silizium und Sauerstoff fast auf 0 bei großem take-off-Winkel gedämpft werden, ist folgerichtig zu vermuten, dass die Substratoberfläche bereits gleichmäßig

von SAMs bedeckt wird. Keine großen Lücken sind vorhanden¹⁶¹.

3.9.2. AFM

Im Jahr 1982 wurde das Rastertunnelmikroskop (*Scanning Tunneling Microscopy, STM*) von Binnig und Rohrer²²⁵ eingeführt. Damit ist es möglich, die Oberflächen von leitenden Proben mit einer Ortsauflösung bis in den atomaren Bereich hinunter abzubilden. Um die Schwierigkeit, dass das traditionelle STM nicht für halbleitende und nichtleitende Oberflächen zur Verfügung steht, überwinden zu können, wurde im Jahr 1986 die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy, AFM*) von Binnig et al.²²⁶ weiter entwickelt.

Es ist allgemein bekannt, dass die Kraft für den negativen Gradienten eines Potentials (U) steht. Für AFM ist die Kraft, die auf den Cantilever wirkt gegeben als: $F = -dU/dz$ (z ist die Cantileverauslenkung) Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen bzw. zwischen Spitze und Molekülen der Probenoberfläche kann man als Funktion des Kernabstandes in guter Näherung mit Hilfe des Lennard-Jones Potentials darstellen:

$$U(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

(r ist der Abstand zweier Teilchen und α und β sind Konstanten)

Der erste Term ist repulsiv und stellt das elektrostatische abstoßende Feld, welches von Elektronen erzeugt wird, wenn sich die Orbitale der Atome zu überlappen beginnen. Der zweite Term ist attraktiv und beschreibt die gleichzeitige Dipol-Dipol Wechselwirkung, die auch Van-der-Waals-Energie genannt wird. Beträgt der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche weniger als 1nm, nehmen die abstoßenden Kräfte mit abnehmendem Abstand sehr stark zu. Der Grund dafür liegt zum einen in der Coulomb-Abstoßung der nicht mehr vollständig abgeschirmten Atomkerne und zum anderen in der Pauli-Abstoßung der überlappenden Elektronenwellenfunktionen. Die Gesamtpotentiale oder die Gesamtkräfte sind in Abbildung 3.19 mit einer Kurve skizziert.

3.9.2.1. Funktionsweise

In Abbildung 3.18 ist die Funktionsweise eines AFM dargestellt^{227, 228}. Dabei spielt ein kleiner Kraftsensor, welcher oft Cantilever genannt wird, den zentralen Teil. Dessen Größe liegt im Bereich von 100-200 μm Länge, 10-20 μm Breite und 0.5 μm Dicke. Darauf befinden sich eine mikroskopisch winzige Meßspitze (5-40 nm Radius) einer harten Substanz wie Si_3N_4 und eine Feder, die in guter Näherung dem

Hook'schen Gesetz gehorcht.

Die Spitze wird in der xy-Ebene Zeile für Zeile über die Probenoberfläche geführt. Sie rastert in der Richtung parallel zum Cantilever (y-Richtung von Abbildung 3.18). Wenn der Laserstrahl von oben nach unten auf den Cantilever fokussiert ist, wird das reflektierte Licht über einen Spiegel auf einen positionssensitiven Photodetektor (PSPD) gelenkt. Dieser Photodetektor besitzt vier Quadranten (vgl. Abbildung 3.22) und richtet das gesammelte Wechsellspannungssignal gleich, filtert und wandelt es zu einem Effektivwert (*RMS value*) von Gleichspannung um. Dieser Wert wird sofort in den Computer importiert und mit einem angenommenen Sollwert (*setpoint*) verglichen. Ist ein Unterschied vorhanden, verändert der elektronische Regelkreis (*feedback control*) die Länge des Piezokeramikrohres, die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probeoberfläche, und zwar den RMS-Wert. Mit Computersoftware erhält man die dreidimensionale Oberflächenaufnahme des gerasterten Gebiets. Im Vergleich dazu bietet die bekannte Rasterelektronenmikroskopie (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) nur zweidimensionale Bilder⁵⁰.

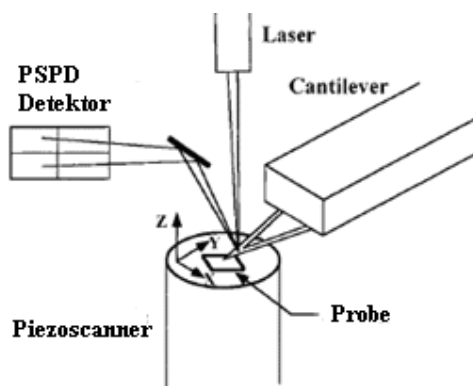


Abbildung 3.18. Die Funktionsweise der AFM^{227, 228}.

3.9.2.2. Messmodi

In der Praxis kommen verschiedene Meßmodi, hauptsächlich wie der Kontakt (*contact*)-, der Nichtkontakt (*non-contact*)- und der Tapping (*tapping*)-Modus zur Anwendung. Ihr Arbeitsbereich ist in Abbildung 3.19 mit verschiedenem Abstand zwischen Spitze und Probe dargestellt.

Bei derselben Probe sind die Ergebnisse je nach dem Messmodus verschieden⁵⁴. Im Fall von OTS SAMs auf SiO₂ gab es Messungen sowohl im Kontakt- als auch im Tappingmodus.

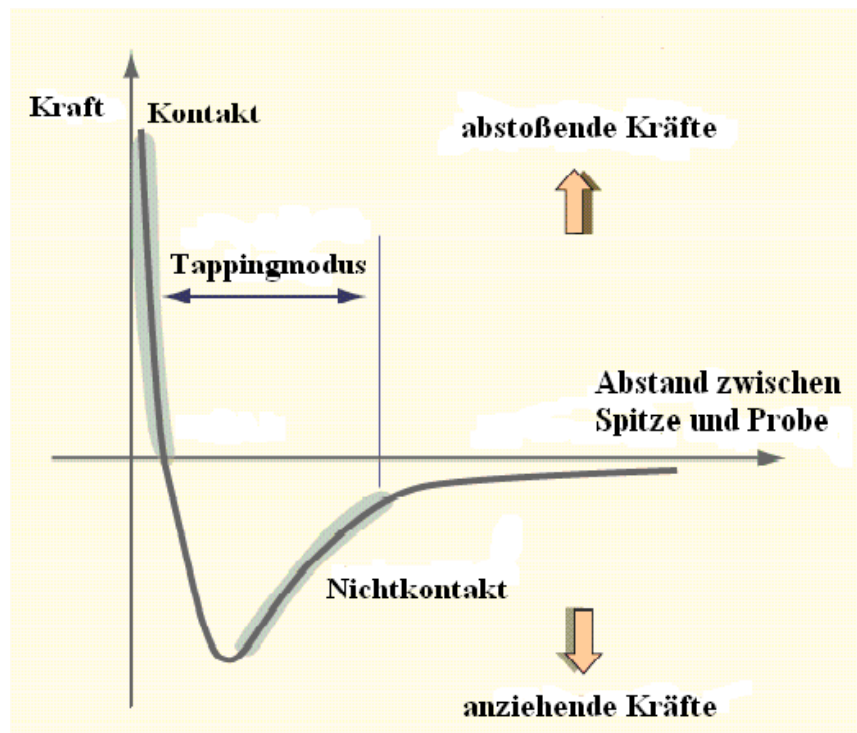


Abbildung 3.19. Verschiedene Abstände zwischen Spitze und Probe stellen den Arbeitsbereich von drei Messmodi dar.

Kontaktmodus

Kontaktmodus gilt für die weiche Probe, indem die Spitze die Probenoberfläche physikalisch berührt. Die Abstoßungskraft wird zur Detektion ausgenutzt. Die Kontaktkraft betrug circa $5\text{-}500\text{ nN}^{229, 230}$. Wird OTS SAMs in diesem Modus gemessen, erleidet es bei hoher Normalkraft keine Beschädigung²⁰.

Nichtkontaktmodus

Im Nichtkontaktmodus wird ein Cantilever in einem Abstand von 2 bis 200 nm über der Oberfläche durch eine periodische Kraft zum Schwingen gebracht. Die Frequenz der Anregung liegt etwas oberhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Die anziehenden Kräfte, vor allem van-der-Waals-Wechselwirkung werden zur Detektion ausgenutzt. Ein Nachteil ist, dass Verunreinigungen wie zum Beispiel Wasser gemessen werden.

Tappingmodus

Dieser Modus entspricht im wesentlichen dem Nichtkontaktmodus mit dem Unterschied, dass die Anregungsfrequenz etwas unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilever ist. Bei der Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche wird die

Resonanzfrequenz des Systems erniedrigt. Mehr Energie wird in den Cantilever übertragen. Die Amplitude wird so groß gewählt, dass die Spitze die Oberfläche immer wieder berührt, sozusagen „abtipp“. Durch diese geringfügig größere Amplitude als beim Nichtkontaktmodus trifft die Spitze bei jedem Minimum der Schwingung auf der Probenoberfläche auf. Auf diese Weise vereint dieser Modus die Vorteile von Kontakt- und Nichtkontaktmodus, weil er die geringen Auflagekräfte auf der Oberfläche mit guter Auflösung und mittleren Messgeschwindigkeiten vereint. Für topographische Messungen an der Luft ist dieser Modus am weitesten verbreitet. Er paßt zu der härteren Probe. Die maximale Kraft per Oszillation (*maximal forces per oscillation*) betrug circa 0.1-1nN^{229, 230}. Falls die Adhäsion zwischen Monoschichten und ursprünglichem Substrat nicht stark genug ist, könnte die Kontaktmodus-Spitze die Monoschicht im Laufe der Messung zur Seite stoßen, im Tappingmodus dagegen geschieht es nicht.

3.9.2.3. *Ex-situ und in-situ AFM-Messung*

Normalerweise analysiert man SAMs nach der Präparation. Das heißt, dass nach einer geplanten Reaktionszeit die Probe erst herausgenommen und anschließend mit organischem Lösungsmittel sowie Stickstoffstrom behandelt wird. Man nennt eine solche Probe eine „ex-situ“ Probe. Die nachfolgende AFM-Charakterisierung ist daher eine „ex-situ“ Messung.

Das Problem der ex-situ Messung lautet, dass das beobachtete Bildungsverhalten vermutlich nicht der Tatsache entspricht¹⁵⁹. Die Abweichung stammt aus der unvollständigen Reaktion. Die Bildung von SAMs wird plötzlich unterbrochen. Wird die Probe aus der Ausgangslösung herausgenommen, befindet sie sich schon in einer veränderten Umgebung. Ein konstanter Oberflächenzustand ist nicht zu erwarten. Eine Alternative dazu ist die „in-situ“ Messung, die direkt im Laufe der Adsorption von SAMs durchgeführt wird¹⁵⁷. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 3.20 skizziert¹⁵⁷. Das Kernstück dieser Ausrüstung ist eine Flüssigkeitszelle (*liquid cell*) mit einem Zufluss sowie einem Abfluss. Dadurch lässt man die (Ausgangs)lösung über das Substrat fließen.

In Abbildung 3.21 wird eine Serie in-situ AFM-Bilder von OTS SAMs auf SiO₂ dargestellt¹³⁷. Die Nummer steht für die Adsorptionszeit in Minuten. Dabei wurden folgende Vorzüge zur Untersuchung der Bildungskinetik gezeigt:

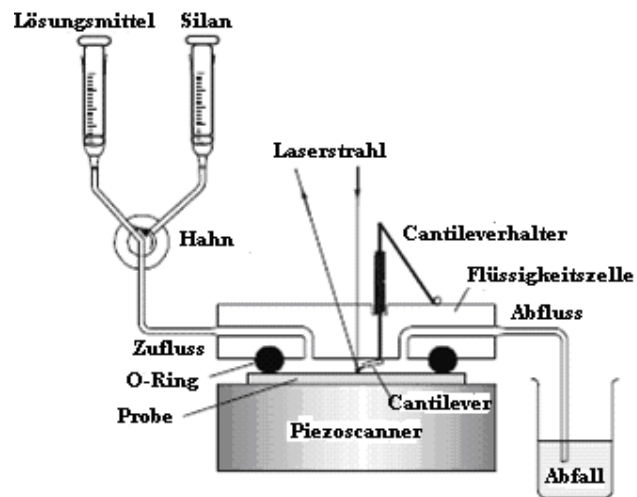


Abbildung 3.20. Experimentalaufbau einer in-situ Messung mit NanoScope III AFM¹⁵⁷

- (1) Sie schließt die Auswirkung der Umgebung aus. Ohne Nachbehandlungen verändert sich der Zustand der Probe nicht mehr.
- (2) Währenddessen kann man unaufhörlich eine bestimmte Insel beobachten. Das ist besonders wertvoll für die anfängliche Adsorption.

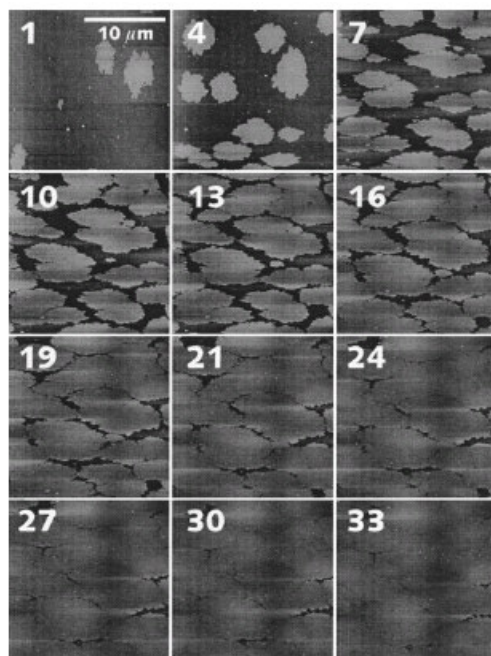


Abbildung 3.21. Eine Serie von OTS-Bildern auf SiO₂ mittels in-situ AFM¹⁵⁷

Zu Beginn dieser Serie adsorbierten schon große Inseln mit einem Durchmesser von 5 μm. Daraus folgt, dass während der Reifungsdauer solche geordneten Spezies

bereits in der Ausgangslösung entstanden. Falls es auf SiO₂ an unbedeckten Stellen an weiterer Adsorption der großen Inseln mangelt, könnte sich die Monoschicht nur durch Verbindung mit kleinen adsorbierten Inseln weiterbilden. Im Verlauf der Adsorption vereinigen sich diese Inseln. Es dauert mindestens eine Stunde zur vollständigen Bedeckung.

Kumar et al.⁵⁴ charakterisierten OTS SAMs auf SiO₂ jeweils mittels in-situ und ex-situ AFM. Wird die in-situ Probe mit einer Flüssigkeitsreihe von „OTS-Lösung + reines Lösungsmittel“ behandelt, koexistieren Dendriten und kleine Inseln auf der Oberfläche. Diese Morphologie ähnelte jener bei herkömmlicher ex-situ-Messung. Ersetzt man die Flüssigkeitsreihe von „reines Lösungsmittel + OTS-Lösung + reines Lösungsmittel“, waren auf SiO₂ sporadische kleine Punkte statt Dendriten zu beobachten, wie die Ergebnisse von dehydratisiertem Substrat zeigen (vgl. Kapitel 3.5.1.4). Eine ähnliche Morphologie wurde auf in-situ sowie auf ex-situ Proben beobachtet. Deswegen hatte es sich bestätigt, dass die beobachtete Morphologie der ex-situ Probe wirklich während der Adsorption schon aufgetreten ist, nicht aus Nachbehandlungen wie zum Beispiel Abspülen oder Trocknen (vgl. Kapitel 3.5.10).

3.9.3. Wichtige Erweiterung von AFM

Im Allgemeinen schliessen AFM-Bilder schon topographische sowie morphologische Informationen von SAMs ein. Trotzdem braucht man häufig deren physikalische (wie die Schmierungseigenschaften) sowie chemische Eigenschaften (wie die terminierende funktionelle Gruppe) im Submikrometerbereich. Dazu kamen umfangreiche weitere rasterkraftmikroskopische Methoden zum Einsatz²³¹. Hier werden LFM²³² und „*pulsed force mode AFM*“ (PFM-AFM) beschrieben.

3.9.3.1. LFM

Das Prinzip der Lateralkraftmikroskopie (*Lateral Force Microscopy*, LFM; auch FFM genannt, *Friction Force Microscopy*) ähnelt dem des Kontaktmodus AFM bis auf die Rasterrichtung (vgl. Kapitel 3.9.3.1). Die Spitze rastert in der Richtung lotrecht zum Cantilever (x-Richtung in Abbildung 3.18). Die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe haben eine Torsionskraft zur Folge. Die Biegung des Cantilevers führt zur Verkipfung des Laserstrahls, die sich im Signalsunterschied zwischen linker und rechter Photodiode niederschlägt. Wie in Abbildung 3.22 zu sehen, steht

(I + II) – (III + IV) für das Signal der Normalkraft

(II + III) – (I + IV) für das Signal der lateralen Ablenkung.

Werden die Signale von vier Quadranten der Photodiode in demselben Raster detektiert, kann man Informationen sowohl über laterale Kraft als auch Normalkraft auf einmal erhalten²³³.

Falls „die Normale der Oberfläche“ und „der Photodetektor“ eine ideale Einstellung aufwiesen (Abbildung 3.22a), verändert sich das Signal der Normalkraft nicht. Doch bei einer Verschiebung der Photodiode verändert sich dieses Signal wegen der lateralen Ablenkung (Abbildung 3.22b,c). In Abbildung 3.22 (b) und (c) ist ein Helligkeitsunterschied von Pixels in LFM-Bildern zu beobachten. Je höher die Reibungskraft, desto größer ist der Wert von (II + III) - (I + IV), und desto heller sind die Pixels²³⁴. Sie reagiert sehr empfindlich auf die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche^{235, 236}. Dabei ist es möglich, die verschiedenen Reibungseigenschaften einer Oberfläche abzubilden. Zur Untersuchung der Reibungskraft, Scherkraft und Adhäsionskraft der Monoschichten kommt LFM zum Einsatz^{227, 237}.

Zahlreiche Forschungsgruppen zeigen, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen Reibungskraft (F_F) der SAMs und angewandter Belastung (F_N) bestand²³⁷⁻²⁴⁵. Normalerweise wird es mit dem Amonton'schen Gesetz beschrieben:

$$F_F = \mu F_N + F_0$$

Dabei ist μ der Reibungskoeffizient und F_0 die Reibungskraft als $F_N=0$

Die Adsorbate auf der Probe, die Feuchtigkeit oder auch der Kontaktbereich zwischen Spitze und Probe wirken sich auf die Messung aus²⁴⁶. Ungeachtet dessen, dass solche Parameter gut kontrolliert wurden, muss man noch die Normal- und laterale Kraft sorgfältig kalibrieren. Das Nebensignal (*crosstalk*) zwischen der Reibungskraft und der Topographie könnte systematische Messabweichungen verursachen²⁴⁷. Für Nanostrukturen mit hohem Reibungscontrast und geringem topographischem Unterschied, wurden die Nebensignaleffekte besonders ersichtlich^{247, 248}

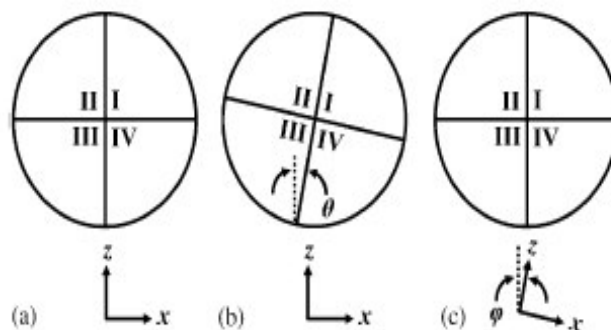


Abbildung 3.22. Ein Photodetektor mit vier Quadranten und drei mögliche Spitze-Probe-Kombinationen²⁴⁸

Das Kontaktverhalten zwischen Spitze und SAMs berechnet sich nach dem Johnson-Kendall-Roberts (JKR) Modell^{244, 249-251}:

$$\Delta F = \frac{3}{2} W_{ad} \pi R_c$$

Dabei ist ΔF die gemessene Kraft, W_{ad} die Adhäsionsarbeit (*work of adhesion*) und R_c der Radius der Spitze.

3.9.3.2. PFM-AFM

Pulsed force mode AFM (PFM-AFM) ist auch eine Erweiterung von AFM²⁵². Die Messung kann sowohl an der Luft als auch in Flüssigkeit durchgeführt werden²⁵³. Abbildung 3.23 zeigt eine charakteristische Kraft-Abstands-Kurve (*Force-distance curve, FD curve*) bei PFM-Messung²⁵⁴. Wenn die Spitze sich nach unten der Probenoberfläche nähert und damit Kontakt bekommt (a-Punkt), wird der Cantilever abgelenkt, bis zu einem angenommenen Ablenkungswert (b-Punkt). Wird dieser Sollwert erreicht, beginnt sich die Spitze zu entlasten. Wenn sie die Probenoberfläche wahrhaftig verlässt (c-Punkt), führt die Kraft-Hysteresese zum bekannten „*adhesion dip*“. Auf der y-Koordinate sind zwei entsprechende Kräfte von Punkt-C abzulesen. Durch Subtraktion wird die pull-off Kraft (F_{adh}) errechnet.

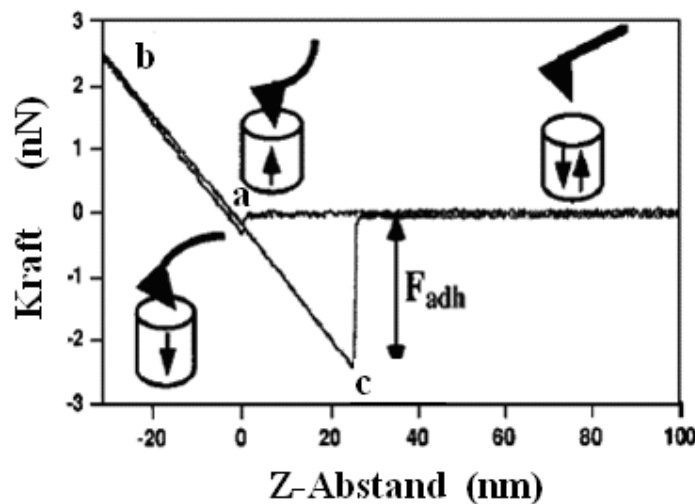


Abbildung 3.23. Eine typische Kraft-Abstands-Kurve bei PFM-AFM-Messung²⁵⁴

3.10. Modifikation der AFM-Spitze

3.10.1. AFM-Spitze

Mithilfe einer AFM-Spitze kann man

- (1) Chemikalien auf Probenoberfläche absetzen.
- (2) die Spitze unter eine Vorspannung setzen, um lokale Reaktion voranzutreiben.
- (3) die Oberfläche mechanisch verkratzen.
- (4) Moleküle oder Nanoröhren manipulieren²⁵⁵.

Bei AFM-Messung verwendet man Proben von unterschiedlicher Härte. Die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe beeinflussen die Messung. Die resultierende Kraft setzt sich aus Kapillar-, Bornschen Repulsions-, van der Waals-, magnetischen-, elektrostatischen und adhäsiven-Kräften zusammen. Darüber hinaus geht es um den Krümmungsradius der Spitze, die Feuchtigkeit und den chemischen Zustand der Oberfläche²⁵⁶. Bei einer zu großen Kraft können intermittierendes Kleben (*sticking*) und Kippen (*tilting*) zwischen Spitze und Probe auftreten. Aus diesem Grunde verschlechtert sich die Qualität der Bilder²⁵⁰.

Die AFM-Spitze besteht normalerweise aus Si_3N_4 ²⁵⁷. Grund dafür ist, dass dieses Material ausgezeichnete chemische und mechanische Eigenschaften hat, einschließlich der Härte, der thermischen Beständigkeit, des Verschleißwiderstandes, und der chemischen Stabilität. Doch beträgt dessen Wasserkontaktwinkel unterhalb 30° , d.h. eine hydrophile Oberfläche¹¹. Manchmal steht Wasser auf der Probe. Wenn die Spitze dadurch an der Luft im Kontaktmodus rastert, findet Wassertransport (*water transportation*) statt²⁵⁸.

Die hydrophile Eigenschaft samt der Feuchtigkeit der Umgebung können den Wasser-Meniskus auf der Grenzfläche zwischen Spitze und Probe verursachen (Abbildung 3.24). Dabei beträgt die Kapillarkraft ein mehrfaches der Summe von anderen vorhergehenden Kräften²⁵⁹. Ein Wasser-Meniskus könnte den oberflächen Wasserfilm zerstören und eine klebende oder kippende Spitze bringen²⁵⁶. Um bessere AFM-Bilder aufzunehmen ist es dringend notwendig, diese Art Kapillarkraft zu reduzieren oder sogar zu entfernen. Dazu kommt eine Messung in der Flüssigkeit beispielsweise Wasser in Frage, dennoch könnte die Einführung einer Flüssigkeit zur gleichen Zeit die Oberflächenstruktur der Probe stören²⁴³. Auf die Messergebnisse kann man sich ebenso nicht verlassen. Deswegen ist die Modifikation der Spitze eine andere Wahl geworden.

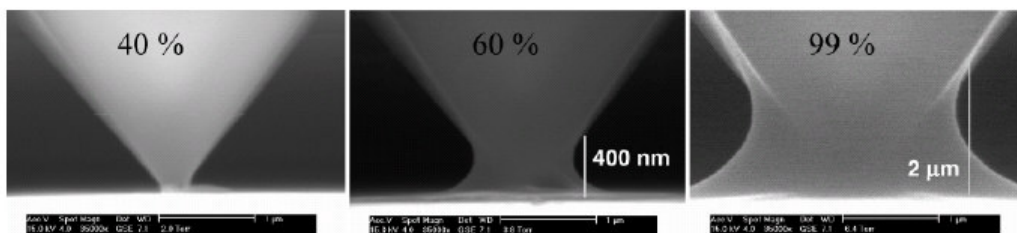


Abbildung 3.24. Die Feuchtigkeit hat einen Wasser-Meniskus zwischen der Si_3N_4 -Spitze und dem Substrat zur Folge²⁶⁰.

3.10.2. Modifikation der Spitze

Unter den Umgebungsbedingungen benahm Si_3N_4 sich ganz sensitiv gegen Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoff^{243, 261, 262}. Mehr oder weniger ist die kommerziell erhältliche Si_3N_4 -Spitze schon von der Umgebung kontaminiert. Deren oberflächliche chemische Eigenschaften sind unbestimmt. Durch die Funktionalisierung wird sie chemisch sensibel.

Zuvor ermöglichte die Physisorption die Modifikation, dennoch lassen sich die Physisorbate während der folgenden AFM-Messung leicht beseitigen. Wird die Machbarkeit der Modifikation bewertet, lohnt es sich, auf vier Schwerpunkte zu achten¹⁶¹:

- (1) Ob die funktionelle Gruppe wahrhaftig auf die Oberfläche der Spitze eingeführt wird?
- (2) Ob diese Adsorption gleichmäßig verläuft?
- (3) Ob die Modifikation die Form der Spitze verändert?
- (4) Ob die funktionelle Gruppe auf der Spitzenoberfläche stabil genug ist?

Die chemischen Eigenschaften der Oberfläche von Si_3N_4 sind zu kompliziert, um lenkbar zu sein^{20, 263}. Weiterhin, mangels erforderlicher chemischer Vielseitigkeit zur

Messung jeglicher Wechselwirkungen wurden ihre Anwendungen in CFM²⁵⁷ beschränkt. Wie in Kapitel 3.1 schon gesagt, können SAMs nach dem Precursor als Alkanthiol- und Alkylsiloxan-SAMs klassifiziert werden. Für die Modifikation der Spitze gilt Ähnliches.

3.10.2.1. Durch Alkanthiol-SAMs

Zur Anwendung wurde die Alkanthiol-Modifikation wie vorher erwähnt bevorzugt^{6, 25, 91, 109, 264-267}. Dabei wurde Si_3N_4 mit einem Adhäsionspromoter aus 2-5nm dickem Cr ^{238, 268-272} oder Ti ^{243, 273-275} beschichtet. Dann wird die Beschichtung 20-100nm dünn vergoldet. Diese Metallisierung vergrößert die Spitze deutlich. Schließlich adsorbieren Alkanthiol-Moleküle (manchmal auch Organomercaptan genannt) darauf durch die Entstehung der Au-S Bindung (Abbildung 3.25)^{254, 266, 268, 276}. Gewöhnlich verteilen sich jedoch die Goldmoleküle nicht gleichmäßig auf der Spitzenoberfläche. Die Inselerhebung auf der Spitzenoberfläche samt der schwachen Wechselwirkungen zwischen Si_3N_4 und Au-Schicht machen die Spitze stumpf und stören die Messung der Wechselwirkungen. Währenddessen könnte der weiche Cantilever sich verbiegen.

Wird die kommerziell erhältliche Si_3N_4 -Spitze vergoldet, lässt sie sich durch folgende Verfahren funktionalisieren.

- (1) gereinigt mit UV/Ozon 20 Minuten lang
- (2) reduziert in heißem Ethanol 30 Minuten lang bei 65°C ^{277, 278}
- (3) eintauchen in 1mM Thiol/Ethanol Ausgangslösung bei Raumtemperatur 24 Stunden lang, um Alkanthiol-SAMs zu adsorbieren.

Da das Ethanol selbst auch als Lösungsmittel für den dritten Schritt (Adsorption) dient, muss man sich nicht sorgen, dass die Spitze innerhalb des zweiten Schrittes (Reduktion) kontaminiert wird^{265, 278}. Merkwürdigerweise wurden alle Modifikationen von Fujihira et al. im Reinraum durchgeführt. Zwei unverzweigte Alkanthiole, d.h. CH_3 -terminiertes 1-Decanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$) und COOH -terminierte 11-Mercaptoundecansäure ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$) wurden auf die vergoldete Spitze aufgebracht. Die Letztere führte zu besserem Kontrast in den gewonnenen CFM-Bildern.

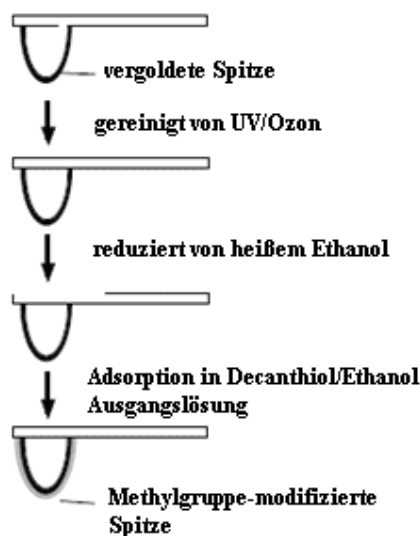


Abbildung 3.25. Modifikation der vergoldeten AFM-Spitze mit Alkanthiol-SAMs²⁶⁵

3.10.2.2. Durch Alkylsiloxan-SAMs

Neben Alkanthiol-SAMs auf vergoldeter Spitze können Alkylsilan-SAMs direkt auf SiO_2 - oder Si_3N_4 -Spitze durch Silanisation aufgebracht werden^{25, 124, 161}. Weder ein Adhäsionspromoter noch eine Goldbeschichtung ist dazu erforderlich. Wird Si_3N_4 oxidiert, hatte es eine niedrigere Dichte oberflächennaher OH-Gruppen als SiO_2 ²⁰. Mittels XPS fand man ziemlich wenig Sauerstoff auf Si_3N_4 ¹¹. Trotzdem lässt sich OTS oder ODMS SAMs direkt darauf erzeugen, wie im Fall von OTS SAMs auf SiO_2 . Die chemischen Eigenschaften der Spitzenoberfläche wurden daher bei Abwesenheit einer Au-Beschichtung modifiziert²⁶⁴. Zur weiteren Simplifikation der Modifikation erhebt sich die Frage, ob eine Oxidation notwendig ist?

Sung et al.¹¹ verglichen ODMS SAMs auf zwei Arten von Substrat, d.h. „HF-behandeltes Bulk- Si_3N_4 “ und „ SiO_2 “ durch XPS, HREEL, und Kontaktwinkelmessung. Beide hatten ähnliche Qualität. Nach der HF-Behandlung liegt nur eine kleine Menge von Sauerstoff auf Si_3N_4 vor. Das zu untersuchende Bulk- Si_3N_4 ist viel größer als die verwendete Si_3N_4 -AFM-Spitze. Trotzdem kann man zum mindesten daraus folgern, dass ohne eine dazwischen liegende Oxidschicht sich Alkyltrichlorsilan-SAMs direkt auf Si_3N_4 bilden können. Die Entbehrlichkeit der Oxidation wird bestätigt. Weiterhin muss man die Qualität der aufgetragenen SAMs prüfen.

In der gleichen Art präparierten Headrick et al.¹⁶⁴ OTS SAMs statt ODMS SAMs direkt auf einer von HF behandelten Si_3N_4 -Spitze (OTS/ Si_3N_4) und SiO_2 (OTS/ SiO_2). Denkt man über die geringeren oberflächennahen OH-Gruppen von Si_3N_4 nach, ist es vernünftig vorherzusagen, dass Si_3N_4 gegenüber SiO_2 weniger OTS-Moleküle in der

Ausgangslösung durch die Entstehung der Si-O-Si Bindung einfängt. Doch OTS/Si₃N₄ und OTS/SiO₂ hatten eine Ähnlichkeit in Bezug auf Transmissions-FTIR-Spektren.

Die obenerwähnte Entbehrllichkeit des Oxids samt der strukturellen Ähnlichkeit der aufgetragenen SAMs deutet darauf hin, dass zwei Faktoren für die Bildung der Alkylsiloxan-SAMs auf Si₃N₄ entscheidend sind. Der eine ist der auf Si₃N₄ vorliegende Wasserfilm, der andere ist die Vernetzung der benachbarten OTS-Inseln. Die oberflächennahe OH-Gruppe von Si₃N₄ ist relativ nicht von großer Bedeutung. Eine ähnliche Struktur von OTS SAMs impliziert nicht automatisch die selbe mechanische Stabilität. Wird die Si₃N₄-Spitze nicht oxidiert, d.h. nur mit HF behandelt, könnte sie nur mit OTS wegen der geringen Anzahl oberflächennaher OH-Gruppe zu weniger kovalenten Bindungen kommen. Im Verlauf der AFM-Messung könnten diese aufgetragenen OTS SAMs auf Si₃N₄-Spitze durch die mechanischen Kräfte entfernt werden^{164, 279}.

Wei et al.²⁵⁶ präparierten direkt hydrophobe OTS SAMs auf Si₃N₄-Spitze, um Kapillarkraft zwischen Spitze und Substrat zu entfernen (Abbildung 3.26). Trotz der gesparten Goldbeschichtung oxidierten sie noch die Spitze. Dabei stellten Nakagawa et al. ebenfalls homogene und beständige modifizierte Spitzen her²⁸⁰. Der Wassermeniskus ist verschwunden.

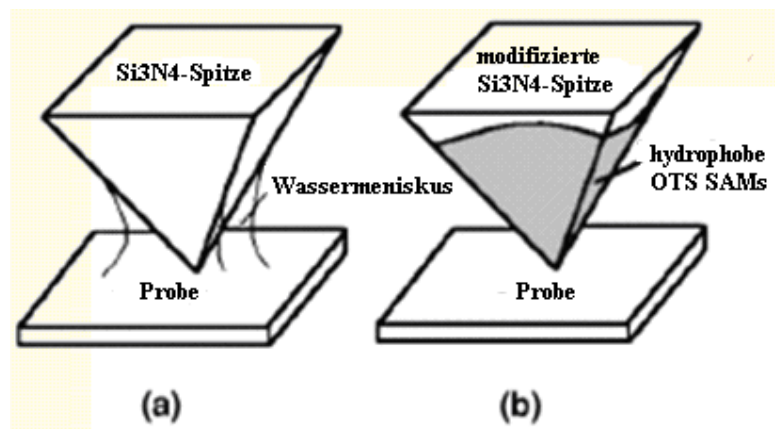


Abbildung 3.26. Zur Entfernung der Kapillarkraft zwischen Spitze und Substrat wurde hydrophobe OTS SAMs auf Si₃N₄-Spitze präpariert. (a) vor der Adsorption war ein Wasser-Meniskus auf der Spitze vorhanden (b) nach der Adsorption (nicht maßstabgerecht skizziert)²⁵⁶

Alkylsiloxan-SAMs sind chemisch und thermisch stabil (siehe Kapitel 3.6.6.1). Leider ist Alkyltrichlorsilan sehr empfindlich gegen die Feuchtigkeit. Die Polymerisation hatte oftmals inhomogene Schichten zur Folge.

3.10.2.3. Neu entwickelte Verfahren

1991 stellten Ducker et al.^{281, 282} eine Technik namens "kolloidale Probe" (*colloidal probe*) vor. Auf diese Art adsorbieren kugelförmige Partikel auf dem AFM-Cantilever. Sie sind im Mikrometermaßstab.

Im Jahr 2006 entwickelten Vakarelski et al.²⁸³ einen „*wet-chemistry*“ Prozess weiter (Abbildung 3.27). In erster Linie adsorbierten eine Phenyltrichlorsilan (PETS)-Monoschicht auf Si_3N_4 -Spitze als eine Passivierungslage (Schritt-A). In zweiter Linie wurde ein SiO_2 -Substrat mit dieser Spitze gerastert. Dabei verschleiß der Zipfel der Spitze (Schritt-B). Beim Eintauchen in die MPTMS-Lösung bildete sich eine MPTMS-Monoschicht auf der verschlissenen Spitze (Schritt-C). Legt man diese Spitze weiter in die Goldnanopartikel-haltige Suspension ein, findet kovalente Adsorption dieser Nanopartikel nur auf dem Spitzenzipfel statt (Schritt-D). Das Adsorbat hatte eine bestimmtere Kugelform gegenüber jenem der traditionellen Spitze. Der effektive Radius der Spitze variiert nicht mehr so stark. Eine stabilere AFM-Messung ist zu erwarten.

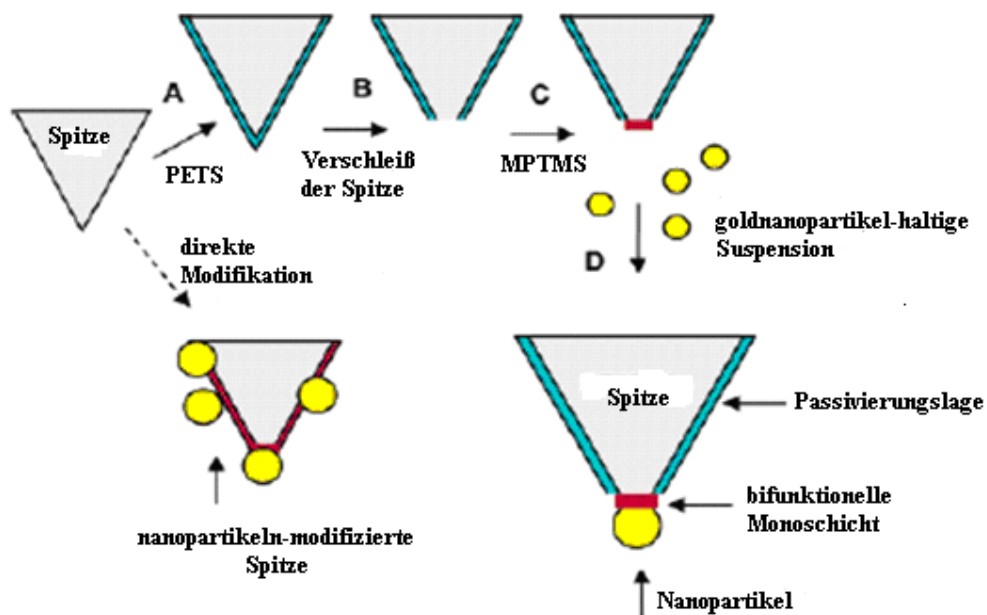


Abbildung 3.27. Die Modifikation der Spitze durch einen „*wet chemistry*“ Prozess²⁸³.

3.10.2.4. Charakterisierung der modifizierten Spitze

Die modifizierte Spitze war viel kleiner als der XPS-Strahldurchmesser²⁸⁴, infolgedessen konnte sie kaum mittels XPS charakterisiert werden. Doch die Spitzemodifikation und die Adsorption von SAMs auf einem herkömmlichen Substrat war grundsätzlich einerlei. Die Zusammensetzung der oberflächennahen Silanolgruppe auf Si_3N_4 -Spitze ähnelte dem auf SiO_2 ^{11, 285}. Das bot eine Möglichkeit,

die XPS-Ergebnisse von SAMs auf Bulk-Substrat auf die modifizierte Spitze anzuwenden.

SEM ermöglicht die Gegenüberstellung des Oberflächenzustands der Si_3N_4 -Spitze vor und nach der Modifikation. Headrick et al.¹⁶⁴ fanden, dass die SEM-Bilder der von OTS modifizierten Spitze sich wegen des Ladungsaufbaus der Oberfläche verdunkelten.

3.10.3. CFM

AFM selbst verfügt über hinreichende Kraftauflösung. Die intramolekulare Kraft zwischen Spitze und terminierenden funktionellen Gruppen der Probe ist eine Funktion des Abstands zwischen beiden. 1994 modifizierten Frisbe et al.²³⁵ die Spitze mit COOH- oder CH_3 -terminierten Alkanthiol SAMs zur Untersuchung über den chemischen Kontrast der gemusterten Oberfläche. Auf diese Art lässt sich der Bildkontrast durch chemische Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Kombinationen der funktionellen Gruppen erläutern. Diese Technik wurde als CFM (*Chemical Force Microscopy*) bezeichnet^{235, 254}. Die Arbeitsgruppe von Spencer^{286, 287} bekräftigt den Effekt der hydrophilen Wechselwirkungen und betrachtete ihn als den hauptsächlichsten Mechanismus des Bildkontrasts.

Eine günstige Probenqualität erhöhte die Reproduzierbarkeit von Adhäsionskraft bei CFM-Messung²⁸⁸. Zur Analyse stand ein Paar statistischer Methoden wie zum Beispiel das Histogramm^{238, 245, 284, 285, 289}, Poisson^{238, 285, 289, 290}, und Kontinuum^{238, 245, 289} zur Verfügung.

Zur Simulation der Adhäsions- und Reibungskraft zwischen modifizierter Spitze und SAMs entwickelten Leng et al.²⁹¹⁻²⁹³ eine Methode.

3.10.4. Charakterisierung von SAMs durch CFM

In Abbildung 3.28 sind zwei Kraft-Abstands-Kurven bei der Messung mit einer OTS SAMs-modifizierten Spitze im Wasser zu beobachten. Die zu untersuchenden Proben waren jeweils Glimmer (a) und OTS auf SiO_2 (b).

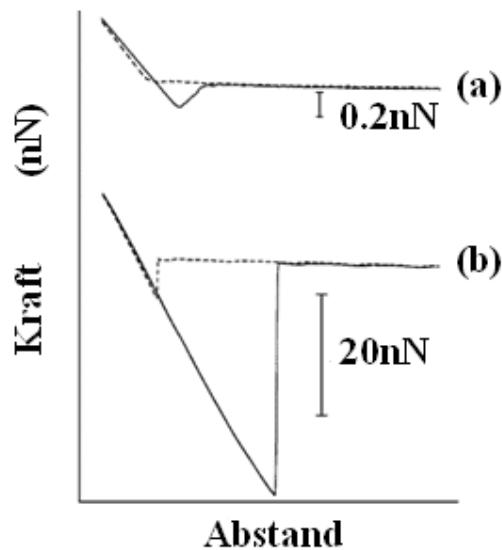


Abbildung 3.28. Kraft-Abstands-Kurve aus Messung mit einer von OTS SAMs modifizierten Spitze im Wasser. Die Proben waren (a) Glimmer, (b) OTS auf SiO_2 ¹⁶⁴

Die pull-off Kraft von (b) war deutlich größer als (a). Sobald eine CH_3 -terminierte Spitze in polarem Lösungsmittel wie Wasser Kontakt mit einer hydrophoben Probe wie OTS auf SiO_2 bekommt, nimmt die Adhäsionskraft dazwischen zu²⁹⁴. Im Gegensatz dazu, wenn eine hydrophobe Spitze im Wasser eine hydrophile Oberfläche berührt, braucht sie weniger Kraft, die Probe zu verlassen^{254, 266}.

Wird die Spitze von SAMs modifiziert, benimmt sie sich empfindlich gegen Verunreinigungen. Das Adsorbat lässt sich leicht mit mechanischer Kraft entfernen^{164, 295}. Bei einer kontinuierlichen Verwendung wird ihr Radius sich verändern. Die pull-off Kraft ist proportional zu diesem Radius²⁵⁴. Eine 30 bis 50%-ige Standardabweichung tritt nicht selten auf^{20, 294} und beschränkt die Reproduzierbarkeit der Messung^{263, 294}. Es ist merkwürdig, dass trotz des veränderten Radius die Spitze noch die Fähigkeit behält, verschiedene funktionelle Gruppen der Oberfläche voneinander zu unterscheiden¹⁶⁴.

3.10.5. iCFM

Mit Hilfe von CFM kann man auf der Oberfläche die Verteilung der funktionellen Gruppen durch deren pull-off Kraft erkennen. Doch dauert der Prozess ziemlich lang²⁹⁶. In Hinblick darauf entwickelten Schönherr et al. „*Inverted*“ CFM (iCFM)^{273, 297}.

Obwohl bei iCFM die Probe gleichfalls von SAMs bedeckt wird, wird der Reaktant (Reaktant-A) auf der AFM-Spitze statt auf der Probenoberfläche

immobilisiert. Taucht man diese Spitze in die Bildlösung (*imaging solution*) ein, reagiert der Reaktant-A im Zuge des Rasterns über die Probe auf der Spitze mit anderen Molekülen aus der Bildlösung zum Molekül-B. Ungeachtet dessen, dass die SAMs auf der Probenoberfläche einzig zusammengesetzt sind, bestehen zwischen der Spitze und SAMs zwei Kombinationen der pull-off Kraft, d.h. „A-SAMs“ und „B-SAMs“. Die gewonnenen Informationen werden im Kontaktbereich zwischen Spitze und Probe (nur einige Quadratnanometer) limitiert. Forschungen über Wechselwirkungen und Reaktionskinetik im Nanobereich sind daher realisierbar.

3.11. MPTMS SAMs auf SiO₂

OTS SAMs an sich gehören zur langkettigen Monoschicht mit einer unpolaren Endgruppe. Das Gegenteil davon ist eine kurzkettige Monoschicht mit einer polaren Endgruppe. Wenn eine Thiolgruppe als polare Endgruppe dient, beobachtet man die Koordination zwischen SAMs und Edelmetallen. Wegen dieser Fähigkeit fanden Thiol-terminierende SAMs aus kommerziell gefertigten Ausgangssubstanzen wie MPTMS^{49-51, 283, 298-300} oder MPMDMS³⁰¹ große Beachtung. Geeignete Substrate sind Glasträger³⁰⁰, SiO₂ oder auch Gold²⁹⁹.

Gegenüber OTS SAMs wird die Bildungskinetik von MPTMS SAMs auf SiO₂ seltener diskutiert. Da beide zu Alkylsiloxan-SAMs zählen, wird die Bildung von MPTMS SAMs voraussichtlich von ähnlichen Parametern wie im Fall von OTS SAMs beeinflusst. Hu et al.⁵⁰ berichteten, dass bei 5mM MPTMS/Benzol Ausgangslösung die terminierenden Thiolgruppen auf der obersten Schicht sich gleichmäßig verteilen. Eine geordnete Monoschicht ist zu erwarten. Größtenteils lag die Domäne unterhalb 1nm Dicke. Bei einem Konzentrationsanstieg auf 40mM verteilen sich die Thiolgruppen nicht mehr gleichmäßig, sondern zufällig. Die Domänen setzten sich aus ungeordneten Aggregaten zusammen, davon waren viele über 5nm dick. Nach der Literatur ist eine MPTMS-Monoschicht circa 0.7nm dick^{51, 122, 182}.

Mit unterschiedlichem Wassergehalt der Ausgangslösung traten bei der Präparation von MPTMS SAMs ebenfalls zwei Reaktionen miteinander in Konkurrenz:

- (1) Selbstpolymerisation der hydrolysierten MPTMS-Moleküle. Die gebildeten Aggregate im Submikrometerbereich kondensierten gänzlich auf SiO₂.
- (2) Dehydration zwischen hydrolysierten MPTMS-Molekülen und oberflächennahen OH-Gruppen von SiO₂

Bei niedrigerer MPTMS-Konzentration ist Mechanismus (2) bevorzugt.

Hydrolysierte MPTMS-Moleküle diffundieren zum SiO₂, anstatt miteinander in der Ausgangslösung zu polymerisieren. Doch bei höherer MPTMS-Konzentration ist die Polymerisation vor der Diffusion in der Ausgangslösung bereits geschehen. In diesem Fall ist Mechanismus (1) begünstigt. Die Polymerisation verläuft heftig und die Homogenität von MPTMS SAMs verschlechtert sich deutlich.

MPTMS SAMs können als Haftvermittler zur Herstellung kolloidaler Au-Mono- oder Multischichten verwendet werden³⁰⁰. Wie OTS SAMs, fand deren Präparation sowohl in flüssiger Phase als auch in Gasphase statt³⁰².

3.11.1. Charakterisierung durch XPS und Kontaktwinkelmessung

Die Bindungsenergie des Schwefel-Atoms (2p) in Thiolgruppen von SAMs betrug circa 164.6eV³⁰³.

Wird Silizium-Substrat vor der Adsorption von MPTMS SAMs mit H₂SO₄ behandelt, war ein S 2p-Peak bei 168.2 eV im ARXPS-Spektrum zu erkennen⁵¹. Nach der Adsorption waren zwei Peaks vorhanden, einer bei 164.6, der andere bei 168.2eV. Verwendet man HCl statt H₂SO₄ bei der Vorbehandlung, verschwand nach der Aufbringung der MPTMS SAMs der 168.2eV-Peak. Der 164.6eV-Peak war jedoch noch erkennbar. Es wird daher deutlich, dass der 168.2eV-Peak aus den Schwefel-Atomen von H₂SO₄, der 164.6eV-Peak aus der Thiolgruppe von MPTMS stammt. Im übrigen, bei zunehmendem take-off-Winkel (Definition siehe Kapitel 3.9.1) intensivierte der Peak bei 164.6eV. Damit wurde ausgesagt, dass MPTMS SAMs kontinuierlich sind und von Thiolgruppen terminiert wurden. Hu et al.⁵⁰ berichteten, dass alle S 2p-Spektren ungeachtet des take-off-Winkels durch eine einzige Gauß'sche Kurve gefittet werden können. Dies deutet darauf hin, dass die Schwefel-Atome von MPTMS SAMs sich nur in einem einzigen chemischen Zustand befanden. Die Reaktion zwischen Thiolgruppen und oberflächennahen Silanolgruppen war vernachlässigbar⁵⁰.

Nebenbei bemerkt, aufgrund der ARXPS-Messung kann man das S:C-Verhältnis von präparierten MPTMS SAMs ableiten. Ursprünglich hat ein MPTMS-Molekül ein S:C-Verhältnis von 1/6. Falls ein MPTMS-Molekül zum einen vor der Adsorption schon völlig hydrolysiert ist und zum anderen keine „*head-and-tail group interaction*“ zwischen SH-Endgruppe und Si-OH-Kopfgruppe besteht, müßte das S:C-Verhältnis 1/3 betragen. Nähert das experimentell ermittelte S:C-Verhältnis sich diesem Wert, wird es als ideale Monoschicht bezeichnet. Anzumerken ist, dass das C-Signal vom übriggebliebenen Lösungsmittel gestört werden könnte³⁹. Der Wasserkontaktwinkel von MPTMS SAMs auf SiO₂ betrug 83±1°⁴⁴.

3.12. OTS/MPTMS gemischte SAMs

3.12.1. Präparation von gemischten SAMs

Es bestehen nicht nur monozusammengesetzte SAMs, sondern auch gemischte SAMs aus zwei oder mehr Phasen. Gemischte SAMs zählen zu einem idealen Forschungsgegenstand über Phänomene der Oberfläche³⁰⁴. Zu ihrer Herstellung wurden in der Literatur wenigstens drei Methoden beschrieben:

(1) Durch gemeinsame Adsorption (Koadsorption): Dieses Einschrittverfahren eignet sich für Moleküle mit geringem Unterschied der chemischen Eigenschaften. Am Anfang wird eine gemischte Lösung aus beiden Ausgangssubstanzen im gewissen Verhältnis angesetzt. Dann folgen zwei Sorten Adsorption gleichzeitig auf dem Substrat^{181, 242, 304-306}.

(2) Durch zweistufige Präparation:

2.1 „in-situ Modifikation“:

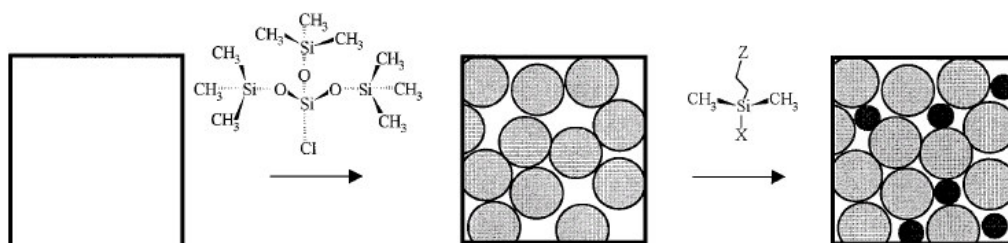
Nach der Adsorption des ersten Silans folgt eine „chemische Reaktion“ auf dieser monozusammengesetzten Beschichtung. Deren terminierende funktionelle Gruppen reagieren teilweise zu einer anderen Art Gruppe^{181, 231, 307}.

2.2 zweistufige Adsorption:

Nach der Adsorption des ersten Silans folgt eine „andere Adsorption des zweiten Silans“. Die erste Adsorption verläuft nur bei einer ausgelegten Reaktionszeit, um freie Stellen zwischen adsorbierten Inseln mit Absicht zu hinterlassen. Prinzipiell müssen die beim ersten Schritt adsorbierten Inseln in eine kondensierte Phase geraten, sonst werden sie während der zweiten Adsorption verdünnt. Im Idealfall adsorbieren die zweiten Silan-Moleküle bei zweiter Adsorption auf solchen freien Stellen (Abbildung 3.29)^{44, 54, 308-310}. Man bezeichnet diesen Prozess mit „Verfüllung“, die zu Precursoren mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften paßt. Erfolgreiche Beispiele hierfür sind OTS/BrUTS oder OTS/DTS gemischte SAMs auf SiO₂⁵⁴.

Eine andere Voraussetzung ist, dass keine übriggebliebenen Moleküle des ersten Silans in der Umgebung der adsorbierten ersten Inseln bestehen dürfen, sonst adsorbieren die Moleküle des zweiten Silans darauf nicht ohne Konkurrenz.

Manchmal wurden die adsorbierten Inseln partiell vom zweiten Precursor bei zweiter Adsorption „ersetzt“³¹¹.

Abbildung 3.29. Schematische Darstellung einer zweistufigen Präparation von SAMs³⁰⁸

3.12.2. Präparation von OTS/MPTMS gemischten SAMs

Auf p-Typ Si(100) präparierten Choi et al.⁴⁴ OTS/MPTMS gemischte SAMs. Sie verglichen die gemeinsame mit der zweistufigen Adsorption:

gemeinsame Adsorption: Die Ausgangslösung wird zeitgleich aus OTS- und MPTMS-Molekülen angesetzt. Neben individueller Selbstaggregation verbinden sich zwei Arten von Molekülen sogar miteinander. Die beiden Reaktionsmechanismen erschweren die Kontrolle über die Zusammensetzung und Morphologie der gemischten SAMs. Dabei ist auch eine dickere Schicht zu beobachten.

zweistufige Adsorption: Man kann die Reaktionsbedingungen aufgrund Morphologie und Bildungskinetik der zusammengesetzten Monoschicht entwerfen. Die Phasentrennung lässt sich besser kontrollieren. Die gestalteten dünneren gemischten SAMs ergaben funktionelle Gruppen der Oberfläche in wirksamer Weise.

3.12.3. Charakterisierung von OTS/MPTMS gemischten SAMs

3.12.3.1. *Phasenunterscheidung*

Falls die Bestandteile der binären gemischten SAMs sich kaum durch Inselmorphologie oder Inselgröße voneinander unterscheiden, könnte diese Aufgabe mittels STM³¹², PFM-AFM³¹³ und LFM^{44, 227} bewältigt werden. Für OTS/MPTMS gemischte SAMs auf SiO₂ sind gleichzeitig zwei funktionelle Gruppen vorhanden, d.h. -CH₃ (aus OTS) und -SH (aus MPTMS). Die unpolare Methylgruppe besitzt kein freies Elektronenpaar, dagegen das Schwefel-Atom der polaren Thiolgruppe. Auf der verwendeten SiO₂-AFM-Spitze besteht ebenfalls ein freies Elektronenpaar. Es herrschen Anziehungskräfte zwischen Spitze und -CH₃, dagegen Abstoßungskräfte zwischen Spitze und freien Elektronenpaaren auf -SH. Im LFM-Bild sind die CH₃-terminierten Adsorbate heller als unbedecktes SiO₂, indessen die SH-terminierten Adsorbate dunkler als unbedecktes SiO₂ sind. Durch den Helligkeitskontrast im LFM-Bild kann man verschiedene Phasen von OTS/MPTMS gemischten SAMs voneinander unterscheiden.

3.12.3.2. Kontaktwinkelmessung

Falls die Bestandteile von gemischten SAMs sich unabhängig verhalten, lässt sich der Kontaktwinkel nach Cassie'schem Gesetz^{314, 315}:

$$\cos \theta_{obs} = q_1 \cos \theta_1 + q_2 \cos \theta_2$$

berechnen, wobei q_1 und q_2 für die molaren Anteile der jeweiligen Monoschicht ($q_1+q_2=1$), θ_1 und θ_2 für deren Kontaktwinkel stehen. Das ist sicherlich nur ein simplifiziertes ideales Modell. Führt man OTS/MPTMS gemischte SAMs als Beispiel an, sind OTS SAMs von unpolaren Methylgruppen, während MPTMS SAMs von polaren Thiolgruppen terminiert werden. Sie wirken sich gegensätzlich aus. In diesem Fall wird dem Cassie'schen Gesetz nicht gehorcht. Trotzdem wurde in einer anderen Untersuchung über OTS/BrUTS (11-Bromundecyltrichlorsilan) gemischten SAMs dieses Gesetz bestätigt⁵⁴.

4. Experimenteller Teil

Viele Parameter wirken auf die Bildung der OTS SAMs auf SiO_2 ein (vgl. Kapitel 3.5). Darüber sind diverse Arbeiten in der Literatur bekannt. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit nur auf gewisse Parameter eingegangen. Reproduzierbare Reaktionsbedingungen für einen Vergleichsmaßstab des Bildungsverhaltens von OTS SAMs mit einer anderen Art von SAMs, den sogenannten MPTMS SAMs, sind notwendig. Dabei werden die zwei zu untersuchenden Faktoren „Reaktionszeit“ und „Alter der Lösung“ in Betracht gezogen. Nach der Herstellung der OTS SAMs in hoher Qualität ist die Auswirkung derselben Parameter auf die Bildung von MPTMS SAMs von Interesse.

Im Gegensatz zu den OTS SAMs wird die Bildungskinetik von MPTMS SAMs auf SiO_2 in der Literatur seltener diskutiert. Hu et al.⁵⁰ verwendeten ebenfalls SiO_2 als Substrat für die Experimente und betrachteten als einzige Variable die MPTMS-Konzentration. Das gesundheitsschädliche Benzol wurde als Lösungsmittel eingesetzt. Dabei spielten sowohl das „Alter der Lösung“ als auch die Reaktionszeit keine Rolle. Weiterhin liegen kaum Informationen über die Oberflächenbedeckung vor. Aus Gesundheitsrücksichten wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente Toluol anstelle von Benzol als Lösungsmittel eingesetzt.

Mittels AFM werden morphologische Informationen erhalten. Weiterhin dienen die vorliegenden Peaks in XPS-Spektren für eine Beurteilung, ob SAMs auf SiO_2 vorhanden sind oder nicht.

Nach erfolgreicher Präparation von reproduzierbaren OTS SAMs bzw. MPTMS SAMs auf SiO_2 ist die Präparation von OTS/MPTMS gemischten SAMs auf dem gleichen Substrat ein weiteres Ziel. Bei diesen Experimenten wird die SiO_2 -Oberfläche gleichzeitig mit den beiden funktionellen Gruppen, $-\text{CH}_3$ (aus OTS) und $-\text{SH}$ (aus MPTMS) terminiert. Die Schwierigkeit liegt in der Entwicklung einer passenden Kombination aus individuellen Reaktionsbedingungen. Für die Präparation gemischter SAMs sind zwei Methoden bekannt: eine gemeinsame und eine zweistufige Adsorption. Beide Methoden wurden von Choi et al.⁴⁴ diskutiert. Sie nahmen an, dass die gemischten SAMs nach zweistufiger Präparation effektiver funktionalisiert vorliegen als nach einer gemeinsamen Adsorption. Jedoch scheint bei dieser Arbeit die OTS-Insel nicht dendritisch zu sein. Der Grund für diesen

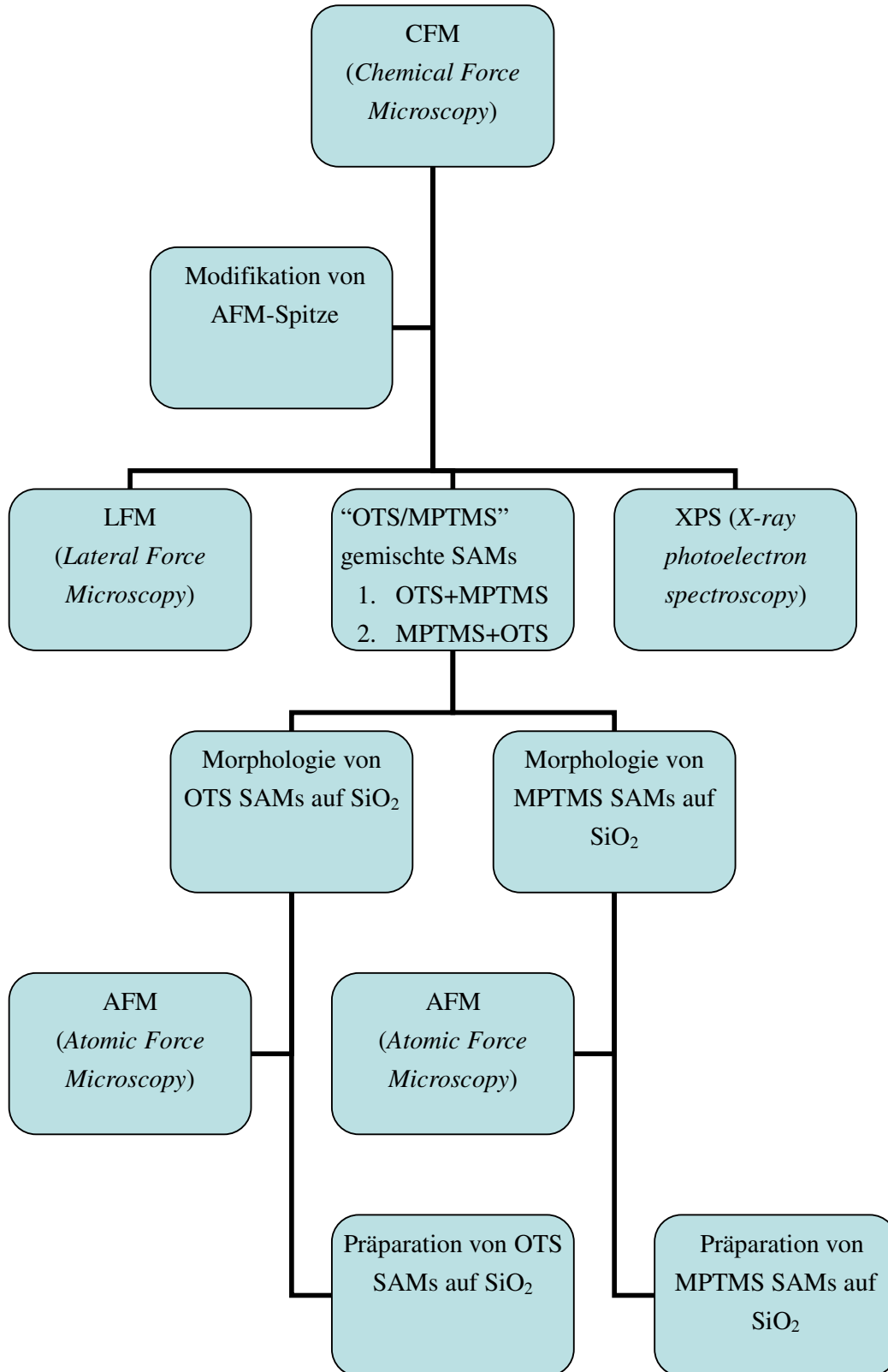


Abbildung 4.1. Schematische Darstellung des experimentellen Vorgehens

morphologischen Unterschied ist nicht geklärt.

Es sind sehr wenige Untersuchungen über die Bildungskinetik von gemischten SAMs bekannt, insbesondere über das Bildungsverhalten im Anfangsstadium der Adsorption. Gelingt keine morphologische Unterscheidung der zwei Phasen in OTS/MPTMS gemischten SAMs (siehe Kapitel 3.9.3.1), könnten Helligkeitskontraste von LFM-Bildern für eine Klärung in Betracht gezogen werden.

Sung et al.¹¹ und Headrick et al.¹⁶⁴ setzen sich in ihren Arbeiten mit der Modifikation der AFM-Spitze auseinander. Nach einer Behandlung der Si₃N₄-Spitze mit HF ist eine direkte Adsorption der OTS SAMs auf der Spitze ohne weitere Oxidation möglich. Auch stellten Wei et al.²⁵⁶ eine komplizierte Methode zur Herstellung von OTS-Monoschichten auf Si₃N₄-Spitzen vor. Das Arbeiten mit einer Si₃N₄-Spitze ist wegen ihrer recht kleinen Größe erschwert. Je komplexer die Modifikation, desto möglicher ist eine Beschädigung der Spitze. Die Spitze selbst ist nicht billig. Angesichts der hohen Kosten entspricht dieses Verfahren nicht den Anforderungen.

Auf einer vergoldeten Si₃N₄-Spitze lassen sich SAMs aus Alkanthiolen präparieren. Das Alkanthiol-Molekül ist nicht so feuchtigkeitsempfindlich im Vergleich zu OTS. Deshalb kann die Adsorption unter Umgebungsbedingungen statt in einer Glovebox durchgeführt werden. Alkanthiol-SAMs können unterschiedliche funktionelle Gruppen wie -CH₃ oder -COOH aufweisen. Wodurch verschiedene Wechselwirkungen zwischen der modifizierten Spitze und den SAMs auf SiO₂ auf Grund verschiedener Kombinationsmöglichkeiten der funktionellen Gruppen gebildet werden. Weiterhin löst die Reibungskraft der obengenannten verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten Helligkeitskontraste in LFM-Bildern aus, was ebenfalls von Interesse ist.

In Abbildung 4.1 wird das Flussdiagramm des experimentellen Aufbaus dieser Arbeit gezeigt.

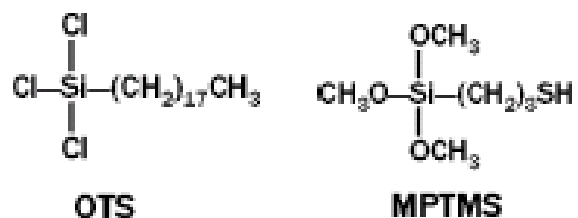
4.1 Verwendete Chemikalien

Allgemein können RSiCl₃ ausgehend von einem Grignard-Reagenz^{52, 316} im Labor synthetisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die für die Experimente verwendeten OTS und MPTMS käuflich erworben.

Zur Präparation der SAMs wurden folgende Chemikalien ohne weitere Reinigung benötigt. Es wurden zwei SAMs aus OTS und MPTMS auf SiO₂ aufgebracht und vermessen. Die Konstitutionsformeln von OTS und MPTMS sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

- (1) UltrapureMilli-Q Wasser: 18.2 MΩcm spezifischer Widerstand; Millipore
- (2) Flußsäure: 49%, Merck, UN1790

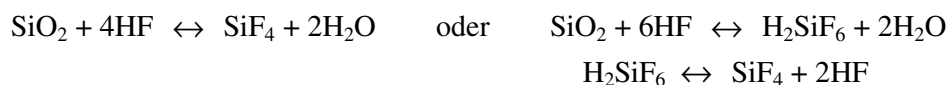
- (3) Wasserstoffperoxid: 31%, Merck; UN 2014
 (4) Ammoniaklösung: 28%, Merck, UN 2672
 (5) Octadecyltrichlorsilan(OTS): 90+%, Aldrich, Artikel-Nr. 10,481-7
 (6) Toluol: >99.95, Merck (Wasser<0.03%) UN 1294
 (7) Toluol (wasserfrei): 99.8%, Artikel-Nr. 24,451-1 (Wasser<0.001%)
 (8) (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan(MPTMS): 95%, Aldrich, Artikel-Nr. 17,561-7
 (9) 2-Propanol:100%, Ashland
 (10) Dequest[®] 2060S (*Methylene Phosphonic Acid*), Monsanto
 (11) 11-Mercaptoundecansäure Aldrich, Artikel-Nr. 450561
 (12) 1-Decanthiol: 96%, Aldrich, Artikel-Nr. D1602

Abbildung 4.2. Konstitutionsformeln von OTS und MPTMS⁴⁴

4.2 Das Substrat und dessen Vorbehandlung

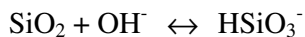
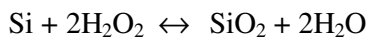
Die Vorbehandlung dient zur Reinigung und Maximierung der Anzahl an oberflächennahen OH-Gruppen des Substrates vor dem Adsorptionsprozess¹⁰¹.

Zunächst wurden einseitig polierte, hoch Bor-dotierte (p-Typ) Si(100)-Wafer (Wacker Siltronic AG; Burghausen, Deutschland) mittels Diamantmesser in 1cm × 1cm kleine Stücke geschnitten. Die Wafer waren 650-700 μm dick und wiesen einen spezifischen Widerstand von 0.005-0.01 Ωcm auf. Es folgte die Ätzung der Waferbruchstücke in einer Flußsäure-Lösung (Verhältnis von HF:H₂O = 1:20) für zehn Sekunden bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Hydrophobie (*dewetting*). Die Entfernung des Oxids wird in folgender Reaktionsgleichung deutlich:



Anschließend wurden die geätzten Waferbruchstücke in einer SC1(*Standard Cleaning 1*)-Lösung bei 70 °C für zehn Minuten eingetaucht. Die SC1-Lösung besteht aus NH₄OH, H₂O₂ und H₂O im Verhältnis 4:1:20. In dieser Lösung ist auch eine

geringe Menge an dem Komplexbildner Dequest[®] 2060S zur Entfernung der übriggebliebenen oberflächlichen Metallionen enthalten. Diese Lösung wird regelmäßig neu angesetzt.



Aus der Literatur ist eine schnelle Bildung des SiO₂-Oxids bekannt (ca. 0.02 nm/s). Bei 0.6 nm Dicke kommt das Wachstum der Oxidschicht zum Stillstand³¹⁷.

Auf der hydrophilen SiO₂-Oberfläche liegt ein Wasserfilm vor. Bei Raumtemperatur ist laut Literatur die SiO₂-Oberfläche mit durchschnittlich 5×10^{14} OH-Gruppen pro cm² bedeckt^{52, 101}. Die von SiO₂ bedeckten Si(100)-Bruchstücke wurden in 2-Propanol und Millipore-Wasser im Ultraschallbad für jeweils 10 Minuten gereinigt, mit Stickstoff abgeblasen und anschließend zur Präparation von Alkylsiloxan-SAMs in die Glovebox gestellt.

4.3 Präparation und Nachbehandlung der SAMs aus Organosilanen

Die zwei verwendeten Ausgangsmaterialien OTS und MPTMS zählen zu den Alkylsilanen und sind recht empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Zur Vermeidung der Aggregatbildung wurden alle Präparationen in einer Edelstahl-Glovebox unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt.

Mittels einer Eppendorf[®] Pipette wurde das Silan in das Lösungsmittel (Toluol) hinzugefügt. Es ist bereits bekannt, dass das Toluol die oberflächlich adsorbierten Wasser-Moleküle aus SiO₂ extrahieren kann. Zur Erhaltung des Oberflächenzustandes des Substrats wurde jede Ausgangslösung mit einer konstanten Menge an Toluol versetzt. Das Rühren der Ausgangslösung während der Reaktion ist nicht notwendig.

OTS SAMs

Die Konzentration der eingesetzten OTS/Toluol-Ausgangslösung betrug 5 mM. Diese Lösung wurde entweder kurz vor Beginn der Experimente (ohne Reifungsdauer) oder 5, 10 bzw. 15 Minuten vor der Adsorption angesetzt. Die Reaktionszeit betrug 5 bis 180 s. Nach der Präparation erfolgte die Reinigung der Probe für jeweils 10 Minuten mit 2-Propanol und Millipore-Wasser im Ultraschallbad. Auf diese Weise wurden die restlichen physisorbierten organischen Substanzen auf der Probe entfernt. Anschließend wurde die Probe mit Stickstoff abgeblasen und mittels AFM charakterisiert.

MPTMS SAMs

In der Arbeit von Hu et al.⁵⁰ wird die optimale Konzentration der MPTMS/Toluol-Ausgangslösung für 5 mM angegeben. Jedoch wird nicht auf die Aufbewahrungsdauer der Lösung eingegangen.

In den hier beschriebenen Experimenten variiert die Aufbewahrungsdauer der Ausgangslösung zwischen 5 und 15 min. Die Nachbehandlung der Probe erfolgt nach dem selben Schema wie die Nachbehandlung der OTS SAMs.

OTS/MPTMS gemischte SAMs

Die Präparation von OTS/MPTMS gemischten SAMs erfolgte über eine zweistufige Adsorption. Eine Koadsorption ist auf Grund kinetischer Probleme (siehe Kapitel 5.5.1) ausgeschlossen. Im Folgenden wird die Aufbringung der „OTS+MPTMS SAMs“ oder „MPTMS+OTS SAMs“ für die Adsorptionsreihe diskutiert.

OTS+MPTMS gemischte SAMs

Zur Herstellung der OTS+MPTMS gemischten SAMs wurde eine in zwei Schritten ablaufende Adsorption gewählt. Die mit SC1 behandelten Waferbruchstücke wurden zunächst in einer 5 mM OTS/Toluol-Ausgangslösung („Alter“ = 10 min) für 30 s eingetaucht, mit 2-Propanol kurz abgespült und anschließend in einer 5 mM MPTMS/Toluol-Ausgangslösung („Alter“ = 10 min) für 10 bzw. 20 min gelegt. Nach der zweiten Adsorption wurde die Probe mit 2-Propanol abgespült und aus der Glovebox entfernt. Danach erfolgte die Reinigung der Probe im Ultraschallbad und anschließendes Abblasen im Stickstoffstrom. Die aus dieser Versuchsreihe erhaltene Probe wird im Rahmen dieser Arbeit als OTS+MPTMS SAMs bezeichnet.

MPTMS+OTS gemischte SAMs

Die Präparation von MPTMS+OTS gemischten SAMs verläuft nach dem selben Schema wie die Präparation der OTS+MPTMS gemischten SAMs, jedoch in umgekehrter Adsorptionsreihe. Diese Probe wird MPTMS+OTS SAMs genannt .

4.4 Charakterisierung der Proben mittels AFM

Alle AFM-Abbildungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Rasterkraftmikroskop Dimension 3100TM (*Digital Instruments, Santa Barbara*) und einem Nanoscope IIIa Controller im Tapping- oder Kontaktmodus aufgenommen. Das Gerät wurde mit der Software Nanoscope[®] III; Version 5.12r3© 2001 (*Digital Instruments*) gesteuert.

Zur Tappingmodus-Messung an Luft wurde eine Si₃N₄-Spitze mit einer

angespitzten Pyramide (LOT 2B0 504) verwendet. Die Kraftkonstante und die Resonanzfrequenz betragen 34-85 N/m bzw. 279-377 kHz. Um repräsentative statistische Daten für jede Probe zu erhalten, wurden alle Analysen auf sechs verschiedenen Stellen durchgeführt. Die Rasterfrequenz (*scan rate*) hat je nach der Scanfläche den Wert 0.5-1 Hz.

Die RMS-Rauigkeit hängt ab von der Größe des gerasterten Feldes („Scangröße“). Ein sinnvoller Vergleich basiert auf derselben Scangröße^{116, 318}. Zur Berechnung der Oberflächenbedeckung wurde zunächst ein Grenzwert der Höhe gewählt. Die Durchschnittsdicke der adsorbierten Inseln dient als dieser Grenzwert. Alle Adsorbate, deren Höhe über diesem Grenzwert lag, wurden mit einer Funktion namens „*bearing analysis mode*“⁵⁴ in der Bildsoftware berechnet.

LFM

Bei Kontaktmodus-Messung an Luft wurde eine Spitze (NPG-20 Veeco, Nanoprobe) mit Kraftkonstante von 0.12 N/m und Resonanzfrequenz von 20-26 kHz verwendet. Der Cantilever besaß eine Beschichtung von 60nm Au. Auf einmal lassen sich die Topographie sowie die Reibungskraft von SAMs vermessen.

4.5 Bestimmung der Dicke

Mittels AFM

Mit einer Funktion namens „*section analysis*“ erhält man ein Profil entlang der untersuchten Linie. Im idealen Fall liegt eine gleichmäßige Monoschicht vor. Ein typisches Beispiel dafür zeigt Abbildung 5.2. Der vertikale Unterschied zwischen zwei roten Pfeilen stellt die Dicke der entsprechenden Struktur dar. Auf dem AFM-Bild wurden fünf Höhenprofile zufällig gewählt. Deren Durchschnittswert wird als AFM-Dicke bezeichnet.

Mittels Ellipsometrie

Die Dicke lässt sich auch durch Ellipsometrie bestimmen. Ein He-Ne-Laser ($\lambda=632.8\text{nm}$) mit einem Einfallswinkel von 68° dient als Lichtquelle. Dazu sind der „Brechungsindex (*refractive index*, n)“ und der „Absorptionskoeffizient (k)“ erforderlich. Die erzeugten SAMs selbst zählen als organischer Film. In Tabelle 4.1 sind die betreffenden Werte des Brechungsindex und der Absorptionskoeffizienten aufgelistet.

Schicht	Brechungsindex (n)	Absorptionskoeffizient (k)
Alkylsiloxan-SAMs	1.44 - 1.5 ^{116, 120, 319}	0 ¹²⁰
SiO ₂	1.45 - 1.465 ^{116, 120, 164}	0 ¹²⁰
Si	3.83 - 3.865 ^{116, 120, 164}	0.02 ¹²⁰

Tabelle 4.1. Betreffende Werte des Brechungsindex und der Absorptionskoeffizienten aus der Literatur.

4.6 Charakterisierung der Proben mit Hilfe von XPS

Die XPS-Messung wurde mittels VG ESCALAB MK II Spektrometer an der TU-Darmstadt durchgeführt (Dipl.-Ing. Eric Mankel, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Jägermann). Ein Übersichtsspektrum (187 eV *pass energy*) sowie ein hochauflösendes Spektrum (11.75 eV *pass energy*) der C 1s, O 1s, und Si 2p-Peaks wurden für jede Probe aufgenommen. Wenn die Anwesenheit der Thiolgruppen von Interesse war, wurde der Bereich des S 2p-Peaks ebenfalls vermessen. Zur Anregung der Photoemission wurde monochromatische Al K α -Strahlung (1486.6eV) verwendet. Der in dieser Apparatur erreichte Arbeitsdruck liegt im Bereich von 10⁻⁸-10⁻⁹ Torr. Im Regelfall betrug der Winkel zwischen der Normale der Probenebene und dem Eintrittsspalt des Analysators, der auch als take-off-Winkel bezeichnet wird, 45°.

4.7 Modifikation der AFM-Spitze

CH₃-terminierte Spitze

Die vergoldete Si₃N₄-Spitze wurde in 1 mM 1-Decanthiol/Ethanol Ausgangslösung bei Raumtemperatur 24 Stunden lang eingetaucht. Die Spitze ist ziemlich winzig. Während des gesamten Prozesses verlangt die Behandlung größte Vorsicht. Vor der Verwendung wurde eine solche CH₃-terminierte Spitze mit Stickstoff abgeblasen.

COOH-terminierte Spitze

Die vergoldete Si₃N₄-Spitze wurde in 1 mM 11-Mercaptoundecansäure/Ethanol Ausgangslösung bei Raumtemperatur 24 Stunden lang eingelegt. Die Nachbehandlung einer solchen COOH-terminierten Spitze erfolgte wie bei der CH₃-terminierten Spitze.

5. Ergebnis und Diskussion

5.1 Charakterisierung von OTS SAMs

5.1.1 Mit AFM

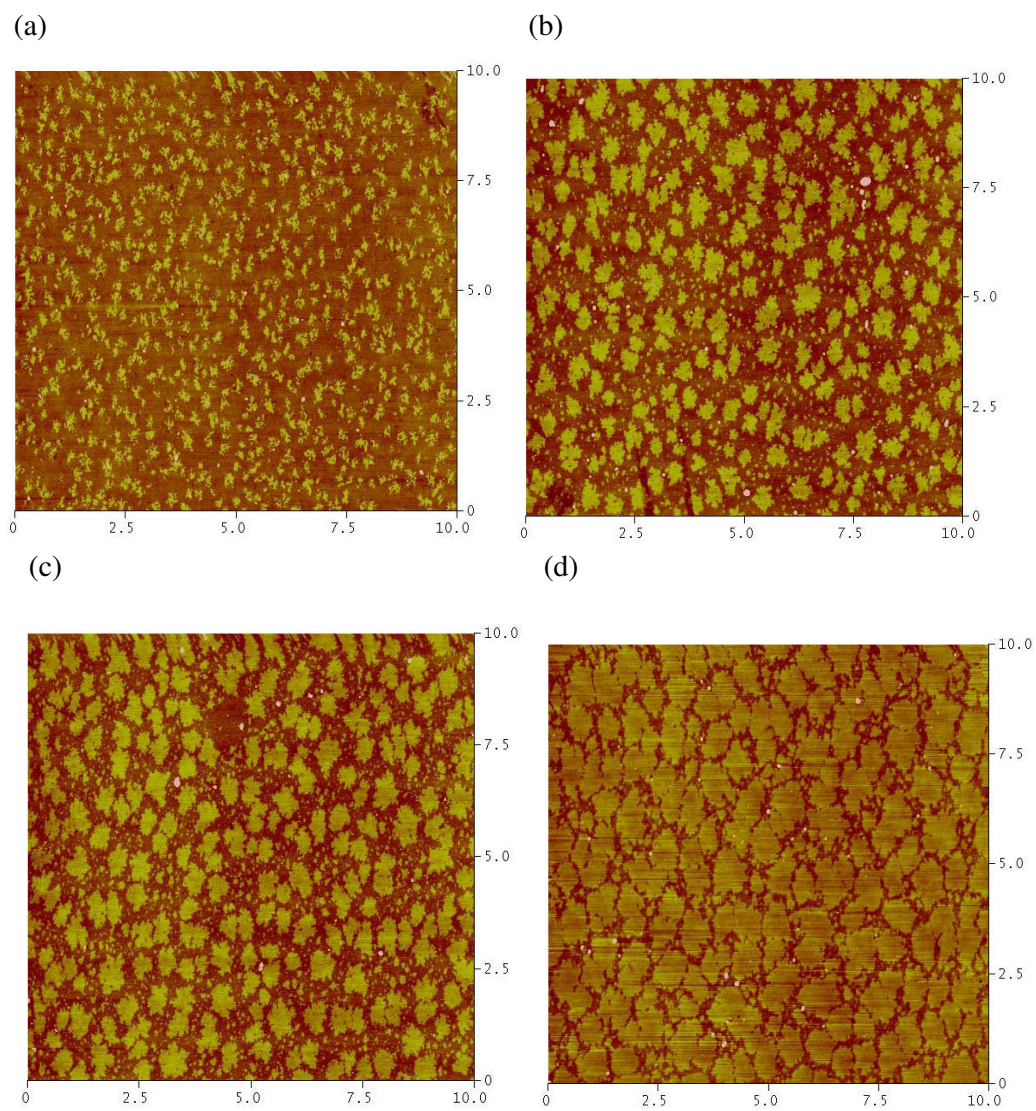


Abbildung 5.1. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von (a)30s (b)40s (c)50s (d)60s, $c(\text{OTS})=5\text{mM}$, Das Alter der Lösung = 10min. Die Höhenskala ist gleich wie Abbildung 5.7

Die Abbildungen 5.1(a)-(d) zeigen eine typische Serie von ex situ AFM-Bilder der OTS SAMs auf SiO₂. Die 5 mM OTS/Toluol Ausgangslösung wurde vor der Adsorption 10 minutenlang aufbewahrt und die Reaktionszeit betrug 30, 40, 50 sowie 60 s. Die hellen Inseln sind auf OTS-SAMs zurück zu führen, der dunkle Hintergrund stammt von der unbedeckten SiO₂-Schicht. Die RMS-Rauigkeit lag zwischen 0.45 und 0.94 nm, höher als die von Wang et al.¹⁵⁰ unter trockener Bedingung. Dieser Unterschied erklärt sich aus der Anwesenheit der „weißen“ heterogenen polymerisierten Bälle in Abbildung 5.1. Mit zunehmender Adsorptionszeit nahm die Zahl der OTS-Inseln von circa $6.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ (Abbildung 5.1a) auf 2.9×10^8 (Abbildung 5.1 d) ab. Dagegen erhöhte sich die durchschnittliche Inselgröße. Die adsorbierten Inseln entwickelten sich und näherten sich gegenseitig. Währenddessen blieben ihre Grenzen noch erkennbar. Balgar et al.¹⁸⁵ zeigten, dass dieser Bildungsmechanismus dem „Oswald-Reifungsprozess“ entspricht. Dabei kommt es zu einem Austausch der aggregierten Spezies zwischen benachbarten adsorbierten Inseln.

Nach 60 sekundenlanger Adsorption (Abbildung 5.1d) vergrößerte sich die Oberflächenbedeckung auf ungefähr 75%. Die Durchschnittsdicke betrug circa 1.6 nm und ist somit kleiner als der theoretische Wert für adsorbierte OTS-Moleküle mit „*all-trans*“ Konfiguration (2.62 nm)⁵². Man kann davon ausgehen, dass sich die Alkylketten der adsorbierten OTS-Moleküle zu der SiO₂-Oberfläche neigen. Einige Autoren⁵⁴ definieren die Schichtdicke als den Höhenunterschied zwischen einer Insel und ihrer Umgebung. Dabei wird berücksichtigt, dass die Umgebung der Inseln nicht nacktes SiO₂, sondern eine „*liquid expanded* (LE)“ Phase aus sehr schräg liegenden Molekülen sein könnte^{62, 320}. Mithilfe der Ellipsometrie wurde eine Durchschnittsdicke von circa 1.8 nm ermittelt.

Neben den homogenen OTS-Inseln entstanden auch einige heterogene polymerisierte Bälle auf SiO₂. Dieses Phänomen ist auf Spuren von Wasser zurück zu führen. Diese können aus dem Reaktionsbehälter oder aus dem Lösungsmittel stammen¹⁶¹. Außerdem kann auch ein dünner Wasserfilm auf der SiO₂-Oberfläche adsorbieren. Diese heterogenen Polymere erhöhen die RMS-Rauigkeit und reduzieren die Qualität der OTS SAMs. Kumar et al.⁵⁴ glauben allerdings, dass diese Partikeln keine Auswirkung auf den Bildungsmechanismus der Monoschicht haben.

Im Rahmen dieser Arbeit beträgt der Wassergehalt der Ausgangslösung ca. 14 mM. Dieser Wert ist höher als jener von Balgar et al.¹⁸⁵ (niedriger als 1mM). Durch einen Vergleich der Oberflächenbedeckung bei gleichen Reaktionszeiten und OTS-Konzentrationen, kann man ausgehen, dass eine „nasse“ Ausgangslösung die Adsorption beschleunigt. Diese Erscheinung ist auf eine steigende Si-OH Konzentration in der Ausgangslösung zurück zu führen. Diese Verdichtung ist sowohl

durch eine Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration als auch durch die zunehmende Hydrolyse begründet.

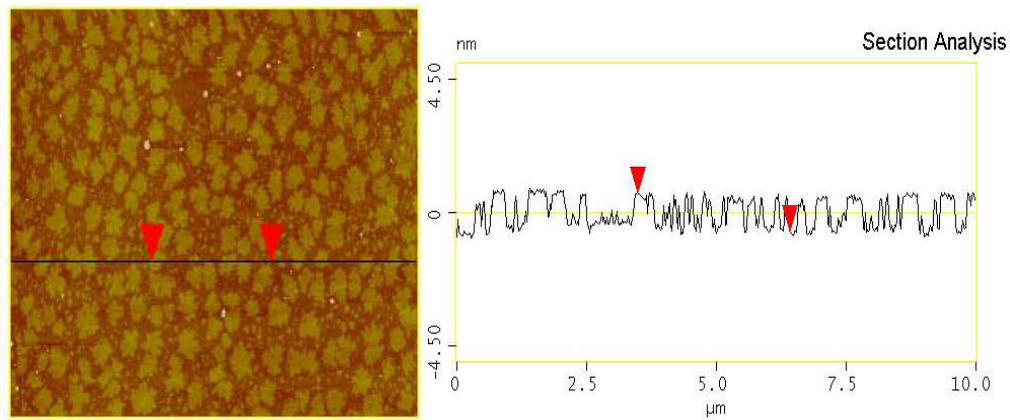


Abbildung 5.2. Ein repräsentativer Querschnitt durch Abbildung 5.1(c). Das rechte Linienprofil gehört zur schwarzen Linie im linken Bild. Der vertikale Abstand zwischen zwei roten Pfeilen beträgt 1.32nm.

Abbildung 5.3 zeigt eine dreidimensionale Ansicht der Abbildung 5.1(c). Die „gelben“ OTS-Inseln scheinen gleichmäßig verteilt. Doch die „weißen“ polymerisierten Bälle verschlechtern deren Homogenität.

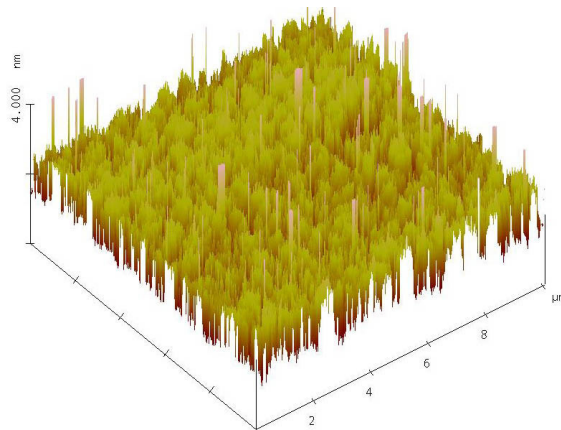


Abbildung 5.3. 3D-Ansicht der Abbildung 5.1(C), in der die höheren „weißen“ polymerisierten Bälle deutlich sichtbar werden.

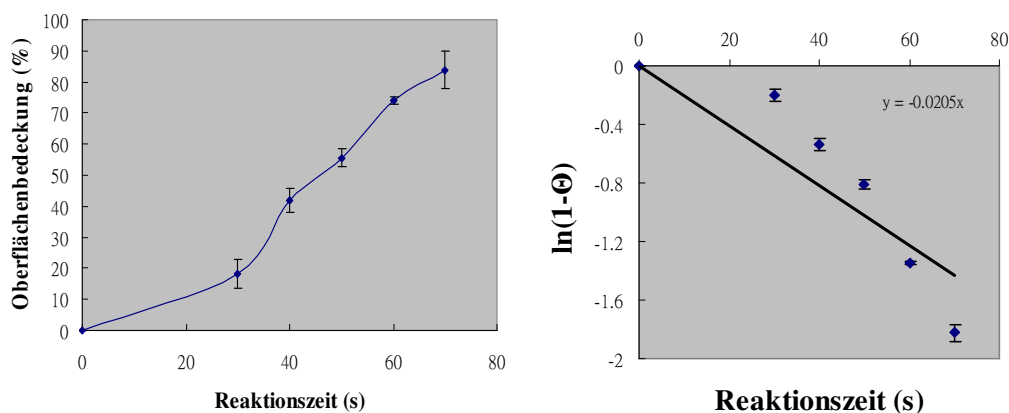


Abbildung 5.4. (links) Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckung Θ und Reaktionszeit für die Bildungssequenz in Abbildung 5.1 (rechts) Entsprechende Korrelation zwischen $\ln(1-\Theta)$ und Reaktionszeit

Abbildung 5.4-links zeigt den Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckung Θ und Reaktionszeit für die Bildungssequenz in Abbildung 5.1. Das Ergebnis bei einer Reaktionszeit von 15 s (Abbildung 5.2a) wird wegen des unterschiedlichen Maßstabes nicht aufgeführt. In einem Zeitraum von 30 bis 60 s ist eine nahezu lineare Entwicklung zu erkennen. Das entspricht der Beobachtung von Balgar et al.¹⁸⁵, in der es eine lineare Beziehung zwischen Θ und t am Anfang der Inselentwicklung gibt. Nach dieser linearen Periode wird die Entwicklung in eine Sättigung übergehen (vgl. Kapitel 3.6.2). Erfahrungsgemäß ist ein AFM-Bild mit hoher Oberflächenbedeckung wegen des geringen Kontrastes zwischen SAMs und SiO_2 schwer aufzunehmen. Ob die Bildung der OTS SAMs nach 70 s gesättigt ist, oder die Oberflächenbedeckung weiter bis 100% steigt, hat sich noch nicht geklärt.

Aufgrund der Kinetik erster Ordnung verhält sich ein Langmuir Adsorptionsprozess nach $\Theta = 1 - e^{-kt}$ (vgl. Kapitel 3.6.2). Wenn der Mechanismus dazu paßt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln(1-\Theta)$ und t . Doch bei uns tritt dieser Zusammenhang nicht auf (Abbildung 5.4-rechts).

Abbildung 5.5(a) und (b) zeigen in vergrößertem Maßstab das Anfangsstadium der Adsorption von OTS SAMs auf SiO_2 . Nach 15 s (Abbildung 5.5a) begannen kleine OTS-Inseln und große polymerisierte Bälle vereinzelt zu erscheinen. Während der Reifungsdauer der OTS/Toluol Ausgangslösung haben die hydrolysierten OTS-Moleküle hinreichend Zeit, miteinander zu reagieren und zwar Dimere, Trimere oder auch aggregierte Polymere zu erzeugen. Das Maß der aggregierten Spezies hängt vom Hydrolyse- sowie Aggregationsausmaß ab. Nachdem SiO_2 in gereifte Ausgangslösung eingetaucht wurde, hatten die hydrolysierten OTS-Moleküle auch die

Wahl zur SiO₂-Oberfläche zu diffundieren und sich mit deren oberflächennahen OH-Gruppen zu verbinden. Auf SiO₂ waren OTS-Adsorbate mit unterschiedlicher Größe gleichzeitig vorhanden.

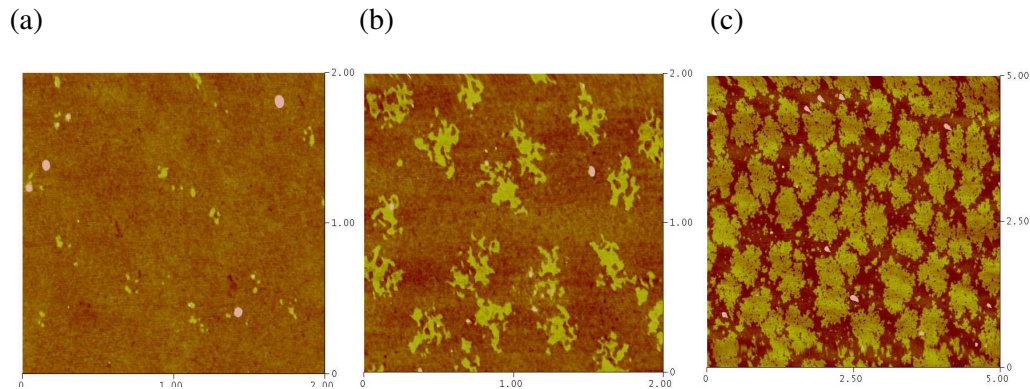


Abbildung 5.5. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild von partiellen OTS SAMs auf SiO₂ nach einer Reaktionszeit von (a) 15s (2×2μm²) (b) 30s (2×2μm²) (c) 50s (5×5μm²), c(OTS)= 5mM, Das Alter der Lösung = 10min. Beachten: (c) hat unterschiedliche Scangröße.

Wurde die Reaktionszeit auf 30s (Abbildung 5.5b) verlängert, traten einige geordnete OTS-Inselgruppen auf. Sie bestanden nicht nur aus neu adsorbierten kleinen Inseln, sondern auch großen „Hauptinseln“. Oftmals gab es sogar Löcher, die von anderen adsorbierten OTS-Inseln in jeder Richtung innerhalb der Hauptinsel umgeben waren. Ein möglicher Grund für deren Existenz ist, dass durch die Hydrolyse jedes OTS-Molekül in der Ausgangslösung eine bis drei Si-OH Gruppen besitzt, je nach dem Hydrolyseausmaß innerhalb der Reifungsdauer. Zur Adsorption verbraucht ein hydrolysiertes OTS-Molekül nur eine Si-OH Gruppe um eine Si-O-Si Bindung mit einer oberflächennahen Si-OH-Gruppe von SiO₂ einzugehen. Mittlerweile reagieren andere eventuell durch Hydrolyse gebildete Si-OH Gruppen im identischen OTS-Molekül nicht mit der SiO₂-Oberfläche⁵². Infolgedessen, je nach Hydrolyse- und Aggregationsausmaß besitzt ein adsorbiertes OTS-Molekül noch eine oder zwei freie Si-OH Gruppen. Befinden sich zwei adsorbierte OTS-Moleküle nah genug aneinander, neigen ihre freien „seitlichen“ Si-OH Gruppen dazu, mit der benachbarten OTS-Insel durch Si-O-Si Bindungen zu vernetzen. Falls die adsorbierten OTS-Inseln keine „Vernetzungspartner“ in der Nachbarschaft der SiO₂-Oberfläche fanden, könnte der ursprüngliche dünne Wasserfilm auf SiO₂ als eine Flüssigkeitsunterstützung (*fluid support*) dienen. Dadurch können die adsorbierten Inseln im Sinne einer Brown'schen Bewegung lateral gleiten^{63, 108}. Als Folge davon erscheint eine seitliche Ausweitung

der adsorbierten OTS-Moleküle auf SiO₂. Solange die „erweiterte“ OTS-Hauptinsel übrige freie laterale Si-OH Gruppen aufweist, kann eine nachfolgende Vernetzung auf SiO₂ weiter ablaufen.

Bei einer weiteren Verlängerung der Reaktionszeit auf 50s (Abbildung 5.5c, bemerke den verschiedenen Maßstab) erfolgte eine weitere Vernetzung. Die Inseln wuchsen und führten zu einer zweidimensionalen Si-O-Si-Vernetzung bei der z.T. noch Löcher auftraten. In Abbildung 5.5c sind zwei charakteristische Arten von Inseln mit verschiedener Größe zu erkennen. Im Großen und Ganzen waren große verzweigte primäre Inseln (auch Dendriten genannt) von kleineren, neu adsorbierten sekundären Rundinseln umgeben. Ähnliche Ergebnisse sind von anderen Arbeitsgruppen berichtet worden^{157, 170, 185}. Zur Erläuterung des Bildungsmechanismus der Dendriten wurde ein Modell von zweidimensionaler „diffusion limited aggregation (DLA)“ vorgeschlagen¹⁸⁷. Schwartz et al.¹⁸ untersuchten OTS SAMs auf Glimmer mit „Monte-Carlo-Simulation“. Dadurch wurde die echte AFM-Morphologie, in der die verzweigte und porige Struktur auftritt, gewissermaßen gut simuliert (Abbildung 5.6).

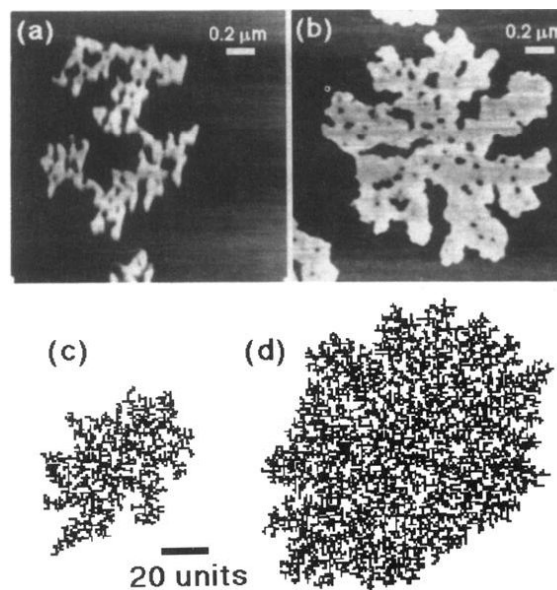


Abbildung 5.6. (a),(b) AFM-Bilder von OTS SAMs auf Glimmer bei kurzer (a, 3.1s) und langer (b, 6.1s) Adsorptionszeit. (c),(d) entsprechende simulierte Morphologie der OTS-Insel bei weniger (c) und mehr (d) Schritten¹⁸.

Der vorhergehende Bildungsmechanismus kann auch durch XPS-Messung bekräftigt werden^{52, 70, 196}. Bei uns trat ein ähnliches Ergebnis auf (vgl. Kapitel 5.4.2).

5.1.2 Einfluß des Alters der Lösung

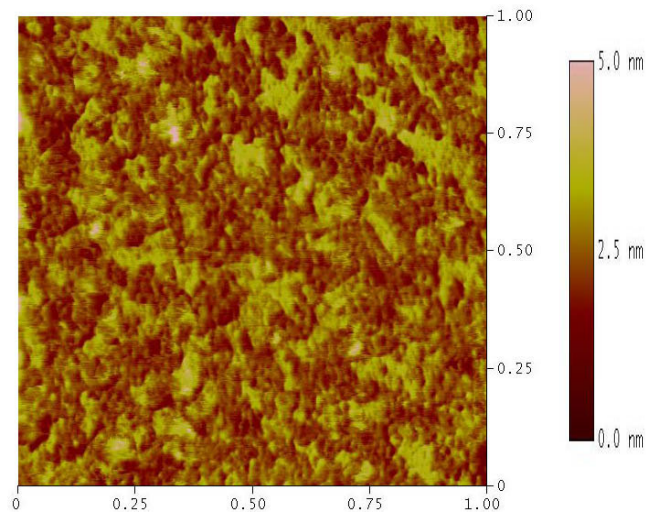


Abbildung 5.7. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 80s ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) $c(\text{OTS}) = 5\text{mM}$, Das Alter der Lösung = 0 min

Abbildung 5.7 zeigt eine ex situ AFM-Aufnahme von OTS SAMs auf SiO_2 . Die 5 mM OTS/Toluol Ausgangslösung wurde frisch angesetzt (ohne Reifung) und die Reaktionszeit betrug 80 s. Die Begrenzung der Inseln ist nicht so deutlich zu erkennen wie bei der Bildungsserie bei längerer Reifungsdauer (Abbildung 5.1). Die Oberflächenbedeckung betrug 42%, so dass eine langsamere Adsorption mit abnehmender Reifungsdauer beobachtet wurde.

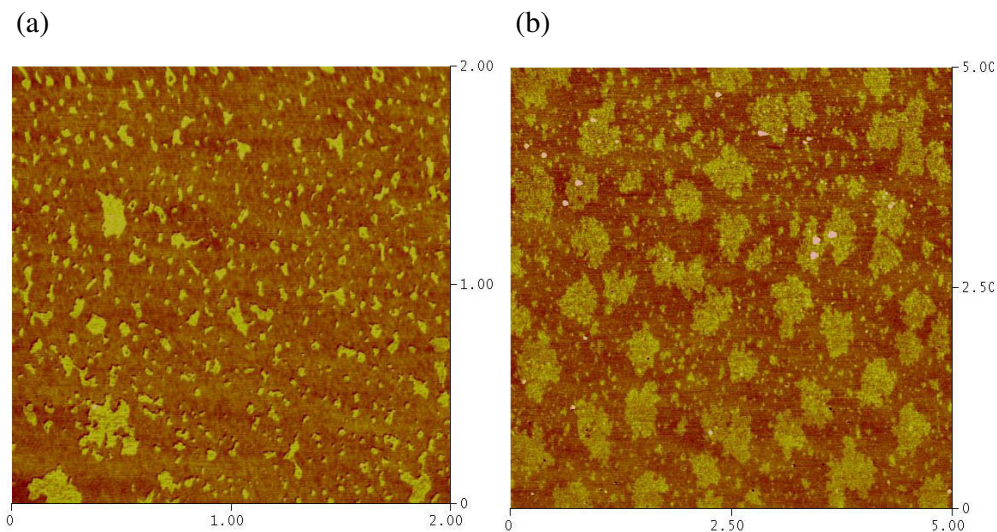


Abbildung 5.8. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von (a) 30s ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) (b) 50s ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), $c(\text{OTS}) = 5\text{mM}$, Das Alter der Lösung = 5 min

Abbildung 5.8(a) und (b) zeigen eine typische Serie von ex situ AFM-Bilder von OTS SAMs auf SiO₂ (achten auf den verschiedenen Maßstab). Die 5 mM OTS/Toluol Ausgangslösung wurde vor der Adsorption 5 minutenlang aufbewahrt. Wird SiO₂ 30 Sekunden lang eingetaucht (Abbildung 5.8a), sind darauf Inseln mit unterschiedlicher Größe nebeneinander vorhanden, davon auch Dendrite. Die Verteilung scheint nicht so gleichmäßig. Die Inseln hatten eine Durchschnittsdicke von circa 1.58 nm und die Oberflächenbedeckung betrug 18.9%.

Wurde die Reaktionszeit auf 50s verlängert (Abbildung 5.8b), traten große Dendriten und kleine runde Inseln auf SiO₂ auf. Die Morphologie ähnelt jener der Probe bei denselben Reaktionsbedingungen mit Ausnahme der Reifungsdauer (Abbildung 5.5c). Die Unterschiede liegen in der niedrigeren Oberflächenbedeckung (46.5%) und den kleineren Dendriten mit längerem Abstand dazwischen. Diese Phänomene samt der zunehmenden Anzahl der kleinen Inseln deuteten darauf hin, dass eine „alte“ Ausgangslösung die Entstehung und Adsorption der großen, prägeordneten Substanzen bevorzugt⁸⁹. Im Fall einer „jüngeren“ Ausgangslösung haben OTS-Moleküle weniger Gelegenheit, in der Ausgangslösung im voraus ausreichend zu hydrolysieren und zu aggregieren. Sie adsorbieren direkt auf SiO₂ und haben vermehrt kleine Inseln zur Folge.

Abbildung 5.9(a)-(c) zeigen eine Serie von ex situ AFM-Bildern von OTS SAMs auf SiO₂. Die Reifungsdauer der 5 mM OTS/Toluol Ausgangslösung wurde auf 15 Minuten verlängert und die Reaktionszeit betrug 30, 40, 50 s.

Im Gegensatz zur Präparation bei kürzerem Alter der Lösung (Abbildung 5.1 und 5.8) sehen die großen Inseln in dieser Serie nicht so dendritisch aus. Ihre Größe nahm offensichtlich zu. Obgleich nach wie vor zwei Arten von Inseln nebeneinander bestehen, reduzierte sich die Anzahl der großen Inseln. Ihre Begrenzung scheint nicht so eindeutig gegenüber jener in Abbildung 5.5c oder Abbildung 5.8b. An ihrem Rand bestehen jede Menge kleine runde Inseln. Die Dicke beträgt 1.67 nm im Durchschnitt.

Vallant et al.⁸⁹ zeigten, dass sich das Alter der Lösung ähnlich wie der Wassergehalt auf die Bildung von OTS SAMs auswirkt. Die Oberflächenbedeckung in Abbildung 5.8b und Abbildung 5.9c hatte jeweils den Wert 32% und 46%, niedriger als die von Abbildung 5.5c (53%). Diese Messwerte standen mit der Beobachtung von Leitner et al.¹³⁷ im Einklang, in der das Maximum bei einem Lösungsalter von 10 min aufgetreten ist.

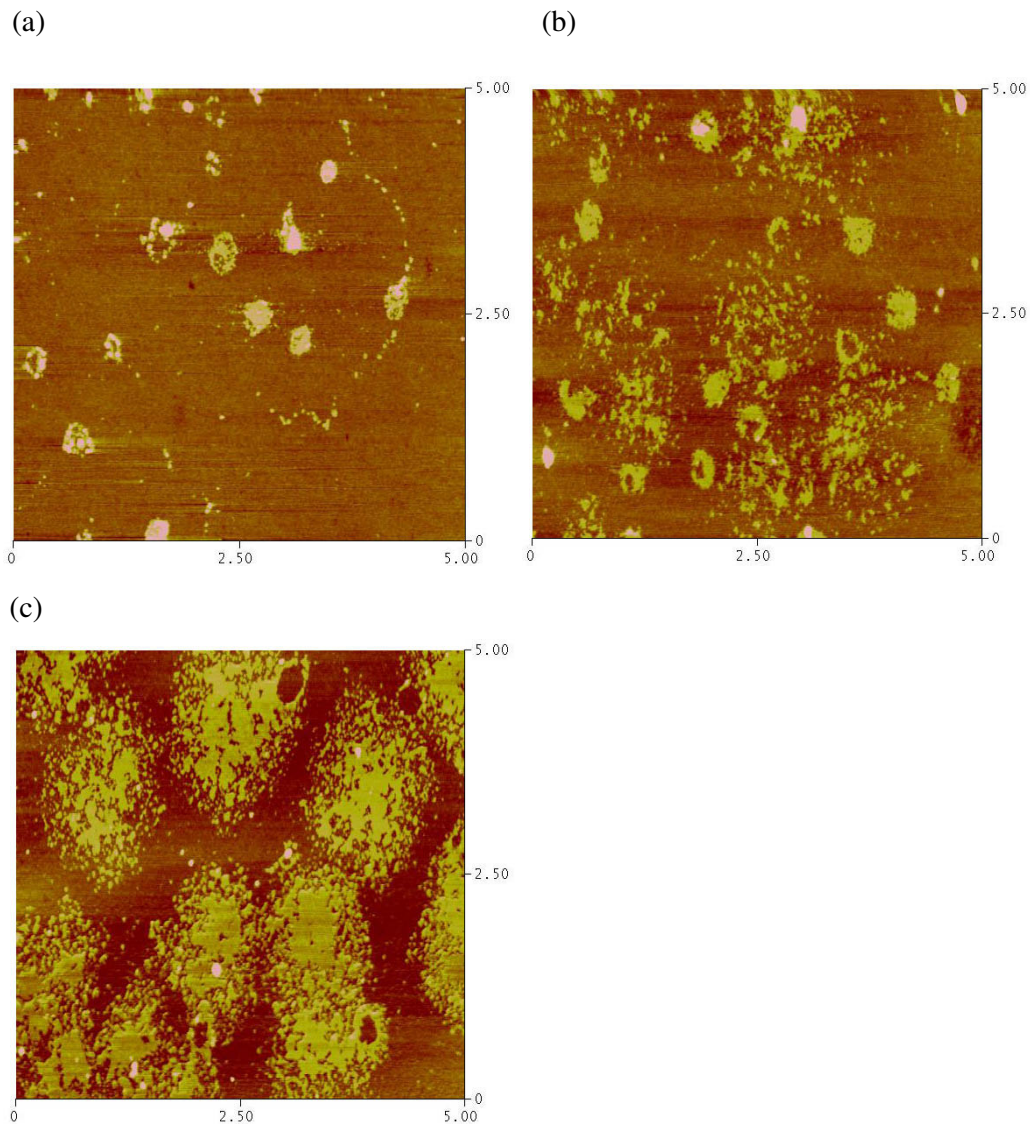


Abbildung 5.9. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von (a)30s ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) (b)40s($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) (c)50s($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), c(OTS)=5mM, Das Alter der Lösung = 15min

5.2 Charakterisierung von MPTMS SAMs

5.2.1 Mit AFM

Abbildung 5.10(a)-(c) zeigen eine typische Serie von ex situ AFM-Bildern der MPTMS SAMs auf SiO_2 . Die 5 mM MPTMS/Toluol Ausgangslösung wurde 10 minutenlang gereift und die Reaktionszeit betrug jeweils 10, 20, und 30 min.

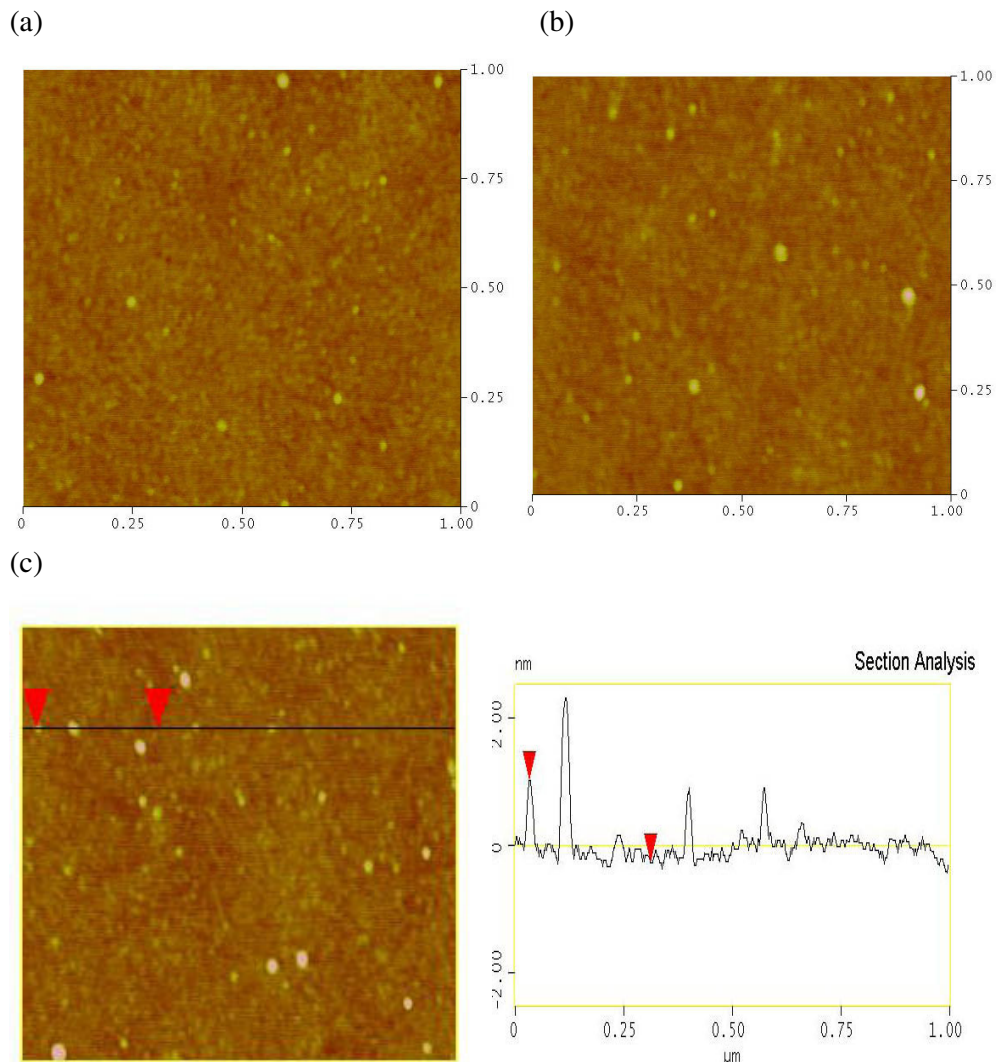


Abbildung 5.10. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) von partiellen MPTMS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von (a) 10min (b) 20min (c) 30min, $c(\text{MPTMS})=5\text{mM}$, Das Alter der Lösung = 10min. Für (c) wird ein Linienprofil rechterseits gezeigt.

Im Gegensatz zur Bildung von OTS SAMs, reduzierte sich nicht die Quantität der adsorbierten MPTMS-Inseln mit zunehmender Reaktionszeit. Außerdem nahm deren Durchschnittsgröße nicht so offensichtlich wie OTS SAMs zu (vgl. Abbildung 5.1). Mit Ausnahme von ein paar MPTMS-Domänen, die später mit Abbildung 5.12 diskutiert werden, traten gewöhnlich nur Rundinseln auf SiO_2 auf. Im Rahmen dieser Arbeit sind überhaupt keine MPTMS-Dendriten wie charakteristische große OTS-Inseln zu erkennen.

Eine ähnliche Morphologie wurde von Hu et al.⁵⁰ and Choi et al.⁴⁴ berichtet. Ähnlich behandelte Proben führten zu Schichten mit einer RMS-Rauigkeit von 0.13 bis 0.26 nm, doch deren Oberflächenbedeckung war recht gering im Vergleich zu

OTS SAMs. Aus dem Linienprofil in Abbildung 5.10(c) waren kleine (etwa 1 nm dick) und größere Inseln (über 2 nm dick) nebeneinander vorhanden. Zuzufolge früherer Untersuchungen betrug die AFM-Dicke von MPTMS SAMs knapp 0.7 nm^{50, 51, 122}. Hu et al.⁵⁰ betrachteten diesen Wert als einen Beurteilungsmaßstab für Monoschicht und Polymere. Wird dieser Maßstab hier angewendet, stand die letztere für ungeordnete MPTMS-Polymere, die erstere für eine MPTMS-Monoschicht. Unabhängig von der Reaktionszeit wurden die Proben in dieser Wachstumssequenz immer von einer Mischung der Monoschichten und Polymere bedeckt.

In Abbildung 5.11 sind schematisch vielfältige adsorbierte MPTMS-Moleküle auf SiO₂ dargestellt³²¹. Eine „Monoschicht“ besteht schon aus zwei Arten, d.h. aus vernetzten und isolierten Inseln. Wie im Fall von OTS SAMs stammt die vernetzte MPTMS-Insel aus seitlicher Dehydratation der adsorbierten MPTMS-Inseln. Dabei ist eine vernetzte MPTMS-Insel größer als die isolierten MPTMS-Inseln. Deren Entstehungswahrscheinlichkeit hängt ebenfalls von der Hydrolysefähigkeit der Kopfgruppe ab.

Falls eine adsorbierte Insel offensichtlich dicker als eine Monoschicht ist, könnte sie nach dem Ordnungsgrad für ein Polymer oder eine Multischicht stehen.

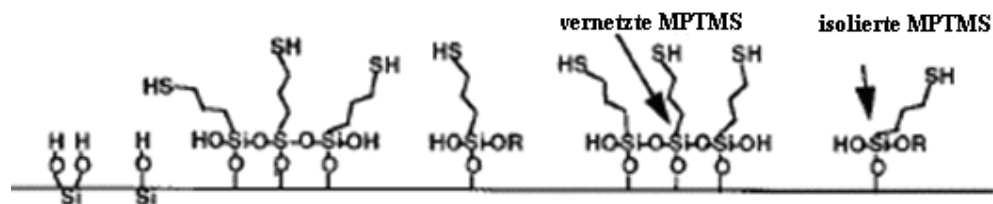


Abbildung 5.11. Vielfältige Formen von adsorbierten MPTMS-Molekülen auf SiO₂³²¹

Im Gegensatz zur Adsorption von MPTMS SAMs auf Au(111)²⁹⁹, demonstrierten Huang et al.⁵¹ mittels XPS bei verschiedenem take-off-Winkel, dass MPTMS SAMs auf SiO₂ von Thiolgruppen terminiert sind. Das bedeutete, dass die Gruppe, die mit der oberflächennahen OH-Gruppe von SiO₂ reagiert, nicht aus der –SH Endgruppe, sondern der –OCH₃ Kopfgruppe stammte. Im Zuge der Adsorption hydrolysieren erst die Si-OCH₃ Bindungen der MPTMS-Moleküle zu Si-OH in der Ausgangslösung. Dann diffundieren sie zu SiO₂ und bilden Si-O-Si Bindungen mit oberflächennahen OH-Gruppen. Die polare –SH Gruppe bleibt als die terminierende funktionelle Gruppe.

Doch ähnlich wie bei den OTS-Molekülen, hat die hydrolysierte Si-OCH₃ Bindung des MPTMS-Moleküls in der Ausgangslösung neben der Adsorption auf SiO₂ noch eine andere Wahl: aggregieren mit anderen hydrolysierten

MPTMS-Molekülen in der Lösung. Die größeren Strukturen an der linken oberen und rechten oberen Ecke in Abbildung 5.12 könnten diese Alternative darstellen. Ihre Reaktionsbedingung gleicht der in Abbildung 5.10c. Nach dem rechten Linienprofil ist die linke obere „erweiterte“ Struktur 0.85 nm hoch, was einer MPTMS-Monoschicht entspricht. Sie bedeckte eine größere Fläche als die benachbarten typischen kleinen runden MPTMS-Inseln. Diese Struktur ist im Rahmen dieser Arbeit äußerst selten zu beobachten. Sie könnte sich nach zwei Mechanismen ausbilden.

- (1) Eine mäßige homogene Aggregation in der Ausgangslösung
- (2) Die Vernetzung der adsorbierten MPTMS-Inseln

Mangels weiterer Informationen kann man daraus noch keine Schlußfolgerung ziehen. Trotzdem steht es zu erwarten, dass eine lebhafte Aggregation polymerisierte Bälle auslöst und für die Entstehung der „erweiterten Insel“ nachteilig ist.

Das Aggregationsausmaß kommt zumindest auf die MPTMS-Konzentration und den Wassergehalt an. In Sachen der Konzentration ist ein Wert von 5mM als ein Optimum nachgewiesen worden⁵⁰. Deswegen war eine veränderte Konzentration nicht von großem Interesse, weshalb wir auf den Wassergehalt fokussierten.

Im Rahmen dieser Arbeit ist das verwendete Lösungsmittel nicht wasserfreies Toluol, sondern ein ACS Reagenz. Dessen Wassergehalt war höher als der Wert von Hu et al. (niedriger als 30 ppm)⁵⁰. Doch dabei ist ein kinetischer Vergleich wegen des unterschiedlichen verwendeten Lösungsmittels nicht zutreffend. Zur Verringerung der ungeordneten MPTMS Polymere steht vermutlich wasserfreies Toluol zur Verfügung, doch dabei wird sich die Adsorption voraussichtlich wegen der geringen Hydrolysefähigkeit der Si-OCH₃ Bindung verlangsamen. Das paßt nicht zu unserer Anforderung. Deswegen lauteten die nächsten Aufgaben folgenderweise:

- (1) Wie erhöht sich die Entstehungswahrscheinlichkeit der erweiterten MPTMS-Struktur?
- (2) Wie vermeidet man die Entstehung der heterogenen MPTMS-Polymere?

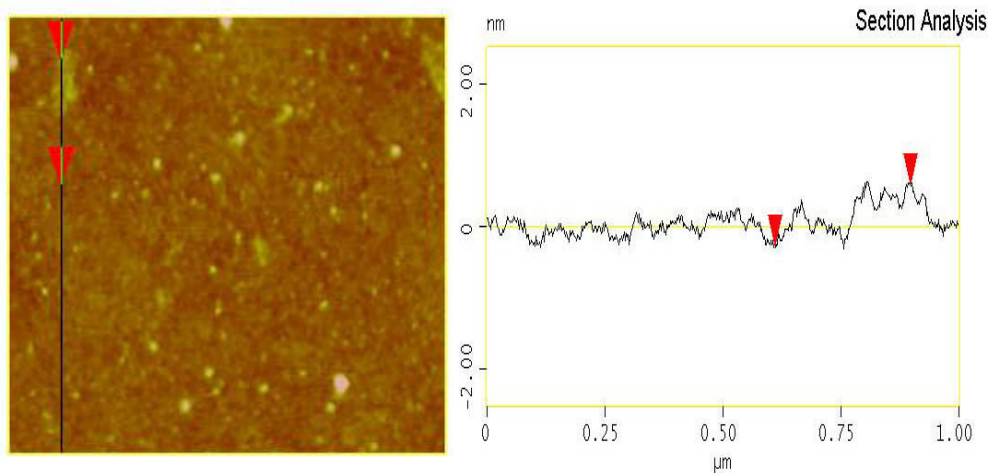


Abbildung 5.12. Ex Situ Tapping-Modus AFM-Aufnahme einer selten aufgetretenen MPTMS Morphologie auf SiO₂. Die Reaktionsbedingungen gleichen der in Abbildung 5.10(c). Es traten große erweiterte (links und rechts oben im Bild) und kleine runde Inseln nebeneinander auf. Das Linienprofil zeigt die entsprechenden Dicke.

Eine Voraussetzung für die Bildung der Monoschicht ist die sogenannte selbstbegrenzende (*self-limiting*) Chemie. Darunter versteht man, dass die Kopf- und Endgruppe des Ausgangsmoleküls ziemlich unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen, sodass das SAM-Molekül nicht mit sich selbst reagiert. In Abbildung 5.13 sind zwei konkurrierende Reaktionen bei der Entstehung von MPTMS SAMs auf SiO₂ schematisch dargestellt. Zur Bildung der homogenen Monoschicht stellt Reaktion (a) den idealen Mechanismus dar.

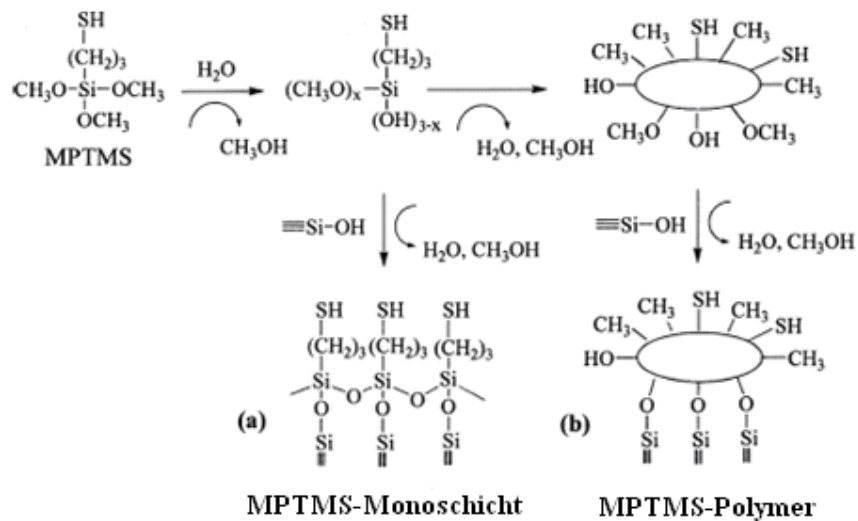


Abbildung 5.13. Konkurrierende Reaktionen bei der Entstehung von MPTMS SAMs auf SiO₂: (a) Dehydratation auf SiO₂-Oberfläche (b) Selbstpolymerisation im Lösungsmittel⁵⁰

Im Unterschied zu Reaktion (a) hat Reaktion (b) Polymere zur Folge. Nach der Adsorption verteilen sich die terminierenden funktionellen Gruppen unregelmäßig. Einige Adsorbate sind gleichzeitig von der CH₃- sowie der SH-Gruppe terminiert. Es scheint, dass diese Selbstpolymerisation in Untersuchungen über die Adsorption der unipolar terminierten OTS SAMs niemals in Erwägung gezogen wurde. Entweder durch Reaktion (a) oder (b) reagiert die durch Hydrolyse gebildete Si-OH Gruppe nicht mit der Thiolgruppe. Eine andere Untersuchung zeigte, dass Schwermetalle wie Hg, Ag, Cr, Pb auf Mercaptosilan-modifiziertem nanoporigem SiO₂ mit hoher Ausbeute adsorbieren können³²¹. Das deutet auch darauf hin, dass -SH nicht an der Grenzfläche zwischen MPTMS und SiO₂ verdeckt wird, sondern an der Oberfläche der adsorbierten MPTMS-Insel bleibt³²².

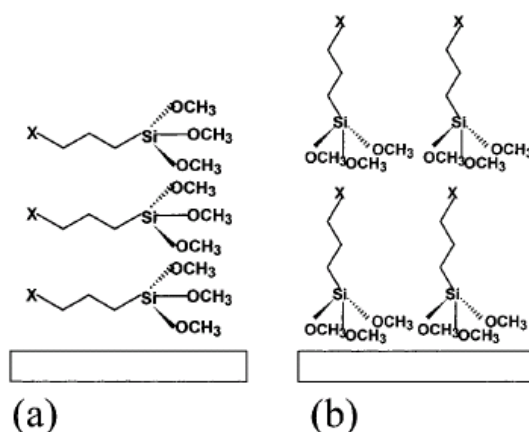


Abbildung 5.14. Zwei mögliche Bildungsmechanismen der Multischichten von MPTMS³²².

Neben den Polymeren könnten sich Multischichten im Laufe der Bildung von MPTMS SAMs ausbilden. Dazu wurden zwei mögliche Mechanismen in Abbildung 5.14 vorgeschlagen. Der Unterschied der beiden Mechanismen liegt darin, ob die Kopfgruppe des neu angekommenen MPTMS-Moleküls (Si-OH oder Si-OCH₃) mit der Endgruppe der adsorbierten MPTMS-Insel (X) reagiert oder nicht.

Falls X nur für -SH stehen kann, ist es anerkannt, dass X nicht mit der durch Hydrolyse gebildeten Si-OH Gruppe reagiert. Wenn sich eine adsorbierte MPTMS-Monoschicht weiter zur Multischicht entwickelt, verdoppelt sich die „Anzahl“ der „SH-Gruppen“ und „der Kohlenstoff-Atome in der Alkylkette“ simultan. In XPS-Spektren sollte der S-Peak eine vergrößerte „integrierte Fläche“ (*integrated area*) gleichzeitig mit dem entsprechend intensiveren C-Peak besitzen. Doch das ist

nicht der Fall. Tatsächlich verändert sich die integrierte Fläche des S-Peaks ohne Rücksicht auf die Dicke der adsorbierten MPTMS-Insel nicht. Das weist darauf hin, dass die Schwefel-Atome der adsorbierten MPTMS-Monoschicht innerhalb dieses Prozesses teilweise verbraucht werden, z.B. wird vermutet, dass das Schwefel-Atom oxidiert wird (C-SO_xH). Im Gegensatz zur Thiolgruppe (-SH) könnte oxidiertes Schwefel (C-SO₃H) mit Si-OH Gruppen reagieren. Senkevich et al. behaupten³²², dass wenn sich die Monoschicht zu einer Multischicht entwickelt, das Schwefel-Atom von X in Form von CH₃SO₃H oder CH₃SH abgeht. Si-O-C Bindungen bleiben zurück und tragen auch zum entsprechenden C 1s-Peak bei.

Vom XPS-Spektrum³²² kann man ausgehen, dass das Schwefel-Atom der Thiolgruppe bei der Bildung der Multischicht verbraucht wurde. In Abbildung 5.14 besteht keine Reaktion zwischen X und Si-OCH₃ (oder Si-OH) bei Mechanismus (a), so dass Mechanismus (b), bei dem das Schwefel-Atom von X an dem Prozess teilnimmt, mehr in Betracht kommt.

Da eine Oxidation des Schwefels schon bestätigt ist, zu welchem Zeitpunkt oxidiert -SH eigentlich zu C-SO_xH? Darüber untersuchten Senkevich et al.³²² mittels FTIR. Durch einen Vergleich von MPTMS-Ausgangsmaterial, das aus der Verpackung frisch entnommen wurde mit einem alten (Entnahme acht Monate vorher) wurde bestätigt, dass vor der Adsorption die MPTMS-Moleküle noch nicht oxidiert worden sind. Die Oxidation der Thiolgruppe ist auf der Substratoberfläche geschehen³²².

Berücksichtigt man Abbildung 5.11 und Abbildung 5.14, so liegt MPTMS auf SiO₂ in Form von isolierter Monoschicht, vernetzter Monoschicht, Polymer, und Multischicht vor.

5.2.2 Einfluß des Alters der Lösung

Die Abbildungen 5.15(a)-(c) zeigen eine typische Serie von ex-situ AFM-Bildern der MPTMS SAMs auf SiO₂. Die 5 mM MPTMS/Toluol Ausgangslösung wurde 5 min gereift und die Reaktionszeit betrug 10, 20, 30 min.

Durch die ganze Serie bleiben die MPTMS-Inseln immer ziemlich winzig. Ihre Oberflächenbedeckung erhöhte sich nicht nennenswert. Man kann davon ausgehen, dass eine 5-minütige Reifungsdauer für die Entstehung der hydrolysierten MPTMS-Moleküle nicht ausreicht. Aus dieser Sicht ist zu erwarten, dass eine weiter abnehmende Reifungsdauer die Präparation nicht verbessert. Die Aufnahme der Versuchsreihe in einer frisch angesetzten Ausgangslösung (ohne Reifung) wird hier nicht gezeigt. Sie stimmte in der Morphologie mit dieser Vermutung überein. Nach der Adsorption ist kaum Adsorbat auf SiO₂ zu erkennen.

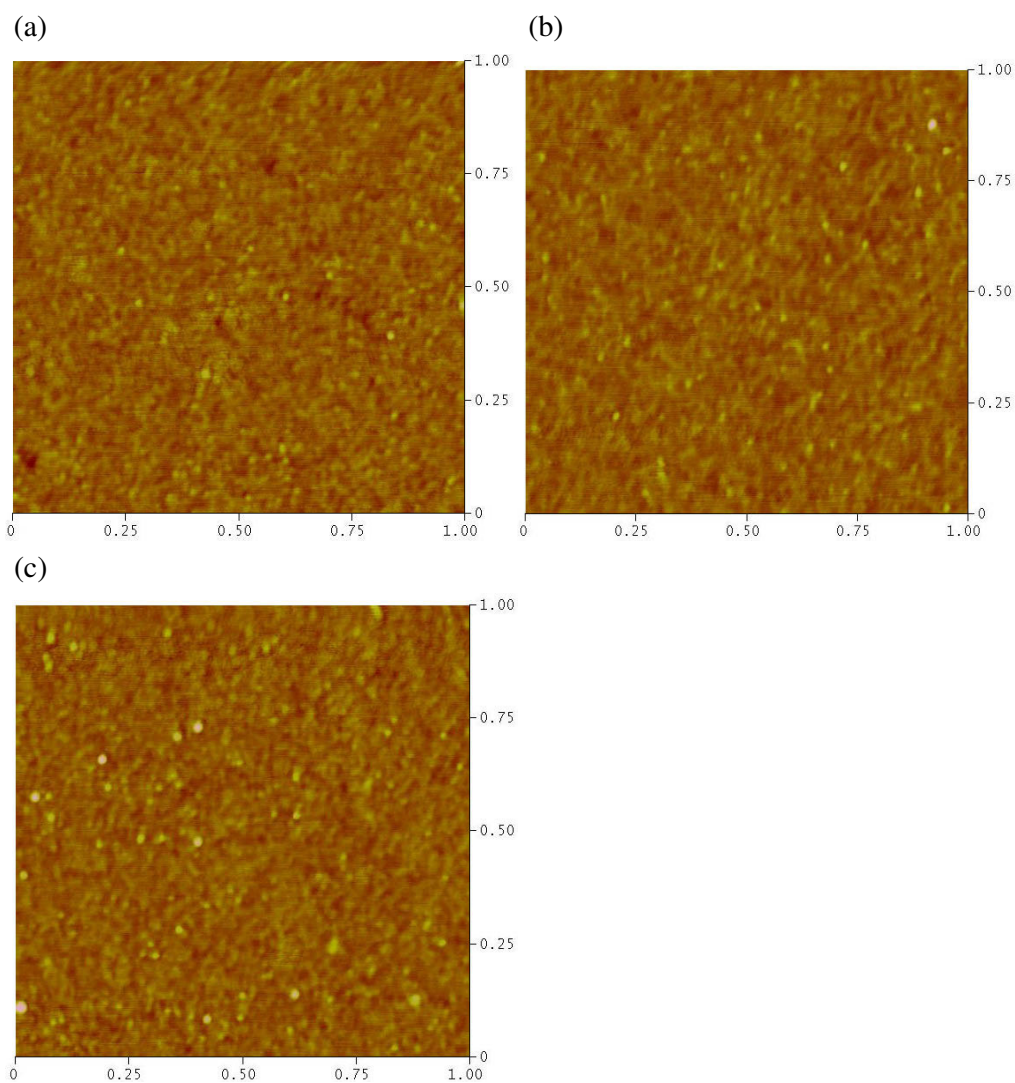


Abbildung 5.15. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) von partiellen MPTMS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von (a) 10min (b) 20min (c) 30min, $c(\text{MPTMS})=5\text{mM}$, Das Alter der Lösung = 5min.

Abbildung 5.16(a) und (b) zeigen eine andere Sequenz von ex-situ AFM-Bilder von MPTMS SAMs auf SiO_2 . Die Reifungsdauer der 5 mM MPTMS/Toluol Ausgangslösung wurde auf 15 Minuten verlängert.

Bei einer Reaktionszeit von 20 min (Abbildung 5.16a) traten wie immer sporadisch kleine Inseln auf. Bei Verlängerung auf 30 min (Abbildung 5.16b) erhöhte sich die Oberflächenbedeckung von 7% auf 12%. Das gilt als ein Maximum durch die ganze Versuchsreihe über MPTMS SAMs auf SiO_2 . Doch ist dieser Wert nicht zu vergleichen mit dem der OTS SAMs.

Vergleicht man die Morphologie der MPTMS SAMs bei identischer

Adsorptionszeit, vergrößerte sich leicht die Durchschnittsgröße der MPTMS-Inseln bei verlängerter Reifungsdauer. Inzwischen vermehrten sie sich ebenfalls einigermaßen. Es erklärt sich aus der Tatsache, dass vor dem Eintauchen des SiO_2 die Si-OCH₃ Bindungen hinreichend Zeit haben zu hydrolysieren und sich durch Aggregation zu vergrößern. Doch streng genommen ist deren Unterschied äußerst winzig. Im Unterschied zur Adsorption der OTS SAMs ist zu entnehmen, dass das Alter der Lösung wegen der schwächeren Hydrolysefähigkeit der Si-OCH₃ Bindung für die Bildung von MPTMS SAMs von keiner großen Bedeutung ist.

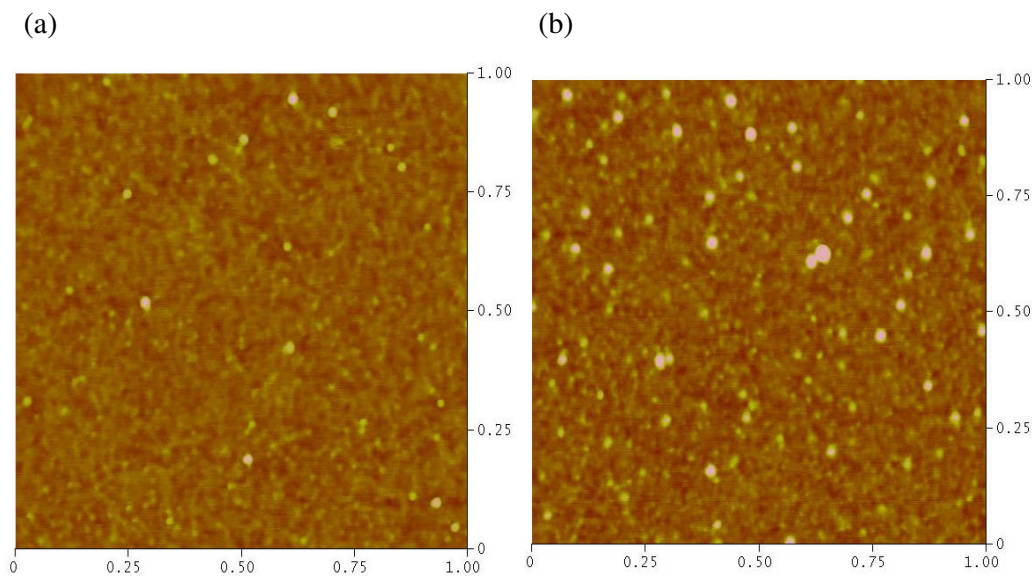


Abbildung 5.16. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) von partiellen MPTMS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von (a) 20min (b) 30min, $c(\text{MPTMS})=5\text{mM}$, Das Alter der MPTMS/Toluol Lösung = 15min.

Die Hydrolysefähigkeit der MPTMS-Moleküle verbessert sich augenscheinlich mit abnehmendem pH-Wert der Ausgangslösung⁵². Für Alkoxysilan tritt die langsamste Hydrolyse unter nahezu neutraler Reaktionsbedingung in Erscheinung. Neben der Hydrolyse ist die Kondensation selbst auch pH-abhängig. Zur Verminderung der Aggregatbildung (*grafting*) ist eine langsame Kondensation vorteilhaft.

5.3 Vergleich von OTS SAMs mit MPTMS SAMs

5.3.1 Durch Struktur des Ausgangsmoleküls

Die Bildung von OTS und MPTMS SAMs wird von zwei konkurrierenden Reaktionen gesteuert. Eine ist die Aggregation zwischen hydrolysierten OTS- (oder

MPTMS-)Molekülen in der Ausgangslösung, die andere ist die Dehydration von hydrolysierten OTS- (oder MPTMS-)Molekülen mit oberflächnahen OH-Gruppen von SiO₂. Die OTS-Inseln (Abbildung 5.2) wiesen nicht die dieselbe Morphologie wie typische MPTMS-Inseln (Abbildung 5.10) auf. Vergleicht man das Bildungsverhalten der Alkylsiloxan-SAMs, sind folgende Wechselwirkungen von großer Bedeutung^{299, 323}.

- (i) Wechselwirkungen zwischen der hydrolysierbaren Kopfgruppe des Silans und oberflächnahen OH-Gruppen von SiO₂
- (ii) Wechselwirkungen zwischen Alkylketten der Silane
- (iii) Wechselwirkungen zwischen Endgruppen der Silane

Anschließend werden diese drei Faktoren nacheinander diskutiert. Ihr Gleichgewicht entscheidet über die endgültige Struktur und Morphologie der entsprechenden SAMs.

- (1) Für OTS ist die Si-Cl Bindung die hydrolysierbare Kopfgruppe, dagegen ist es für MPTMS die Si-OCH₃ Bindung. In der Si-Cl Bindung zieht das Cl-Atom Elektronen an sich und induziert obendrein Polarisation. Das leicht positiv geladene Si-Atom kann mit dem leicht negativ geladenen O-Atom der Wassermoleküle in der Ausgangslösung wechselwirken und zum Bruch der Si-Cl Bindung führen. Dieser Prozess ist die sogenannte Hydrolyse. Ursprünglich besitzt jedes OTS- und MPTMS-Molekül drei hydrolysierbare Bindungen. Die Hydrolyse wird mit „einfach“ (n=1), „mehrfach“ (n=2), und „völlig“ (n=3) genannt, je nachdem, wieviel Bindungen (n) hydrolysiert werden. Für MPTMS kann das O-Atom der Si-OCH₃ Bindung ebenso Elektronen an sich ziehen. Jedoch wird diese Neigung wegen der stabilen CH₃-Gruppe geschwächt.

Die Existenz des C 1s-Peaks bei 286.4 eV im XPS-Spektrum, der der unhydrolysierten Si-OCH₃ Bindung entspricht, unterstützt die langsamere Hydrolyse der MPTMS-Moleküle (siehe Kapitel 5.4.2 und Abbildung 5.20a). Gegenüber MPTMS neigen die OTS-Moleküle bei gleicher Reifungsdauer, mehrfache oder völlige Hydrolyse zu realisieren. Dagegen ist es für MPTMS-Moleküle schwieriger, durch Hydrolyse zwei oder drei Si-OH Bindungen auf einmal zu besitzen. Adsorbiert ein einfach hydrolysiertes MPTMS-Molekül auf SiO₂ durch die Si-O-Si Bindung mit oberflächnahen OH-Gruppen, verbraucht sie ihre einzige hydrolysierte Si-OH Bindung. Sie besitzt keine durch Hydrolyse gebildete Si-OH Gruppe, die mit der seitlichen Si-OH Gruppe einer benachbarten MPTMS-Insel vernetzen kann. Solche adsorbierten MPTMS-Inseln müssen auf Wassermoleküle warten, entweder aus der Ausgangslösung oder dem Wasserfilm von SiO₂, um hydrolysieren zu

können. Dann könnte erst die Vernetzung folgen.

Zu einer erfolgreichen Vernetzung ist ein Paar seitlicher Si-OH Gruppen aus zwei benachbarten, adsorbierten MPTMS-Inseln erforderlich. Ohne ausreichende Wassermoleküle in der Umgebung werden die adsorbierten MPTMS-Inseln nicht weiter hydrolysieren. Sie verbleiben isoliert auf SiO₂ und haben eine niedrige Oberflächenbedeckung zur Folge.

Im Vergleich mit der Si-OCH₃ Bindung des MPTMS hydrolysiert die Si-Cl Bindung des OTS-Moleküls leichter bei derselben Reifungsdauer der Ausgangslösung. Mehrere hydrolysierte OTS Moleküle, egal ob einfach, mehrfach oder völlig hydrolysiert, eignen sich für die Adsorption. Die Adsorption verläuft daher viel schneller als die von MPTMS. Die Abwesenheit eines Cl-Peaks im XPS-Spektrum von OTS SAMs deutet darauf hin, dass die überwältigende Mehrheit der Si-Cl Bindungen während der Adsorption hydrolysiert wird (vgl. Kapitel 5.3.2). Die Wahrscheinlichkeit, dass die adsorbierten OTS-Inseln durch Hydrolyse überschüssige Si-OH Gruppen haben, ist größer als die der adsorbierten MPTMS-Inseln. Nebeneinander liegende adsorbierte OTS-Inseln neigen mehr dazu, miteinander zweidimensional zu vernetzen und die Oberflächenbedeckung zu vergrößern.

- (2) Die Alkylkette von OTS hat 17 CH₂-Einheiten, viel länger als MPTMS, welche nur 3 Einheiten besitzt. Die Selbstorganisation wird von van-der-Waals-Kräften zwischen den Alkylketten vorangetrieben. Die Entstehung der Monoschicht ist für längere Alkylketten begünstigt⁵⁶. Kluth et al.¹²⁴ entdeckten die lockere Packung der SAMs mit kurzer Alkylkette.

Bierbaum et al.⁹⁵ beobachteten sogar keine Inselbildung für Silan mit einer Alkylkette kürzer als drei CH₂-Einheiten. Trotzdem ist es bemerkenswert, dass die oben erwähnten Untersuchungen nur von CH₃-terminierten SAMs handeln. Diese Art SAMs kommt aus unpolarem Silan. Ob diese Schlußfolgerung auch für polare kurzkettige Alkylsilane gilt, ist fraglich. Zum Beispiel, wurde die Selbstorganisation des kurzkettigen Silans, welches von polarer -NH₂ oder -SH Gruppe terminiert war, auf SiO₂ schon bestätigt^{39, 50, 324}. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass MPTMS auf SiO₂ selbstorganisieren kann, doch die Tendenz ist schwächer als bei langkettigen Silanen wie z.B. OTS.

- (3) Für OTS SAMs ist die unpolare Methylgruppe die Endgruppe, hingegen für MPTMS ist es die polare Thiolgruppe. Neben MPTMS zählt NH₂-terminiertes 3-Aminopropylmethoxysilan (APTMS) oder 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) zum anderen kurzkettigen Silan mit polarer Endgruppe. Für APTES SAMs auf SiO₂ zeigten Golub et al.³²⁴, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Aminogruppen durch die Kopplung der Si-OH

Bindungen ermöglicht wurden. Sie lassen die Aminogruppen einander annähern (vgl. Abbildung 5.17). Für APTMS wurde die Entstehung der Wasserstoffbrückenbindung auch durch XPS unterstützt³²². Dann erhebt sich die Frage, ob es im Fall von MPTMS SAMs dieses Phänomen ebenfalls gibt. Dabei handelt es sich um die Elektronegativität der entsprechenden Atome.

C- und S-Atom haben jeweils eine Elektronegativität von 2.55 und 2.58, niedriger als N-Atom (3.04)³²⁵. Das heißt, während der Adsorption spielen dagegen die Wechselwirkungen zwischen Endgruppen von benachbarten MPTMS- oder OTS-Inseln keine wichtige Rolle wie die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten APTES-Inseln. Durch die Einführung einer polaren Gruppe wie $-NH_2$ oder $-SH$ könnte über die Entstehung ungeordneter Monoschichten auch die Bildung von Multischichten ausgelöst werden^{50, 121, 196}.

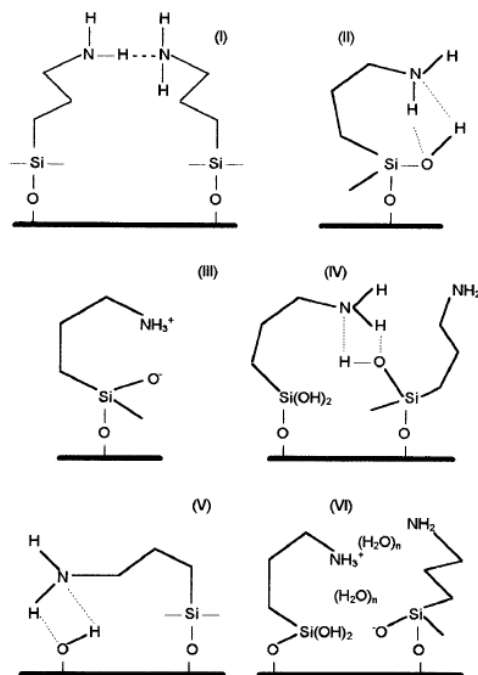


Abbildung 5.17. Die Diversität von erdenklichen Strukturen mit Wasserstoffbrückenbindungen auf der Oberfläche von APTES-modifiziertem SiO_2 . Die Wasserstoffbrückenbindungen wurden als gestrichelte Linien gezeichnet. Falls zwei Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Struktur möglich wären ist nur eine davon jeweils erlaubt.³²⁴

Unter Berücksichtigung dieser drei Einflussfaktoren ist es begründet voranzusetzen, dass bei derselben Konzentration und Reifungsdauer der

Ausgangslösung sich OTS SAMs beträchtlich schneller als MPTMS SAMs bilden. Eine größere Oberflächenbedeckung ist wegen der lebhaften Vernetzung zu erwarten. MPTMS konnte fast nur gelegentlich auf SiO_2 adsorbieren und wies kaum Kennzeichen von Vernetzung auf.

5.3.2 Durch XPS-Spektren

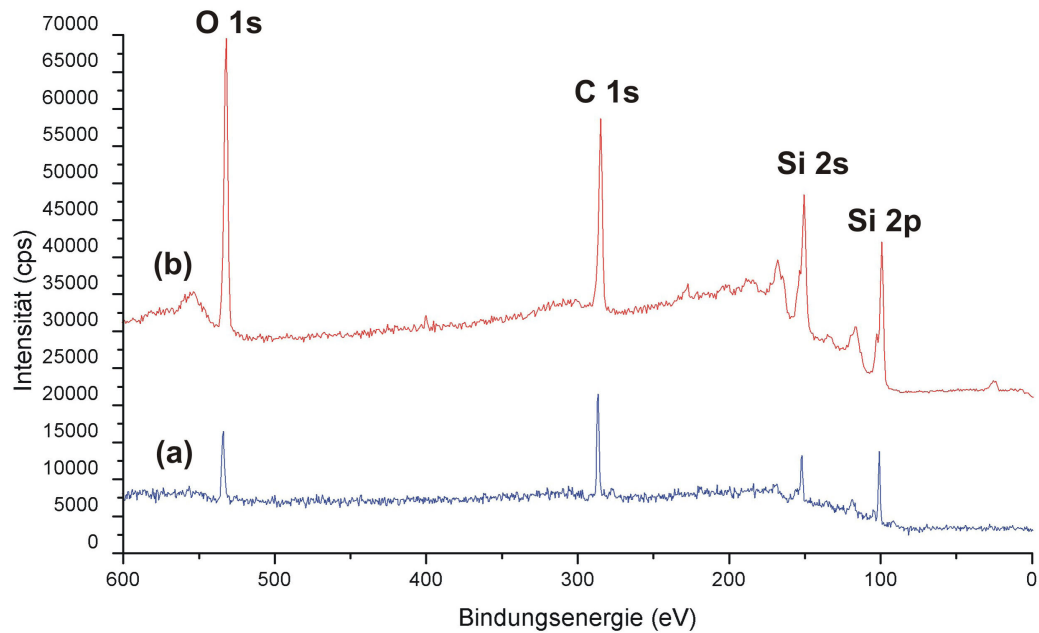


Abbildung 5.18. XPS Übersichtsspektren von (a) OTS SAMs auf SiO_2 und (b) MPTMS SAMs auf SiO_2

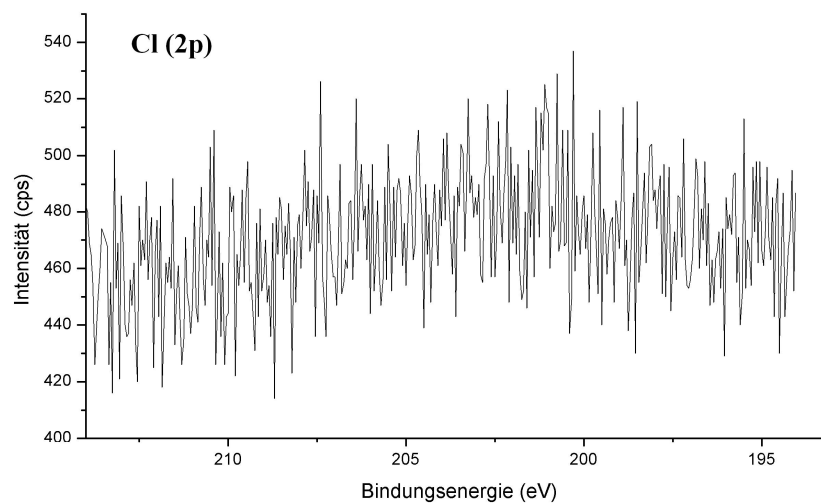


Abbildung 5.19. Das Cl 2p-XPS Spektrum von OTS SAMs auf SiO_2

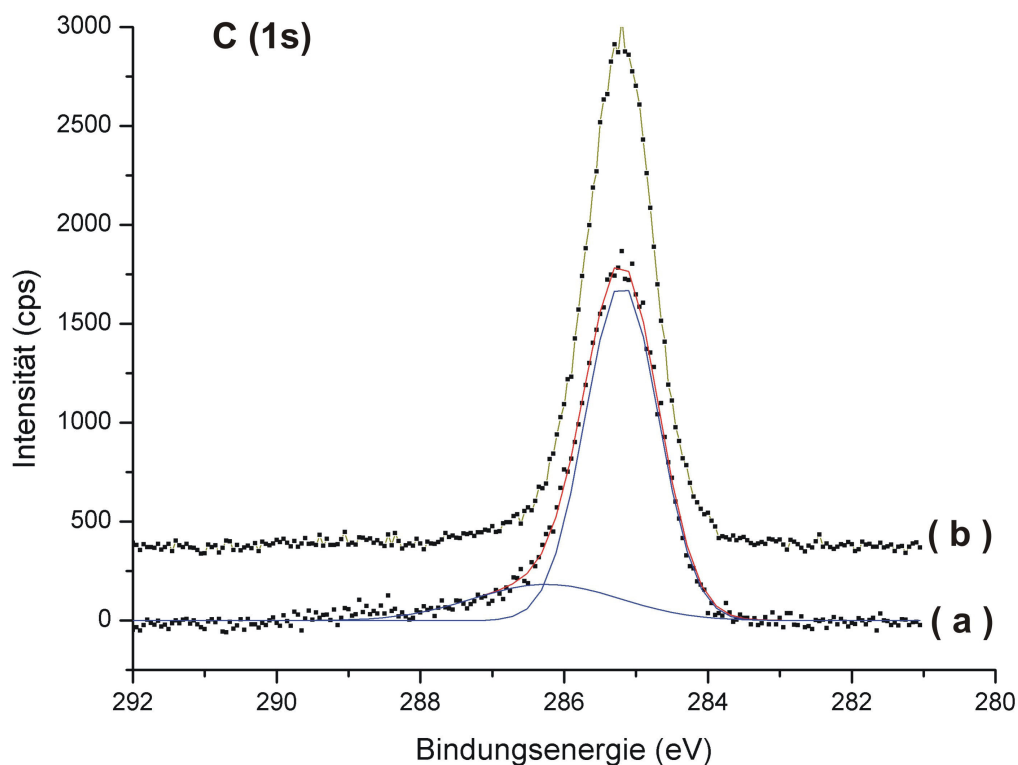


Abbildung 5.20. Das C 1s-XPS-Spektrum von (a) MPTMS SAMs auf SiO₂ und (b) OTS SAMs auf SiO₂

In Abbildung 5.18 wird das XPS-Übersichtsspektrum von OTS SAMs auf SiO₂ mit dem der MPTMS SAMs auf SiO₂ verglichen. Für OTS SAMs, die unter den identischen Reaktionsbedingungen wie die Probe in Abbildung 5.1(d) präpariert wurden, erkennt man nur drei Elemente, d.h. Si, C, und O (Abbildung 5.18a). Es lieferte keinen Nachweis auf Chlor (Abbildung 5.19). Ein eindeutig verstärkter C 1s-Peak wird qualitativ auf die Anwesenheit der langkettigen OTS SAMs zurückgeführt.

Die Abwesenheit des Cl-Peaks paßt zum allgemein anerkannten Bildungsmechanismus von OTS SAMs^{52, 196}, indem die überwältigende Mehrheit der Si-Cl Bindungen der adsorbierten OTS-Inseln vor oder nach der Adsorption bereits zu Si-OH Bindungen hydrolysiert wird^{52, 70, 196}. Gleichgültig ob sie durch die Entstehung der lateralen Si-O-Si Vernetzung verbraucht werden oder nicht, bestehen fast keine Si-Cl Bindungen auf den Adsorbaten mehr. Wasserman et al.⁵² erforschten Monoschichten aus zwei kurzkettigen Trichlorsilanen, d.h. CH₃SiCl₃ und CH₃CH₂SiCl₃. Ungeachtet der kurzen Alkylketten findet man im XPS-Spektrum ebenfalls keine Spur von Chlor. Das deutet darauf hin, dass die Abwesenheit von

Chlor nicht auf die Dämpfung durch die Alkylkettenschicht zurückzuführen ist. Darüber hinaus kann man davon ausgehen, dass auf SiO_2 kein HCl -Molekül als ein Nebenprodukt der Hydrolyse hinterlassen wurde³²⁶.

MPTMS SAMs, die unter denselben Reaktionsbedingungen wie die Probe in Abbildung 5.16(b) präpariert wurden, weisen eine noch niedrigere Intensität des C 1s-Peaks auf als jene des O 1s-Peaks (Abbildung 5.18b). Als Erklärung kommen zwei Argumente in Frage:

- (1) MPTMS ist ein kurzkettiges Silan, jede adsorbierte MPTMS-Insel trägt weniger zum Signal von Kohlenstoff bei.
- (2) Die Oberflächenbedeckung der MPTMS SAMs ist viel geringer als die von OTS SAMs auf SiO_2 .

Die hochauflösenden C 1s- sowie S 2p-XPS-Spektren sind in Abbildung 5.20 bzw. 5.21 wiedergegeben. Für OTS SAMs lassen sich die C 1s-Daten mit einer einzigen Gauß'schen Kurve anpassen. Es ist einzig und allein ein Peak bei 284.8 eV, welcher der $-\text{CH}_2$ Bindung entspricht, zu beobachten. Doch für MPTMS SAMs lassen sich zwei Peaks aus dem C 1s-Spektrum entfalten:

- (1) zentriert bei ca. 284.8 eV auf Grund der $-\text{CH}_2$ Bindung,
- (2) zentriert bei ca. 286.4 eV hauptsächlich wegen der Si-OCH_3 Bindung⁵⁰.

Der Peak bei ca. 286.4 eV bestätigt die Existenz der unhydrolysierten Si-OCH_3 Bindungen der adsorbierten MPTMS SAMs. Das ist für die Vernetzung nachteilig, da eine Si-OCH_3 Bindung zur lateralen Reaktion unfähig ist. Ohne Vernetzung bleibt die kleine runde Insel isoliert. Diese Ergebnisse stimmen mit der „*as-deposited*“ MPTMS überein, in der zwei Bindungsenergien von 284.8-285.2 eV und 286.4-287.0 eV beobachtet wurden^{50, 71}. Die gefundenen Peak-Positionen hängen vom Fitting und der verwendeten Referenzbindungsenergie ab^{71, 327, 328}.

Neben MPTMS zählt 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) auch zum kurzkettigen Organotrimethoxysilan, welches eine polare terminierende funktionelle Gruppe enthält. Der einzige Unterschied liegt darin, dass $-\text{NH}_2$ statt $-\text{SH}$ als die terminierende Gruppe von APTMS dient. Eine Gegenüberstellung der XPS-Spektren von beiden SAMs auf SiO_2 ist hilfreich, um ein tieferes Verständnis über die chemischen Oberflächeneigenschaften von MPTMS zu gewinnen. Der Peak bei 284.6 eV im C 1s-Spektrum ist erwartungsgemäß auf $-\text{CH}_2-$ zurückzuführen. Merkwürdigerweise wird der weitere C 1s-Peak bei einer höheren Bindungsenergie (286.1 eV) in der Literatur nicht auf Si-OCH_3 , sondern auf C-NH_2 zurückgeführt⁴⁸. In APTMS SAMs ergeben die terminierenden Aminogruppen einen N 1s-Peak. Dass dessen Lage durch Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Abbildung 5.17) beeinflusst wird, ist eher unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass sie mit

oberflächennahen OH-Gruppen von SiO_2 wechselwirken (wie die gezeigte Reaktion in Abbildung 5.17V) und eine ‘‘Schulter‘‘ bei 400.7 eV erzeugen^{48, 329}. Diesen Reaktionsmechanismus findet man jedoch nicht in den Veröffentlichungen über die Bildung von MPTMS SAMs.

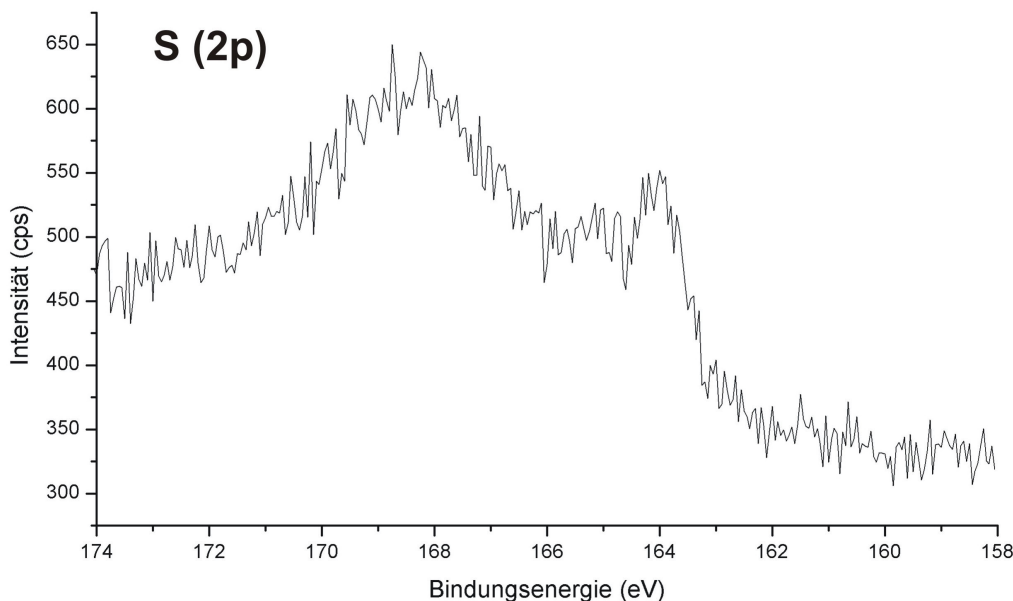
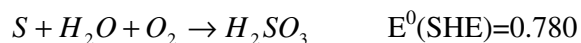


Abbildung 5.21. Das S 2p-XPS-Spektrum von MPTMS SAMs auf SiO_2

Im S 2p-XPS-Spektrum von MPTMS SAMs auf SiO_2 wurde ein Peak bei circa 164.2 eV beobachtet (Abbildung 5.21), der intuitiv reduzierten Schwefel-Atomen der Thiolgruppe (-SH) von MPTMS zugeordnet werden könnte^{51, 303, 330}. Dessen Intensität hängt vom take-off-Winkel ab^{50, 51}. Senkevich et al.³²² behaupten, dass eine solche Bindungsenergie auch einen Nachweis auf Disulfid (-SS-) liefern könnte. Entweder -SH oder -SS-, alle beide zählen zum reduzierten Schwefel. Durch XPS selbst lassen sie sich nicht voneinander unterscheiden. Dazu steht Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS*) zur Verfügung³³¹.

In Abbildung 5.21 ist ein anderer Peak, der bei etwa 168.2 eV zentriert, zu beobachten. Er stammt vermutlich von oxidiertem Schwefel (-SO₃H)^{322, 332}. Auf der adsorbierten MPTMS-Inseln könnten noch physisorbierte Wasser-Moleküle vorliegen. Soweit die Adsorption nicht unterbrochen wird, könnten sie die terminierenden Thiolgruppen von MPTMS-Inseln oxidieren³³². Bei der Vorbehandlung von Silizium-Substraten kommen manchmal $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ für die Entfernung der organischen Kontaminanten auf SiO_2 in Frage. Bei dieser Rezeptur werden später die adsorbierten Thiolschichten oxidiert⁵¹. In Gegenwart von Sauerstoff könnte Schwefel unter der sauren Bedingung nach folgender Nettoreaktion oxidieren.



Zum Aufbringen homogener MPTMS-Monoschichten muss einer solchen Oxidation vorgebeugt werden. Mit einer Glovebox könnte diese Aufgabe erfüllt werden. Die Reaktion ist dadurch von sowohl der Feuchtigkeit als auch dem Sauerstoff isoliert. Bei unserer Arbeit wurde das Substrat mit H_2O_2 (SC-1) vorbehandelt. Ob sich inzwischen "Peroxysilanol" auf der SiO_2 -Oberfläche bildet und anschließend die adsorbierten MPTMS-Schichten oxidiert³²², ist uns noch unklar.

Bei uns tritt manchmal kein Peak im S 2p-Spektrum auf. Das erklärt sich aus der Tatsache, dass die Oberflächenbedeckung der MPTMS SAMs auf SiO_2 sehr gering ist. Eine andere Möglichkeit dazu ist, dass die Sensitivität von Schwefel relativ niedrig ist ($2s \doteq 1.25$)^{52, 333}. Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, muss die XPS-Messung bei verschiedenem take-off-Winkel durchgeführt werden.

Im Anfangsstadium der Adsorption wurde im S 2p-Spektrum fast nur ein Signal des oxidierten Schwefels beobachtet. Bei einer verlängerten Adsorption verdickt sich die Thioilschicht. Gleichzeitig vermehrt sich die Menge des reduzierten Schwefels auf der Probe³²².

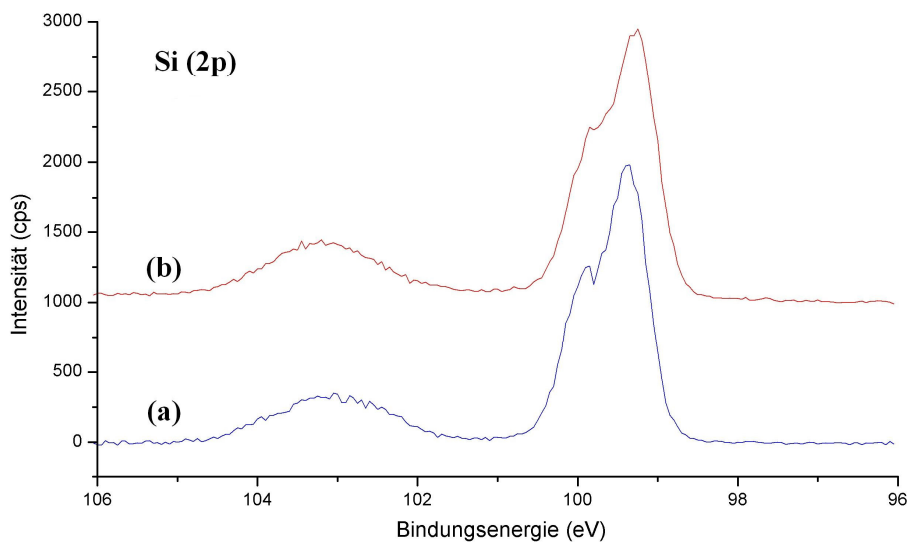


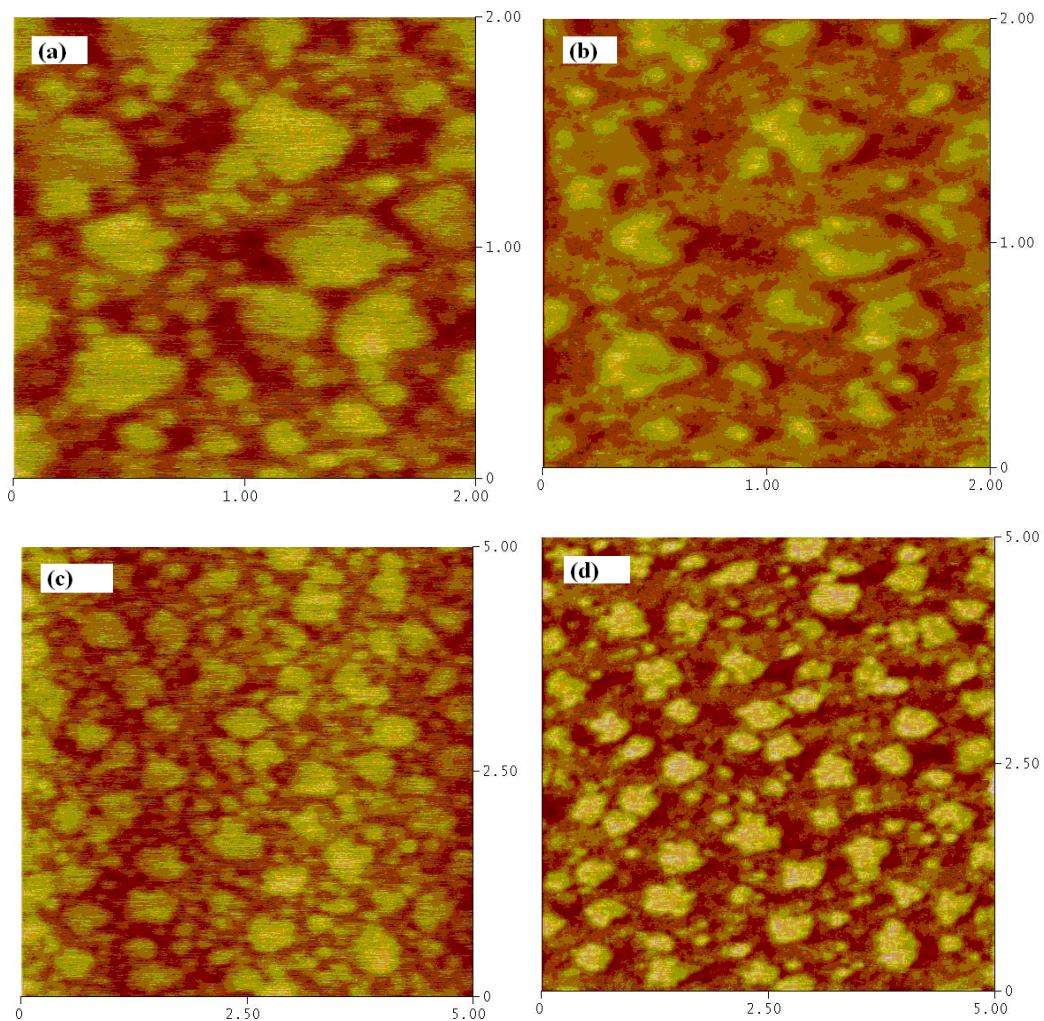
Abbildung 5.22. Die Si 2p-XPS-Spektren von (a) MPTMS SAMs auf SiO_2 und (b) OTS SAMs auf SiO_2

In Abbildung 5.22 vergleicht man das Si 2p-XPS-Spektren von OTS SAMs auf

SiO₂ (b) mit dem von MPTMS SAMs auf SiO₂ (a). Der Peak bei 99.6 eV wird nullwertigem Si (Bulk-Si) zugeschrieben³³⁴ und das bei ca. 103.5 eV aufgetretene Signal ist vierwertigem Si (SiO₂) zuzuordnen. Die beiden Spektren stimmen bis auf die zusätzliche „Schulter“ von MPTMS SAMs bei ca. 100 eV überein. Diese Schulter könnte auf unhydrolysierte Si-OCH₃ Bindungen zurückzuführen sein, da eine adsorbierte OTS-Insel überhaupt keine solche Bindung besitzt.

5.3.3 Durch LFM-Bilder

Mit Si₃N₄ Spitze



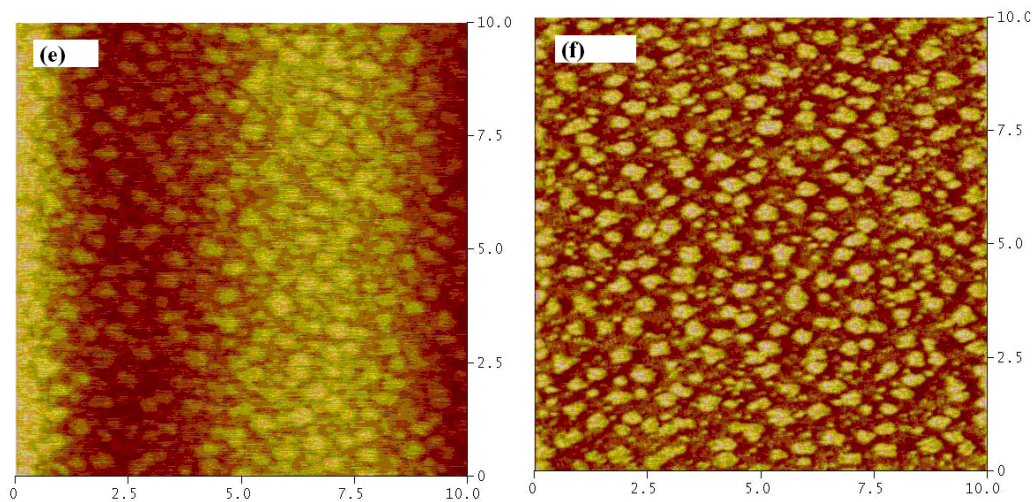


Abbildung 5.23. Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bild (a,c,e) und entsprechendes LFM-Bild (b,d,f) von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 30s ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) im verschiedenen Maßstab, $c(\text{OTS})=5\text{mM}$, Das Alter der OTS/Toluol Ausgangslösung = 10min.

Abbildung 5.23 zeigt Bilder von OTS SAMs auf SiO_2 nach 30s-Adsorption bei Kontaktmodus-AFM (a,c,e) und entsprechendem LFM (b,d,f) in verschiedenem Maßstab. Diese Gegenüberstellung erfolgt zur gleichen Zeit an identischer Stelle. Die Messskala reicht jeweils von 0 bis 3 nm (a,c,e) und von 0 bis 150 mV (b,d,f).

Die Morphologie der OTS SAMs bei Kontaktmodus sieht qualitativ nicht gleich wie die bei Tappingmodus aus (Abbildung 5.5b). Die großen Inseln sind ca. 1.3 nm dick im Durchschnitt. Sie koexistieren mit kleinen OTS-Inseln. Der Abstand zwischen Inseln nimmt offensichtlich ab. In LFM-Bild erkennt man einen deutlichen Helligkeitskontrast. Je heller das Gebiet, desto größer ist die Reibungskraft zwischen Spitze und detektierten Probestellen. Das deutet darauf hin, dass die Reibungskraft zwischen der vergoldeten Spitze und den adsorbierten OTS-Inseln höher ist als zwischen der vergoldeten Spitze und unbedecktem SiO_2 .

Abbildung 5.24 zeigt Bilder von OTS SAMs auf SiO_2 nach 40s-Adsorption bei Kontaktmodus-AFM (a,c,e) sowie entsprechendem LFM (b,d,f) im verschiedenen Maßstab. Die Messskala reicht jeweils von 0 bis 2 nm (a,c,e) und von 0 bis 50 mV (b,d,f). Die Kontaktmodus-Bilder sehen nicht so deutlich aus. Die Oberflächenbedeckung der Abbildung 5.24 (f) beträgt 36.4 %.

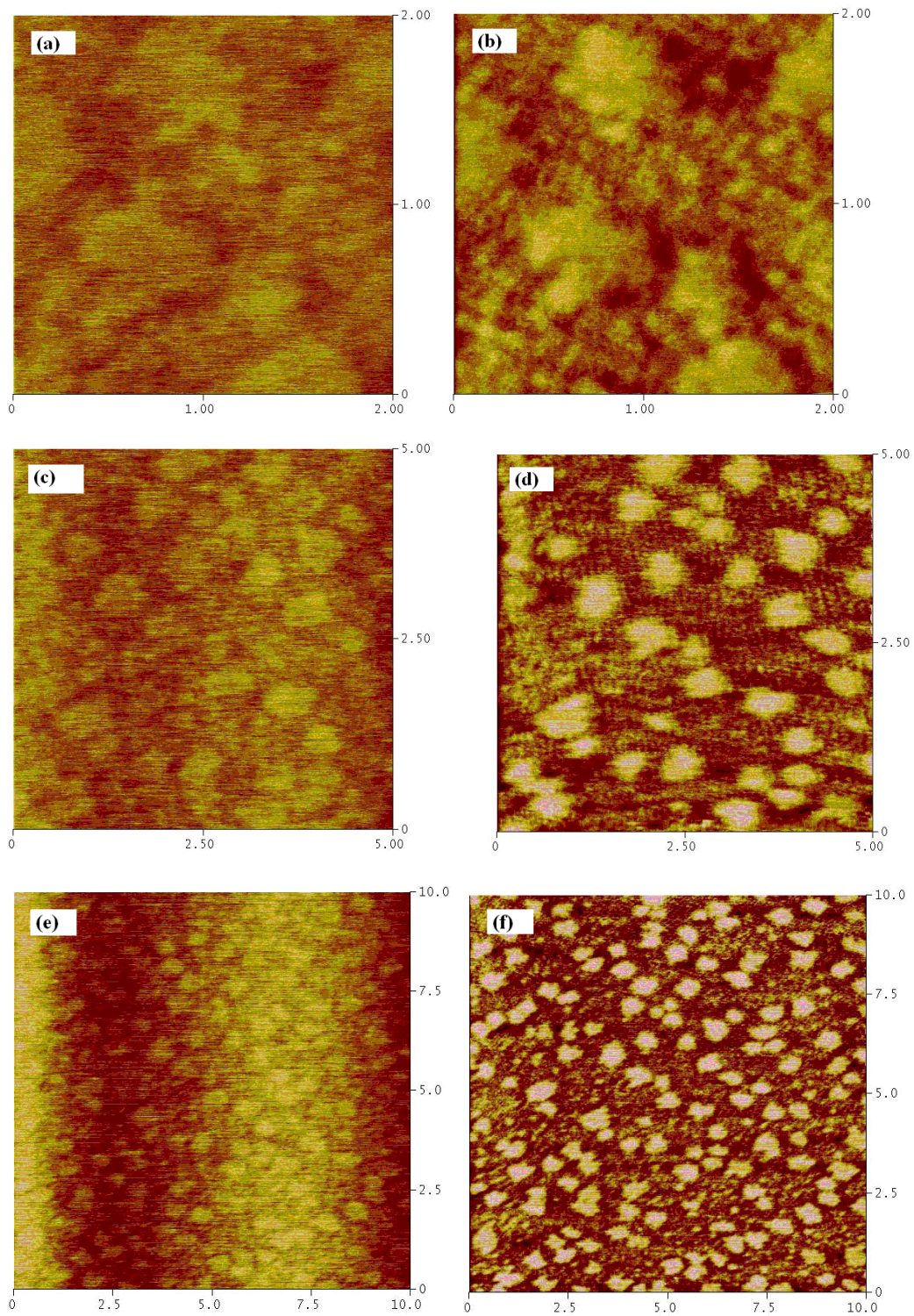


Abbildung 5.24. (a,c,e) Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bild (b,d,f) LFM-Bild von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 40s im verschiedenen Maßstab, $c(\text{OTS})=5\text{mM}$, Das Alter der OTS/Toluol Ausgangslösung = 10min

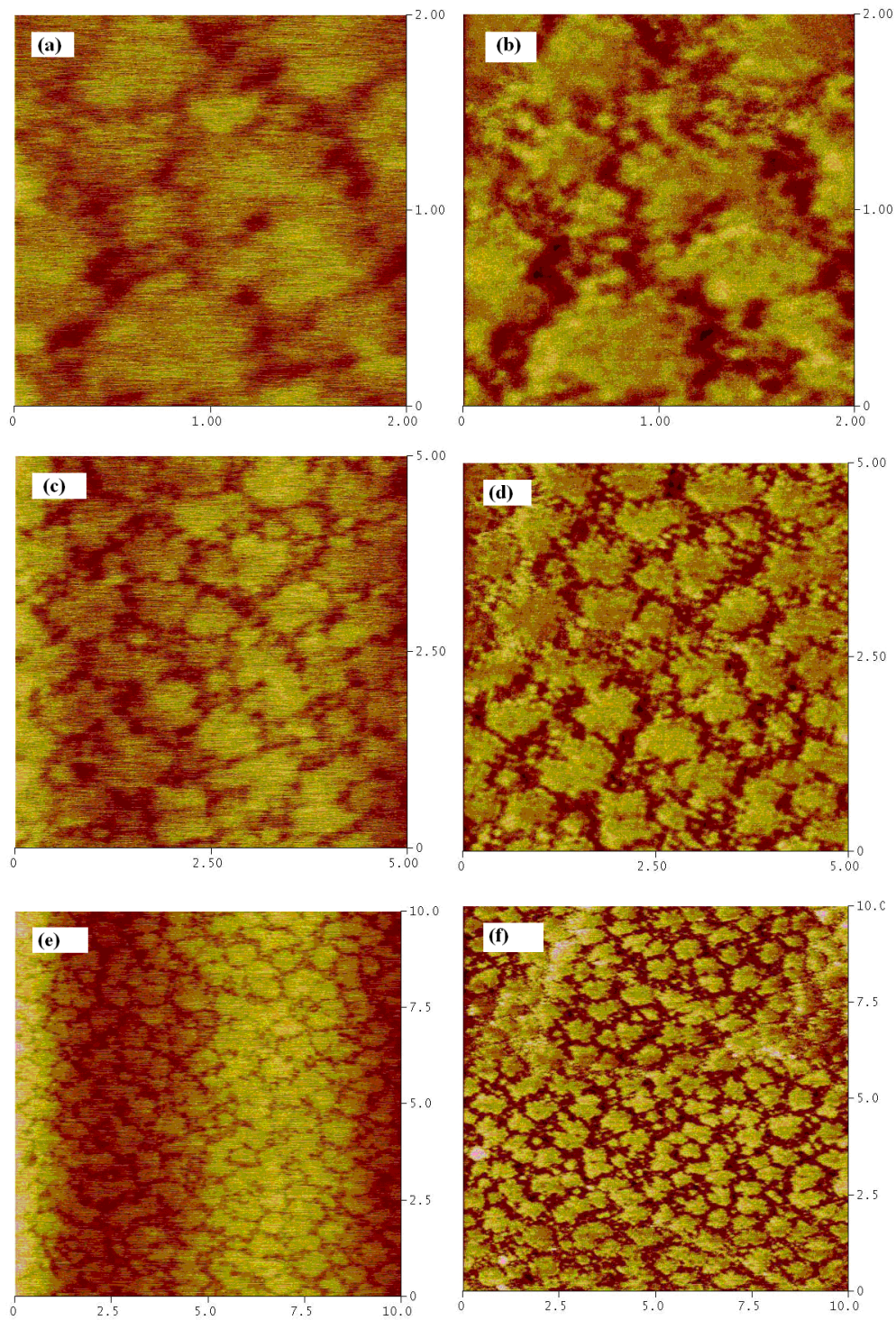


Abbildung 5.25. Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bilder (a,c,e) und entsprechende LFM-Bilder (b,d,f) von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 50s ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), $c(\text{OTS})=5\text{mM}$, Das Alter der OTS/Toluol Ausgangslösung = 10min.

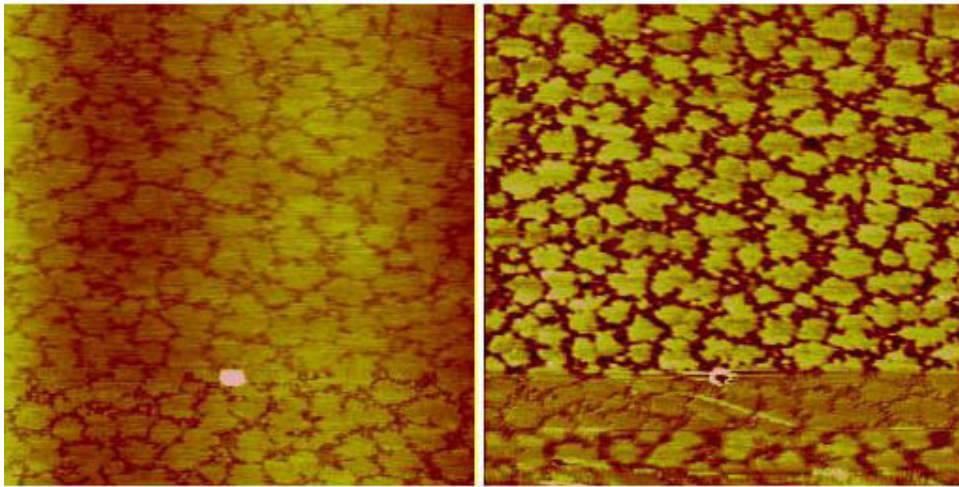


Abbildung 5.26. Andere Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bild (links) und entsprechende LFM-Bild (rechts) der gleichen Probe in Abbildung 5.25. Ein aufgetauchter umgekehrter Helligkeitskontrast liegt unten auf dem LFM-Bild.

Abbildung 5.25 zeigt Bilder von OTS SAMs auf SiO_2 nach 50s-Adsorption bei Kontaktmodus-AFM (a,c,e) sowie entsprechendem LFM (b,d,f). Die Messskala reicht jeweils von 0 bis 2 nm (a,c,e) und von 0 bis 50 mV (b,d,f). Die Oberflächenbedeckung der Abbildung 5.25 (f) beträgt 66.4 %. Bei diesem Wert bleibt der Helligkeitskontrast der LFM-Bilder noch kenntlich.

In Abbildung 5.26-rechts ist eine aufgetauchte Verdunkelung zu beobachten. Diese Erscheinung wurde ebenfalls bei Messung der Adhäsionskraft von Fujihira et al.²⁷⁸ berichtet. Manchmal erholt es sich automatisch innerhalb eines Rastern, anders gesagt, das ist nur eine lokale Veränderung. Sie könnte aus Kontaminationen der Spitze stammen. Es ist merkwürdig, dass auf der linken topographischen Aufnahme eine heterogene Struktur an der entsprechenden Stelle auftritt. Die aufgetauchte Obskürität ist sehr wahrscheinlich auf einen Messartefakt zurückzuführen, der in Zusammenhang mit dem im Bild sichtbaren Teilchen steht.

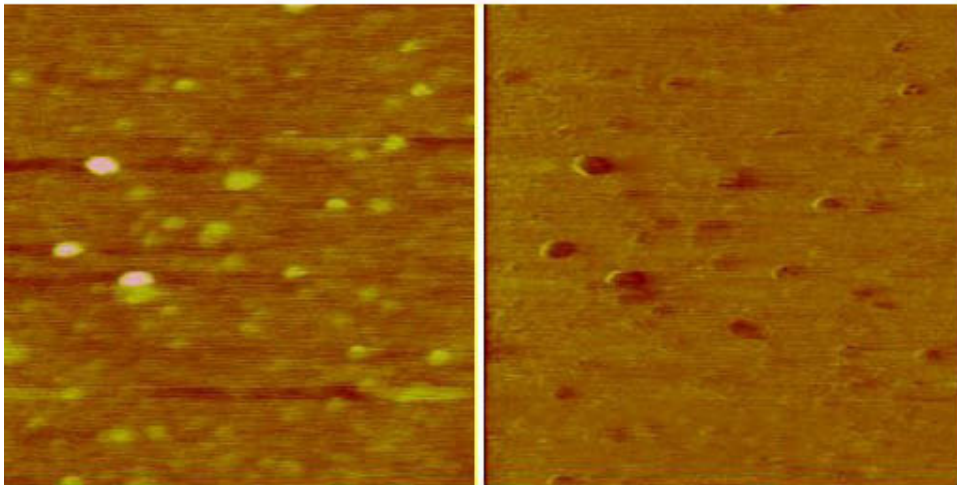


Abbildung 5.27. (links) Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bild (rechts) LFM-Bild von partiellen MPTMS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 20 min ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), $c(\text{MPTMS})=5\text{mM}$, Das Alter der MPTMS/Toluol Ausgangslösung = 10min.

Abbildung 5.27 zeigt Bilder der gleichen Probe in Abbildung 5.10(b) bei Kontaktmodus-AFM (links) und entsprechender LFM (rechts). Aus morphologischer Sicht findet man keinen signifikanten Unterschied zwischen den Messungen bei Kontaktmodus und Tappingmodus (Abbildung 5.10b).

In Abbildung 5.27 (links) kann man gut erkennen, wo die adsorbierten MPTMS-Inseln liegen. Das heißt, dass die dunklen Gebiete an den entsprechenden Stellen in Abbildung 5.27 (rechts) für die MPTMS-Inseln stehen. Aus diesem Helligkeitskontrast lässt sich sagen, dass die Reibungskraft zwischen Spitze und adsorbierten MPTMS-Inseln kleiner als jene zwischen Spitze und unbedecktem SiO_2 ist.

Das Schwefel-Atom der Thiolgruppe besitzt freie Elektronenpaare (*lonely electron pair*). Falls ebenfalls solche Elektronen auf der vergoldeten Spitze bestehen, wenn sich die Spitze der Probe nähert, herrscht eine Abstoßungskraft zwischen den Elektronen von Spitze und Probe.

Mit CH_3 -terminierter Si_3N_4 Spitze

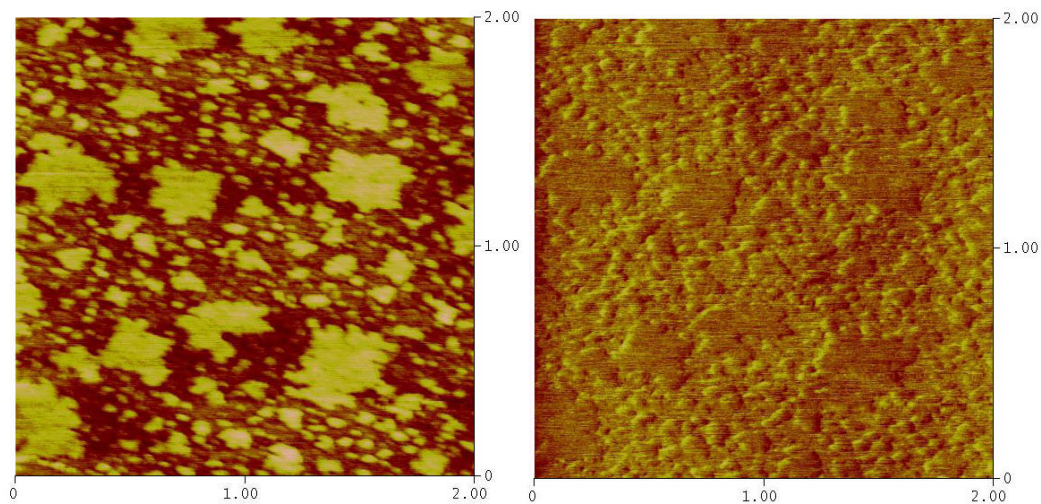


Abbildung 5.28. (links) Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bild mit CH_3 -terminierter Spitze (rechts) LFM-Bild von partiellen OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 30s ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), $c(\text{OTS})=5\text{mM}$, Das Alter der OTS/Toluol Ausgangslösung = 10min.

Abbildung 5.28 zeigt die Bilder von OTS SAMs auf SiO_2 durch Kontaktmodus-AFM (links) und LFM (rechts) mit einer CH_3 -modifizierten Spitze. Die untersuchte Probe gleicht der in Abbildung 5.23. Der einzige Unterschied der Messung liegt darin, dass die verwendete AFM-Spitze mit Methylgruppen funktionalisiert wurde.

Ohne Spitze-Modifikation sieht der Umriss der großen Insel ziemlich obskur aus (Abbildung 5.23). Mit einer CH_3 -Terminierung vermehren sich die kleinen Inseln bei Kontaktmodus-Messung (Abbildung 5.28). Dabei tritt erneut die charakteristische dendritische Morphologie in Erscheinung. Es ist besonders zu erwähnen, dass auf LFM-Bildern die OTS-Inseln dunkler als das benachbarte unbedeckte SiO_2 sind, d.h. ein gegenteiliger Helligkeitskontrast gegenüber der Messung mit unmodifizierter Si_3N_4 -Spitze (Abbildung 5.23-rechts). Eine Methylgruppe selbst ist hydrophob, infolgedessen neigt der Wassermeniskus im Laufe des Rasterns nicht dazu, sich zwischen Spitze und Probenoberfläche auszubilden. Die Auflösung der Bilder ist von der Abwesenheit des Wassermeniskus begünstigt.

Wir simplifizieren die Wechselwirkungen dazwischen als eine Kombination von „ $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ “. Aus den Helligkeitskontrasten erhält man eine Reihe der Reibungskraft, d.h. $\text{CH}_3\text{-CH}_3 < \text{CH}_3\text{-SiO}_2$. Nach der Untersuchung von Fujihira et al.²⁷⁸ wird die höhere Reibungskraft von „ $\text{CH}_3\text{-SiO}_2$ “ durch die höhere Adhäsionskraft verursacht.

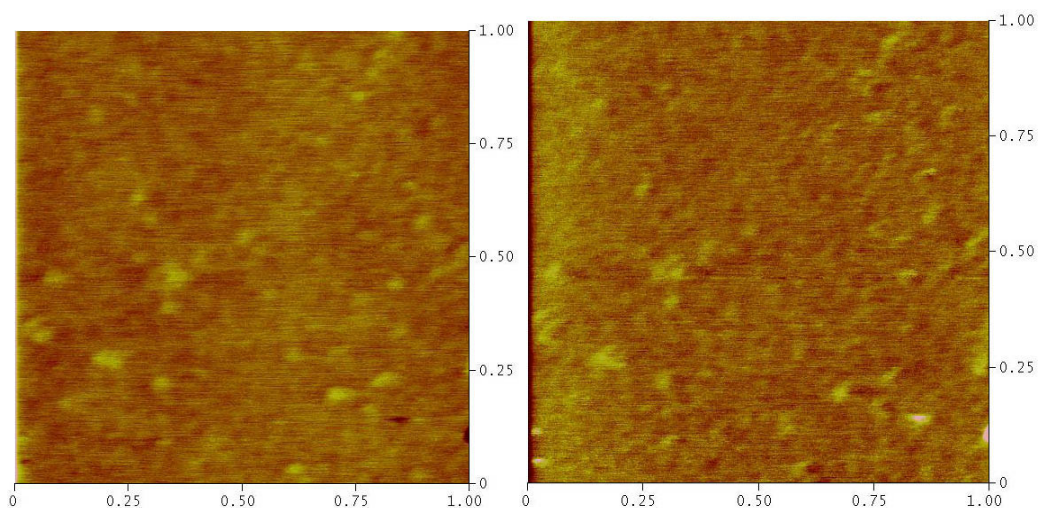


Abbildung 5.29. (links) Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bild mit CH_3 -terminierter Spitze (rechts) LFM-Bild von partiellen MPTMS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 10 min ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), $c(\text{MPTMS})=5\text{mM}$, Das Alter der MPTMS/Toluol Lösung = 10min.

Abbildung 5.29 zeigt die Bilder von MPTMS SAMs auf SiO_2 bei Kontaktmodus-AFM (links) und LFM (rechts) mit einer CH_3 -modifizierten Spitze. Die untersuchte Probe gleicht der in Abbildung 5.27. Die Änderung des Helligkeitskontrasts scheint nicht so festgelegt wie jene der OTS SAMs. Trotzdem kann man zumindest annehmen, dass die adsorbierten MPTMS-Inseln nicht dunkler sind als das umliegende SiO_2 (siehe Abbildung 5.27). In diesem Fall bestehen Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen der Spitze und Thiolgruppen der Probe („ $\text{CH}_3\text{-SH}$ “). Auf der Probe gibt es freie Elektronenpaare auf dem Schwefel-Atom der Thiolgruppe, dagegen keine auf der Spitze. Die Reibungskraftreihe der Kombination von $\text{CH}_3\text{-SH}$ und $\text{CH}_3\text{-SiO}_2$ muss noch geklärt werden.

Mit COOH -terminierter Si_3N_4 Spitze

Abbildung 5.30 zeigen die Bilder von OTS SAMs auf SiO_2 durch Kontaktmodus-AFM (links) und LFM (rechts) mit einer modifizierten Spitze. Die untersuchte Probe gleicht wieder der in Abbildung 5.23, allerdings wurde die Spitze nicht mit 1-Decanthiol, sondern mit 11-Mercaptoundecansäure, modifiziert. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und OTS-Inseln wird mit einer Kombination von „ COOH-CH_3 “ bezeichnet.

Merkwürdigerweise ist die Bildauflösung bei Kontaktmodus schlechter als bei LFM. Dabei spielt die hydrophile Eigenschaft der COOH -terminierten Spitze eine Rolle, weil bei Messung an der Luft wieder ein Wassermeniskus darauf entstehen kann. Im Hinblick auf die obscure Topographie des Kontaktmodus-Bildes kann man

nicht die genauen Stellen der adsorbierten OTS-Inseln erkennen.

In der Literatur wurden identische Helligkeitskontraste beobachtet, gleichgültig ob eine COOH- oder CH₃-modifizierte Spitze verwendet wird²⁷⁸.

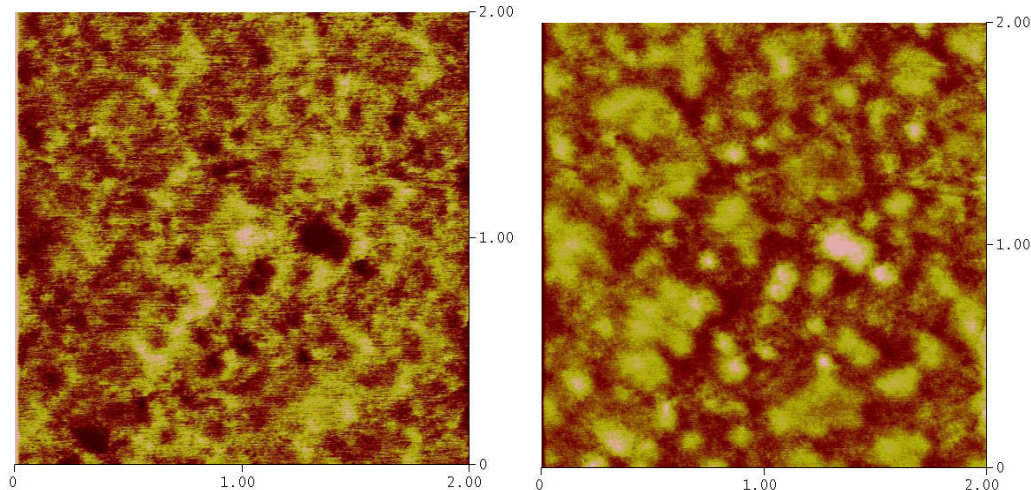


Abbildung 5.30. (links) Ex-Situ Kontaktmodus-AFM-Bild mit COOH-terminierter Spitze (rechts) LFM-Bild von partiellen OTS SAMs auf SiO₂ nach einer Reaktionszeit von 30s (2×2μm²), c(OTS)=5mM, Das Alter der OTS/Toluol Ausgangslösung = 10min.

5.4 Charakterisierung der OTS/MPTMS gemischten SAMs

Unseres Wissens wurde über die Präparation der OTS/MPTMS gemischten SAMs auf SiO₂ bislang nur von Choi et al. veröffentlicht (vgl. Kapitel 3.12.2)⁴⁴. Damals verwendeten sie ebenfalls eine 5mM OTS(MPTMS)/Toluol Ausgangslösung und führten gemeinsame oder zweistufige Adsorption durch. Unabhängig vom Präparationsverfahren dauerte jedoch jede Adsorption zwischen 30 min und einigen Stunden, was offensichtlich länger ist als bei uns (OTS < 2 min, MPTMS ≤ 40 min). Es scheint, dass sie das individuelle Bildungsverhalten von OTS und MPTMS nicht vorgeprüft haben. Ein Grund für eine solche längere Reaktionszeit ist nicht ersichtlich. Sogar im Fall von OTS SAMs selbst, die sie hergestellt haben, erhielten sie keine Dendriten, sondern runde Inseln. In der Tat kann man diese nicht von MPTMS-Inseln, insbesondere von großen MPTMS-Polymeren, morphologisch unterscheiden.

Die Kompliziertheit der Präparation hängt von der erwarteten Qualität der gemischten SAMs ab. Wird eine homogene Phasenverteilung angestrebt, lauten zwei entscheidende Beurteilungsmaßstäbe folgenderweise.

(1) Die Simplizität der Präparation: Aus wieviel Schritten besteht der ganze Prozess?

Muss man ein Risiko eingehen, dass die Reaktionsparameter, beispielsweise der Oberflächenzustand des Substrats, dazwischen außer Kontrolle sind?

- (2) Die Erkennbarkeit der unterschiedlichen Phasen bei AFM-Charakterisierung: Allgemein gesprochen zeigen oftmals OTS SAMs eine Morphologie, in der „große Dendriten“ und „kleine runde Inseln“ koexistieren. Verwendet man eine zu kleine Scangröße auf dem AFM-Bild der gemischten SAMs, ist eine vollständige Koexistenz schwer beobachtbar. Dieses Problem könnte durch einen größeren Scanbereich gelöst werden. Doch in einem Bild mit $1\mu\text{m}$ Kantenlänge sind MPTMS-Inseln bereits recht klein. Mit einer zu großen Scangröße sind MPTMS-Inseln schwer zu erkennen, es sei denn, dass sie in Form von Aggregaten adsorbieren. Doch stehen solche Spezies nicht mehr für eine Monoschicht, sondern ein dickeres Polymer. Dabei kann man schwer aus dem AFM-Linienprofil urteilen, ob eine adsorbierte Insel zum OTS oder MPTMS gehört.

Besser als mittels des Kontakt-Modus lassen sie sich durch den Helligkeitskontrast auf LFM-Bildern voneinander unterscheiden. In der Studie von Choi et al.⁴⁴ wird nicht erwähnt, dass neben $-\text{SH}$ noch oxidierter Schwefel ($-\text{SO}_3\text{H}$) existieren könnte. $-\text{SO}_3\text{H}$ besitzt auch freie Elektronenpaare. Dessen Auswirkung auf die Helligkeitskontraste der LFM-Bilder ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

5.4.1 Gemeinsame Adsorption

Die Unterschiede der Hydrolysefähigkeit sowie Adsorptionsgeschwindigkeit zwischen OTS- und MPTMS-Molekülen lösen die Schwierigkeiten der gemeinsamen Adsorption aus. Ungeachtet dessen, ob man die Zusammensetzung der gemischten SAMs kontrollieren und prognostizieren kann oder nicht, ist es bereits eine Herausforderung, beide Arten von SAMs erfolgreich adsorbieren zu lassen.

Das Hauptproblem liegt in der Reaktionszeit. Ist sie zu kurz (unterhalb einer Minute), sind die MPTMS-Moleküle gegenüber OTS für die Adsorption gar nicht kinetisch konkurrenzfähig. Es ist vorhersehbar, dass die Adsorbate auf SiO_2 überwiegend aus OTS-Inseln bestehen. Eine längere Adsorption bietet MPTMS-Molekülen zwar mehr Gelegenheit zur Hydrolyse und Adsorption, doch bei einminütiger Adsorption von OTS SAMs erreicht ihre Oberflächenbedeckung schon 75% (vgl. Abbildung 5.1d). Der Prozess wird ebenso von OTS dominiert. Außerdem wird bei höherer Oberflächenbedeckung die morphologische Charakterisierung wegen der obskuren Kontraste zwischen adsorbierten Inseln und unbedecktem SiO_2 schwieriger. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Forscher sich in einem

Dilemma befinden, eine kinetisch praktikable Reaktionszeit zu bestimmen.

Ein weiteres Problem liegt in der Nebenreaktion. Es ist vorstellbar, dass die Koadsorption durch veränderte Reaktionsparameter kinetisch machbarer ist. Ein Beispiel dafür ist die Konzentration der Ausgangslösung. Falls sie aus mehr MPTMS (>5mM) und weniger OTS (<5mM) besteht, könnte das Verhältnis von MPTMS in der gemischten SAMs gewissermaßen zunehmen. Trotzdem besteht auf alle Fälle immer ein Problem über die Nebenreaktion. Das heißt, dass vor der Adsorption die hydrolysierten OTS- und MPTMS-Moleküle in der gemischten Ausgangslösung im Voraus miteinander reagieren und Aggregate bilden können (siehe Abbildung 5.31). Adsorbieren solche Aggregate auf SiO₂, ist eine komplexe Zusammensetzung der Monoschicht (oder Multischicht) zu erwarten.

Gibt es eine alternative Charakterisierungsmethode, falls eine morphologische Analyse misslungen ist? Erfahrungsgemäß weisen MPTMS SAMs auf SiO₂ manchmal kein Signal vom Schwefel in XPS-Spektren auf. Ob MPTMS-Inseln in der „gemischten“ SAMs vorhanden sind, ist aus diesem Grunde schwierig zu bestätigen.

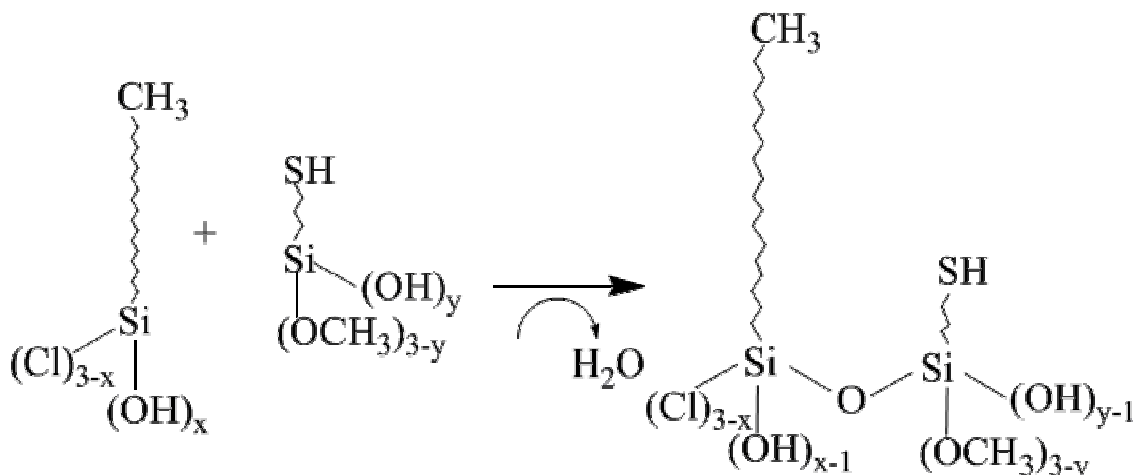


Abbildung 5.31. Im Laufe der gemeinsamen Adsorption könnten sich OTS- und MPTMS-Moleküle in der Ausgangslösung direkt verbinden.

Aufgrund der obengenannten Schwierigkeiten ist eine gemeinsame Adsorption bei uns zunächst ausgeschlossen.

5.4.2 Zweistufige Adsorption

Durch zweistufige Adsorption könnte die Aggregation von OTS-Molekülen mit MPTMS-Molekülen in der Ausgangslösung automatisch verhindert werden. Trotzdem stößt man mindestens noch auf nachstehende Schwierigkeiten:

- (1) Die Adsorptionsfolge: Steht OTS (OTS+MPTMS gemischte SAMs) oder MPTMS (MPTMS+OTS gemischte SAMs) für das erste adsorbierte Silan? Dabei

spielt ihre individuelle kritische Temperatur, T_c (vgl. Kapitel 3.5.6) eine Rolle⁵⁴.

- (2) Die Reaktionszeit: Bei der ersten Adsorption könnten die ersten Silan-Moleküle die Substratoberfläche lediglich teilweise bedecken. Falls ihre Oberflächenbedeckung zu hoch ist, findet möglicherweise das zweite Silan-Molekül anschließend keine freien Stellen zur Adsorption auf dem Substrat.

Wir müssen also die Oberflächenbedeckung näher betrachten. Dazu müssen die individuellen AFM-Bilder der beiden SAMs im gleichen Maßstab aufgenommen und verglichen werden. Bei identischer Konzentration und Reifungsdauer der Ausgangslösung ist die Oberflächenbedeckung der OTS SAMs viel größer als die der MPTMS SAMs. Zwecks besserer Erkennbarkeit wählen wir die geeignete Größe der AFM-Bilder von MPTMS SAMs, d.h. 1 μm Kantenlänge. Greift man Abbildung 5.32 (a) und (b) als Beispiele heraus, so zeigt sich, dass beide OTS-Topographien für nachfolgende MPTMS-Adsorption unpassend sind.

- (a) Die Oberflächenbedeckung der OTS-Inseln ist zu groß. Die übriggebliebenen freien Stellen sind zu eng, so dass die folgende MPTMS-Adsorption erschwert wird. Außerdem ist die Dichte der freien oberflächennahen OH-Gruppen begrenzt. Einige Autoren sind sogar der Auffassung, dass die dunklen Bereiche der AFM-Aufnahme, die üblicherweise als „nacktes“ SiO_2 bezeichnet wurden, tatsächlich für „*Liquid expanded (LE) Phase*“ steht. In Abbildung 5.32 sieht man zwischen den Inseln dunkle und hellere Bereiche: dies könnte auf LE-bedeckt und LE-frei hindeuten. In diesem Fall existieren wahrscheinlich keine freien oberflächennahen OH-Gruppen, die als Keimbildungsstellen dienen könnten. MPTMS-Adsorption findet dann nicht statt. Als Konsequenz muss man hinsichtlich der Auslegung der Reaktionszeit mehr oder weniger konservativ sein.
- (b) Obwohl die Oberflächenbedeckung der OTS-Inseln sich verkleinert, sind keine charakteristischen Dendriten zu beobachten. Ungeachtet der folgenden erhöhten Adsorptionsfähigkeit der MPTMS-Moleküle lassen sich die unterschiedlichen Phasen der gemischten SAMs schwer voneinander unterscheiden.

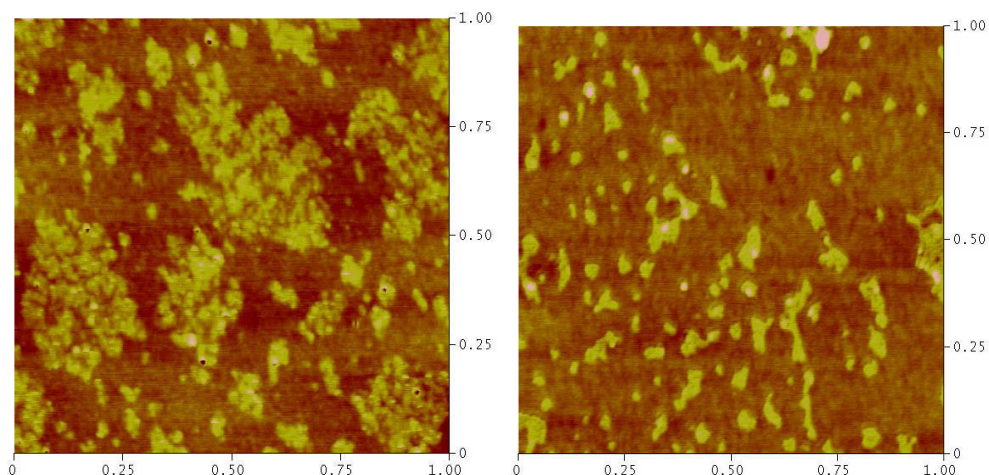


Abbildung 5.32. Zwei für die folgende MPTMS-Adsorption unpassende Topographien des teils von OTS SAMs bedeckten SiO_2 .

- (3) Wie behandelt man die Probe zwischen der ersten und zweiten Adsorption? Bei der Untersuchung über die Bildungskinetik von OTS oder MPTMS SAMs wurde die Probe im Ultraschallbad gereinigt. Auf diese Weise lassen sich teilweise Physisorbate entfernen. Die berechnete AFM-Oberflächenbedeckung kommt überwiegend aus Chemisorbaten.

Für die zweistufige Adsorption verhält es sich genau so. Nach der ersten Adsorption sind vermutlich Physisorbate auf SiO_2 vorhanden. Ohne ihre Entfernung haben sie eine undefinierte Substratoberfläche zur Folge. Die Oberflächenbedeckung der ersten SAMs wird überschätzt, d.h. höher als der ermittelte Wert von OTS SAMs „oder“ MPTMS SAMs auf SiO_2 , die nach der Adsorption im Ultraschallbad gereinigt wurden. Dabei passen die geplanten Reaktionsbedingungen nicht mehr zur zweiten Adsorption, so dass eine Behandlung zwischen beiden Adsorptionsschritten nötig ist.

OTS und MPTMS sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Eine Behandlung außerhalb der Glovebox erhöht das Risiko, dass eine kleine Spur von Wasser auf der Probe verbleibt. Nach der ersten Adsorption spülten Kumar et al.⁵⁴ und Choi et al.⁴⁴ die Probe einfach ab (ohne sie dazwischen ins Ultraschallbad einzutauchen).

Unter Berücksichtigung der verwendeten Konzentration (5mM) und Reifungsdauer (10min) der Ausgangslösung, dienen für OTS höchstens 30 s und für MPTMS höchstens 20 min als geeignete Kombination der Adsorptionszeit. Im Vergleich zur Abbildung 5.32 ist ein idealisierter Entwurf in Abbildung 5.33 skizziert. Diese Kombination hat folgende Vorteile.

1. Unter den individuellen Reaktionsbedingungen zeigen die adsorbierten OTS-

und MPTMS-Inseln jeweils ihre charakteristische Morphologie auf. Zur Phasenunterscheidung ist dies vorteilhaft.

- Die Oberflächenbedeckung in beiden Aufnahmen ist noch begrenzt. Ausreichend freie Stellen stehen noch der nachfolgenden Adsorption zur Verfügung.

Nachdem die individuelle Adsorptionszeit festgelegt wird, diskutieren wir wie folgt die Auswirkung der Reaktionsreihe.

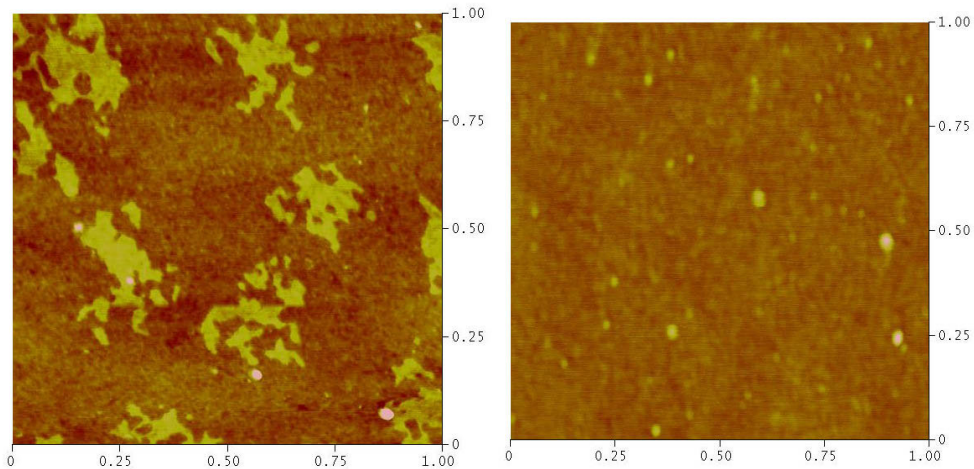


Abbildung 5.33. Ein idealisierter Entwurf zur Präparation der OTS/MPTMS gemischten SAMs aus zweistufiger Adsorption. Die Reaktionszeit beträgt jeweils 30s für OTS SAMs (a) und 20min für MPTMS SAMs (b)

OTS+MPTMS gemischte SAMs

In Abbildung 5.34 ist ein Tappingmodus-AFM-Bild von zweistufig präparierten OTS+MPTMS gemischten SAMs dargestellt. Die Adsorption dauerte 30s für OTS und 10min für MPTMS. Außer bei den polymerisierten Bällen variiert die Dicke der adsorbierten Inseln hauptsächlich zwischen 1 und 2.5 nm. Auf Grund der vielfältigen Inseldicken und der undefinierbaren Morphologie kann nicht hundertprozentig davon ausgegangen werden, dass dendritische OTS-Inseln mit kleinen MPTMS-Inseln nebeneinander existieren.

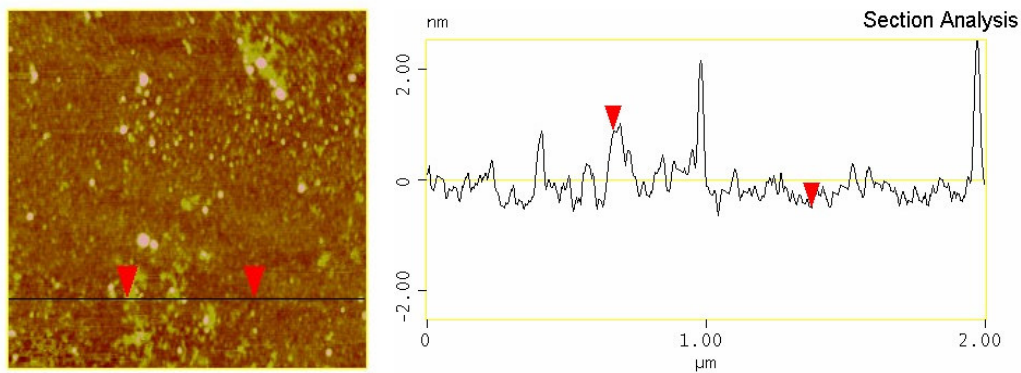


Abbildung 5.34. (links) Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) von OTS+MPTMS gemischten SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von OTS(30s)+MPTMS(10min). $c(\text{OTS})=c(\text{MPTMS})=5\text{mM}$, Das Alter der beiden Ausgangslösungen = 10min. (rechts). Der vertikale Abstand zwischen zwei roten Pfeilen beträgt 1.39nm

Nach der ersten Adsorption wurde SiO_2 zum Teil von OTS SAMs bedeckt. Da die Reaktion absichtlich unterbrochen wird, könnten die adsorbierten OTS-Inseln noch laterale hydrolysierte Si-OH Bindung(en) besitzen. Diese sind noch fähig, weiter zu dehydratisieren. Während der folgenden MPTMS-Adsorption besitzt das "gegenwärtige Substrat" sowohl oberflächnahe OH-Gruppen (auf dem Oxid) als auch laterale Si-OH Bindungen an den OTS-Molekülen.

Der entscheidende Punkt besteht darin, ob die hydrolysierten MPTMS-Moleküle in der Ausgangslösung erwartungsgemäß nach Mechanismus-B mit oberflächnahen OH-Gruppen reagieren. Wenn nicht, könnten sie sich nach Mechanismus-A mit lateralen Si-OH Gruppen verbinden (Abbildung 5.35). Infolgedessen befinden sie sich innerhalb benachbarter unverbundener adsorbierter OTS-Inseln. Auf diese Weise adsorbiert MPTMS „indirekt“ auf SiO_2 . Das heißt, dass eine solche MPTMS-Insel durch die Verbindung mit einer adsorbierten OTS-Insel auf SiO_2 vorliegt. Ihre ermittelte AFM-Dicke entspräche daher nicht der wahren Dicke einer Monoschicht.

Ein zusätzlicher Nachteil dieser Adsorptionsreihe besteht in der stärkeren Hydrolysefähigkeit der OTS-Moleküle. Soweit ein zu hoher verbleibender Wassergehalt auf SiO_2 oder in der Ausgangslösung vorliegt, könnte das Ausmaß der OTS-Adsorption die Erwartung übertreffen. Dabei reduziert sich die Anzahl der übriggebliebenen freien Stellen.

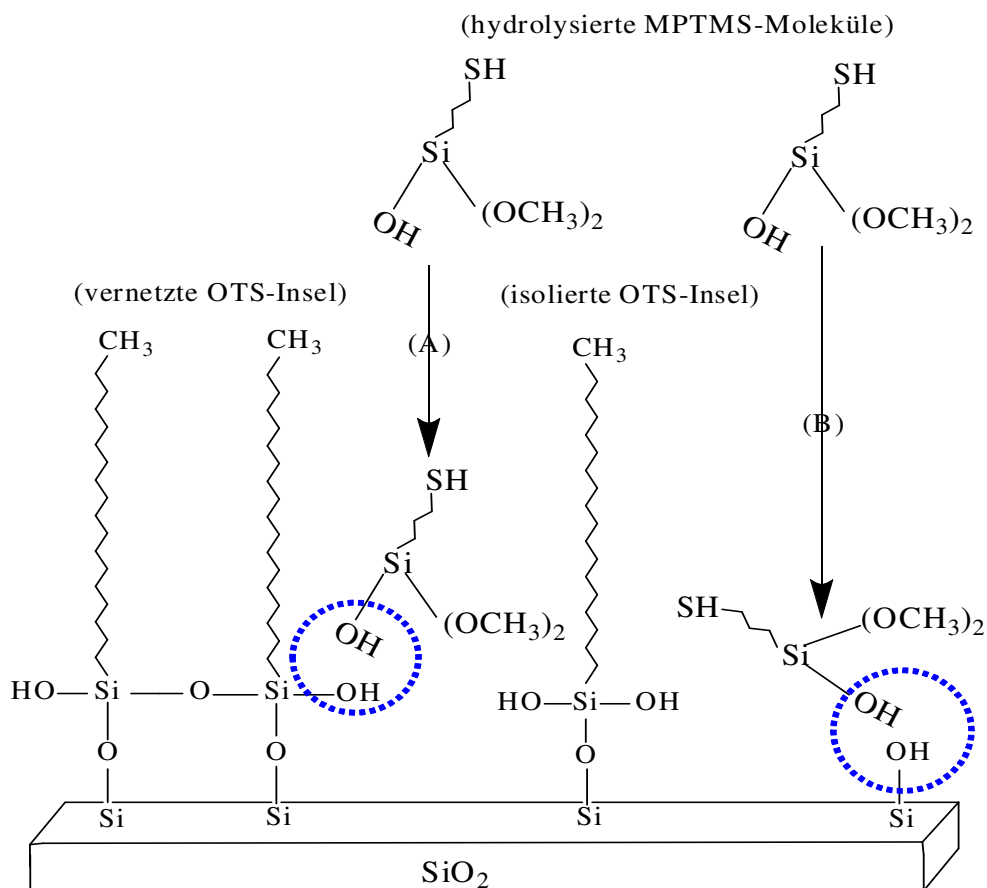


Abbildung 5.35. Zwei mögliche Adsorptionsmechanismen der hydrolysierten MPTMS-Moleküle auf „teilweise von OTS SAMs bedecktem SiO₂“. Die Si-OH Bindungen, die an der Dehydratation teilnehmen, sind mit blauen Kreisen gekennzeichnet

MPTMS+OTS gemischte SAMs

Die Si-OCH₃ Bindung des MPTMS-Moleküls hydrolysiert sehr schleppend. Eine mehrheitliche oder völlige Hydrolyse tritt daher selten in der Ausgangslösung auf. Bei dieser Reaktionsreihe besitzt SiO₂ nach dem ersten Schritt noch zahlreiche oberflächnahe OH-Gruppen wegen der geringen Oberflächenbedeckung der MPTMS-Inseln. Es ist für adsorbierte MPTMS-Inseln wenig wahrscheinlich, freie laterale Si-OH Gruppen zu besitzen. Während der anschließenden OTS-Adsorption reagieren die OTS-Moleküle in der Ausgangslösung bevorzugt mit oberflächnahen OH-Gruppen von SiO₂. Andere Möglichkeit, d.h. eine Dehydratation mit adsorbierten MPTMS-Inseln, ist grundsätzlich wegen des Mangels an solchen lateralen durch Hydrolyse gebildeten Si-OH Gruppen ausgeschlossen.

Wird die Substratoberfläche schon gleichmäßig von sporadisch verteilten

MPTMS-Inseln bedeckt, könnte der Raum für die neu adsorbierten OTS-Inseln zu eng sein, sich frei und unabhängig durch Vernetzung zu typischen Dendriten umzuwandeln.

Abbildung 5.36 zeigt AFM-Bilder von MPTMS+OTS gemischten SAMs mit einer Kantenlänge von 1 und 2 μm . Die Adsorption dauerte jeweils 20 min für MPTMS und 15 s für OTS. Ob beide SAMs auf der Oberfläche koexistieren, kann mittels Dickenunterschieden nicht zuverlässig belegt werden. Eine Alternative bietet dagegen die morphologische Charakterisierung. In Abbildung 5.36 (links) koexistieren die großen Inselgruppen und die kleinen Rundinseln. Auf einem Bild mit verdoppelter Scangröße verteilen sich die zwei Phasen noch gleichmäßig und definiert (Abbildung 5.36-rechts). Wie früher gesagt, aus der Inseldicke kann man schwer beurteilen, aus welchem Silan die adsorbierte Insel stammt. Da MPTMS das einzige Ausgangsmaterial der ersten Adsorption ist, könnte die Anwesenheit der adsorbierten MPTMS-Inseln auch durch eine gleichzeitig hergestellte „Blindprobe“, d.h. ohne anschließende OTS-Adsorption, überprüft werden. Beim Vergleich der AFM-Bilder ist die Morphologie in Abbildung 5.36 besser als jene von Choi et al.⁴⁴, in der man kaum typische OTS-Dendriten beobachten kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Machbarkeit der MPTMS+OTS gemischten SAMs jene der OTS+MPTMS gemischten SAMs übersteigt.

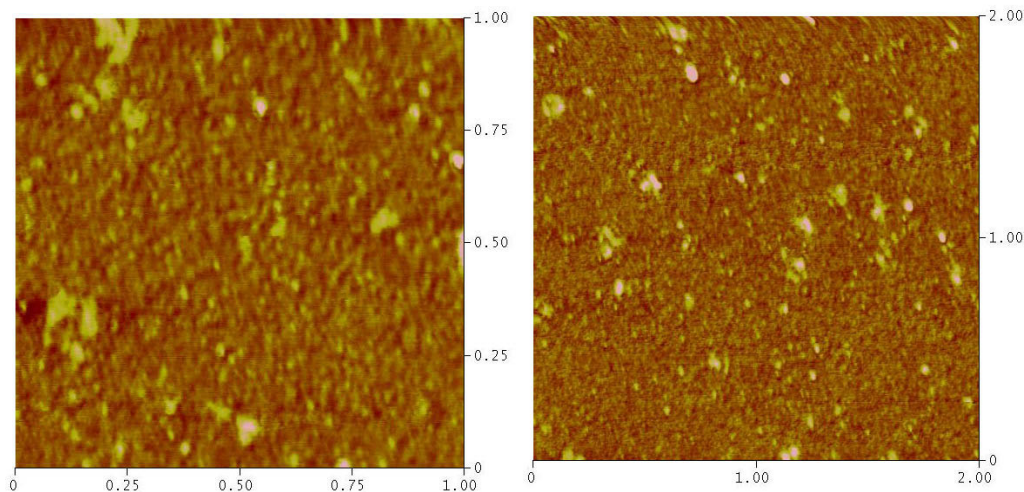


Abbildung 5.36. Ex-Situ Tapping-Modus-AFM-Bild von partiellen MPTMS+OTS SAMs auf SiO_2 nach einer Reaktionszeit von 20min (MPTMS) +15s (OTS) (a) ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) (b) ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), $c(\text{MPTMS})=c(\text{OTS})5\text{mM}$, Das Alter der Lösung = 5min

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, OTS-, MPTMS-, und MPTMS/OTS gemischte SAMs aus der Lösung auf SC-1 chemisch oxidierten Siliziumwafern („SiO₂“) zu präparieren.

Die Adsorption der OTS oder MPTMS SAMs auf SiO₂ wird von zwei konkurrierenden Reaktionen bestimmt, d.h. „Selbstaggregation“ in der Ausgangslösung und „Oberflächendehydratation“ des SiO₂-Substrates. Die beiden Alkylsiloxan-SAMs weisen unterschiedliches Bildungsverhalten auf. Die Reifungsdauer der Ausgangslösung vor der Adsorption wirkt sich signifikant auf die Bildung der OTS SAMs aus, demgegenüber ist bei MPTMS SAMs kein Einfluß zu beobachten. Für OTS SAMs sind große Dendriten oftmals von kleinen Rundinseln umgeben, dagegen für MPTMS SAMs treten prinzipiell nur sporadisch verteilte kleine Rundinseln auf.

Die Abwesenheit des Chlor-Signals in XPS-Spektren bestätigt, dass innerhalb der Adsorption die Si-Cl Bindungen der OTS-Moleküle zum größten Teil hydrolysiert werden. Doch für MPTMS SAMs ist in C 1s-Spektren ein Peak bei 286.4 eV, der der unhydrolysierten Si-OCH₃ Bindung entspricht, zu beobachten. Die Hydrolysefähigkeit der Si-Cl Bindung des OTS ist erwartungsgemäß stärker als jene der Si-OCH₃ Bindung des MPTMS. Diese Tendenz samt dem Unterschied in der Alkylkettenlänge wirkt sich beträchtlich auf die Bildung und die Morphologie der adsorbierten Inseln aus. Bei gleicher Konzentration (5 mM) und Reifungsdauer der Ausgangslösung bilden sich OTS SAMs viel schneller als MPTMS SAMs bei Raumtemperatur. Sie hat auch eine größere Oberflächenbedeckung wegen der seitlichen Vernetzung zur Folge. Diese Beobachtung zeigt eine prognostizierbare kinetische Schwierigkeit zur Präparation der OTS/MPTMS gemischten SAMs durch Koadsorption. Grund hierfür ist, dass die Adsorption voraussichtlich von OTS-Molekülen dominiert wird. Darüber hinaus ist Aggregation zwischen hydrolysierten OTS- und MPTMS-Molekülen nicht ausgeschlossen.

Neben der Koadsorption steht in der zweistufigen Adsorption ein weiteres herkömmliches Verfahren zur Verfügung. Das Endprodukt kann nach der Reaktionsreihe der Silane mit „OTS+MPTMS“ oder „MPTMS+OTS“ gemischte SAMs bezeichnet werden. Unter Berücksichtigung der individuellen

Oberflächenbedeckung und Morphologie wurde eine Rezeptur aufgestellt, in der die Adsorption jeweils höchstens 30s (für OTS) und 20 min (für MPTMS) dauert.

Angesichts der vielfältigen Inselstruktur, d.h. Monoschicht, polymerisierte Bälle, und sogar Multischicht, ist eine Phasenunterscheidung nach der Dicke, z.B. mittels AFM, nicht zu erwarten.

Die Existenz der lateralen unvernetzten Si-OH Gruppen der adsorbierten OTS-Inseln könnte die Präparation der homogenen OTS+MPTMS gemischten SAMs erschweren. In diesem Fall ist es fraglich, ob die hydrolysierten MPTMS-Moleküle vollständig wie geplant mit oberflächennahen OH-Gruppen von SiO₂ reagieren. Mit einer umgekehrten Reaktionsreihe löst sich das Problem von selbst, da die adsorbierten MPTMS-Inseln hauptsächlich unhydrolysierte seitliche Si-OCH₃ Gruppen besitzen. Die morphologische Erkennbarkeit unterstützt die Machbarkeit der Präparation der MPTMS+OTS gemischten SAMs.

Die unterschiedlichen Messmodi des AFM, mit denen die Morphologie der OTS SAMs aufgenommen wurde, ergaben deutliche Unterschiede in ihrem Erscheinungsbild. Im Vergleich zum Tappingmodus sind die Grenzen der OTS-Inseln auf Kontaktmodus-Bildern nur undeutlich erkennbar. Die großen Inseln erscheinen nicht so dendritisch. Die Ursache dieser Phänomene könnte am Wassermeniskus zwischen Spitze und Probe liegen, da die Messung nicht in Flüssigkeit, sondern an Luft durchgeführt wurde. Auf LFM-Bildern sind die adsorbierten OTS-Inseln heller als unbedecktes SiO₂, während die MPTMS-Inseln dunkler als SiO₂ aussehen. Eine ähnliche Auswirkung der Messmodi auf die Morphologie der MPTMS SAMs wurde nicht beobachtet.

Durch die Adsorption von 1-Decanthiol lässt sich die Si₃N₄-AFM-Spitze modifizieren. Eine solche CH₃-terminierte Spitze ist hydrophob und verursacht einen gegenteiligen Helligkeitskontrast auf LFM-Bildern der adsorbierten OTS-Inseln

7. Ausblick

Diese Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Präparation und Charakterisierung der „OTS“, „MPTMS“, und „OTS/MPTMS gemischten SAMs“. Einige davon sind offensichtlich vielversprechend, andere müssen noch in Zukunft genauer untersucht werden. Dieses Kapitel will einen Überblick über das weitere mögliche methodische und inhaltliche Vorgehen geben.

7.1 Methodische Verbesserungen

Veränderung des Wassergehalts

Im allgemeinen hat das SiO₂-Substrat einen identischen Oberflächenzustand nach der gleichen Vorbehandlung. Wird die Präparation in einer von Stickstoff erfüllten Glovebox durchgeführt, wird die Auswirkung der Feuchtigkeit auf den Wassergehalt der Substratoberfläche sowie der Ausgangslösung geschwächt. Dies ist allerdings nur eine passive Methode, um den Wassergehalt des Systems in einem gewissen Bereich zu halten. Zur kontrollierten Veränderung müssen aktive Maßnahmen ergriffen werden.

Auf AFM-Bildern sind immer polymerisierte OTS-Bälle zu beobachten. Sie stammen aus schneller Aggregation und reduzieren die Qualität der OTS SAMs. Bei niedrigem Wassergehalt neigen die hydrolysierten OTS-Moleküle nicht dazu, miteinander zu aggregieren. Dieses Ziel wird erreicht durch die Verwendung des wasserfreien Toluols als Lösungsmittel, allerdings verlangsamt sich dabei die Adsorption wegen der geringen Hydrolysefähigkeit. Das ist besonders für die Bildung der MPTMS SAMs nachteilig.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass ein Wassergehalt zwischen 0.03% (Maximum von ACS Reagenz-Toluol) und 0.001% (Maximum des wasserfreien Toluols) erforderlich ist. Dieser geplante Wert lässt sich über ein Molekularsieb steuern und mittels Karl-Fischer Titration bestimmen.

Zusammenhang zwischen pH-Wert und Hydrolyseausmaß

Während der Hydrolyse des OTS-Moleküls entsteht HCl als ein Nebenprodukt.

Die Ausgangslösung wird wegen des ionisierten H^+ mehr oder weniger sauer. Aufgrund der Veränderung des pH-Wertes der übrigen Ausgangslösung könnte man das Ausmaß angeben, wie weit die Hydrolyse verläuft. Dazu könnte ein elektronisches pH-Meter eingesetzt werden. Die Hydrolyse selbst steht für eine reversible Reaktion. Falls deren Ausmaß nicht zufriedenstellend ist, könnte man sie durch Zugabe einer Base, beispielsweise NaOH, verbessern. Voraussetzung ist, dass die zugegebene Lauge die Adsorption nicht beeinflusst.

Gegenüber OTS steht CH_3OH als Nebenprodukt der Hydrolyse des MPTMS-Moleküls. Die Ionisierungsfähigkeit des Methanols ist vermutlich sehr begrenzt. Die Hydrolysefähigkeit der MPTMS-Moleküle verbessert sich augenscheinlich mit abnehmendem pH-Wert der Ausgangslösung⁵².

Reaktionstemperatur

Für OTS liegt die kritische Temperatur, T_c , in der Nähe der Raumtemperatur (vgl. Kapitel 3.5.6). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Präparation ebenfalls in diesem Bereich durchgeführt. Die Bildung der OTS SAMs ist mit weniger polymerisierten Bällen bei niedriger Temperatur begünstigt. Doch ist OTS von sich aus sehr feuchtigkeitsempfindlich, infolgedessen eignet sich nicht das Wasserbad für die Abkühlung. In dieser Hinsicht kommt der experimentelle Aufbau von Brzoska et al. in Betracht¹⁰⁸.

in-situ AFM-Messung

Durch in-situ AFM-Messung kann man das Bildungsverhalten einer bestimmten adsorbierten Insel laufend beobachten. Die Schwierigkeit liegt in der entsprechenden zusätzlichen Ausrüstung.

Quasi-Adsorption

Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich zweistufige Adsorption zur Präparation der OTS/MPTMS gemischten SAMs durchgeführt. Die Realisierbarkeit der Koadsorption wird wegen der kinetischen Schwierigkeiten zunächst ausgeschlossen. Jedoch ist die Unterscheidbarkeit der verschiedenen Phasen nach zweistufiger Adsorption noch nicht total zufriedenstellend.

Ein neues Verfahren, welches die Vorteile der Ko- und zweistufigen Adsorption vereinigt, wird hier vorgeschlagen. Wir nennen dies „Quasi-Koadsorption“. Führt man „MPTMS(20 min)+OTS(30 s) gemischte SAMs“ als Beispiel an, verläuft der Prozess folgendermaßen.

1. Adsorbieren MPTMS-Moleküle auf SiO_2 in der MPTMS/Toluol Ausgangslösung (wie immer)

2. Am Ende der MPTMS-Adsorption wird OTS in die Ausgangslösung zugegeben. Präzise gesagt, nach 19.5 minütiger MPTMS-Adsorption wird OTS in die Ausgangslösung zugegeben. Das teilweise von MPTMS SAMs bedeckte Substrat wird 0.5 Minuten lang weiter in der neuen „MPTMS/OTS gemischten Ausgangslösung“ belassen.
3. Die Probe wird aus der Glovebox genommen und gereinigt.

Auf diese Weise wird die Probenbehandlung zwischen der ersten und der zweiten Adsorption in Fall der traditionellen zweistufigen Adsorption gespart. Die „echte Koadsorption“ dauert nur eine halbe Minute. Die Aggregation zwischen hydrolysierten OTS und MPTMS-Molekülen (vgl. Abbildung 5.30) ist vermutlich nicht so schlimm wie die traditionelle Koadsorption.

Die erzeugte Probe könnte „MPTMS(19.5+0.5 min)+OTS(0.5min) gemischte SAMs“ genannt werden.

Deaktivierung

Wie in Kapitel 3.5.8 gesagt, kann TMCS die oberflächennahen OH-Gruppen auf SiO₂ teilweise blockieren und die undehydratisierten (oder unvernetzten) seitlichen Si-OH Gruppen der adsorbierten OTS-Inseln absättigen.

Es ist interessant, ob diese Deaktivierung auf die Herstellung der zweistufig adsorbierten OTS+MPTMS gemischten SAMs angewendet werden könnte. Grund hierfür ist, wird ein Teil der oberflächennahen OH-Gruppen während der OTS-Adsorption blockiert, lässt sich die Oberflächenbedeckung der OTS-Inseln verkleinern. Falls die adsorbierten TMCS-Moleküle durch eine folgende chemische Reaktion entfernt werden können, werden diese oberflächennahen OH-Gruppen wieder exponiert. Auf diese Weise stehen mehr Adsorptionsstellen für die anschließende MPTMS-Adsorption zur Verfügung. Es ist von Interesse, ob sich das Verhältnis der MPTMS SAMs in gemischten SAMs dadurch erhöht oder nicht.

verschiedene take-off-Winkel bei XPS-Messung

Im Rahmen dieser Arbeit betrug der take-off-Winkel (Definition siehe Kapitel 3.9.1) bei der XPS-Messung stets 45⁰. Erfahrungsgemäß ist manchmal kein Schwefel-Signal von MPTMS SAMs auf SiO₂ zu beobachten. Die Ursache für diese Abwesenheit ist noch nicht geklärt. Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, muss die XPS-Messung bei verschiedenem, insbesondere vergrößertem take-off-Winkel durchgeführt werden.

Wasserkontaktwinkel

Mit Hilfe der Wasserkontaktwinkel-Messung lässt sich die hydrophile Eigenschaft der OTS/MPTMS gemischten SAMs bestimmen. Dazu wird ein Goniometer benötigt. Die idealen gemischten SAMs werden simultan von unpolaren hydrophoben Gruppen ($-\text{CH}_3$) und polaren hydrophilen Gruppen ($-\text{SH}$) gleichmäßig terminiert. Ob deren Wasserkontaktwinkel dem Cassie'schen Gesetz (vgl. Kapitel 3.12.3.2) folgt oder nicht, ist allerdings noch zu überprüfen.

7.2 Inhaltliche Weiterentwicklung

Quantitative XPS-Analyse

Wird die Adsorptionszeit verlängert, nimmt die Intensität des Kohlenstoff-Peaks in XPS-Spektren wegen der erhöhten Oberflächenbedeckung zu. Mit quantitativer Analyse gewinnt man eine präzisere Zusammensetzung der gemischten SAMs. Für MPTMS SAMs ist ein zusätzlicher Peak aus unhydrolysierten Si-OCH_3 Bindungen zu erkennen. Wenn es sich so verhält, ist die Existenz der adsorbierten MPTMS-Inseln ungeachtet des eventuellen Signalmangels vom Schwefel bestätigt. Das erbringt den Beweis für die Machbarkeit der Koadsorption und zwei Arten zweistufiger Adsorption.

Spitze-Modifikation mit anderen funktionellen Gruppen

Es ist perspektivisch bedeutsam, die AFM-Spitze mit anderen terminierenden funktionellen Gruppen wie z.B. $-\text{NH}_2$ oder $-\text{CF}_3$ zu modifizieren. Die Messung könnte in Flüssigkeit mit unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden, um die entsprechenden Kraft-Abstand-Kurven gegenüberzustellen.

Helligkeitskontraste auf LFM-Bildern der OTS/MPTMS gemischten SAMs

Die Helligkeitskontraste auf LFM-Bildern sind gleichfalls von terminierenden funktionellen Gruppen der Spitze und Probe abhängig. In Seite 100 hat es sich bestätigt, dass die CH_3 -funktionalisierte AFM-Spitze die Auflösung der Kontaktmodus-Bilder verbessert. Trotzdem ist es uns noch nicht gelungen, die unterschiedlichen Phasen der OTS/MPTMS gemischten SAMs durch die Helligkeitskontraste auf LFM-Bildern zu unterscheiden.

8. Literaturverzeichnis

1. A. Ulman. *An Introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to Self-assembly*. Boston, MA: Academic Press; 1991.
2. Jacob Sagiv *J. Am. Chem. Soc.* 1980;102(1):92-98.
3. Ralph G. Nuzzo, David L. Allara *J. Am. Chem. Soc.* 1983;105(13):4481-4483.
4. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman *Journal of Colloid and Interface Science*. 1946;1:513.
5. W. C. Bigelow, E. Glass, W. A. Zisman *Journal of Colloid and Interface Science*. 1947;2:563.
6. Ulman A. *Chem. Rev.* 1996;96:1533-1554.
7. M. J. Lercel, R. C. Tiberio, P. F. Chapman, G. Craighead, C. W. Sheen, A. N. Parikh, and D. L. Allara *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1993;11 (6)(Nov/Dec):2823-2828.
8. Shaporenko A, Cyganik P, Buck M, Ulman A, Zharnikov M. *Langmuir*. 2005;21(18):8204-8213.
9. P. Guyot-Sionnest, R. Superfine, J.H. Hunt and Y.R. Shen *Chemical Physics Letters*. 1988;144:1-5.
10. A.H. Carim, M.M. Dovek, C.F. Quate, R. Sinclair, and C. Vorst *Science*. 1987;237:630-633.
11. Myung M. Sung, G. Jonathan Kluth, and Roya Maboudian *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1999;17 (2)(Mar/Apr):540-544.
12. Fang Tian, Xudong Xiao, M. M. T. Loy, Chen Wang and Chunli Bai *Langmuir*. 1999;15(1):244-249.
13. Xu-Dong Xiao, Gang-Yu Liu, Deborah H. Charych, Miquel Salmeron *Langmuir*. 1995;11(5):1600-1604.
14. Xudong Xiao, Jun Hu, Deborah H. Charych, and Miquel Salmeron *Langmuir*. 1996;12(2):235-237.
15. Nakagawa T, Ogawa K, Kurumizawa T. *Langmuir*. 1994;10(2):525-529.
16. Kessel CR, Granick S. *Langmuir*. 1991;7(3):532-538.
17. John Peanasky, Hildegard M. Schneider, Steve Granick, Carl R. Kessel *Langmuir*. 1995;11(3):953-962.
18. D. K. Schwartz, S. Steinberg, J. Israelachvili, and J. A. N. Zasadzinski *Phys. Rev. Lett.* 1992;69:3354-3359.
19. David W. Britt and Vladimir Hlady *Journal of Colloid and Interface Science*. 1996;178:775-784.
20. Vladmir V. Tsukruk, and Valery N. Bliznyuk *Langmuir*. 1998;14(2):446-455.
21. Shih Song Cheng, Daniel A. Scherson, and Chaim N. Sukenik *J. Am. Chem. Soc.*

-
- 1992;114(13):5436-5437.
22. Rivka Maoz and Jacob Sagiv *Journal of Colloid and Interface Science*. 1984;100:465-496.
 23. Julio Gun and Jacob Sagiv *Journal of Colloid and Interface Science*. 1986;112:457-472.
 24. Julio Gun, Radu Iscovici and Jacob Sagiv *Journal of Colloid and Interface Science*. 1984;101:201-213.
 25. Mark E. McGovern, Krishna M. R. Kallury, and Michael Thompson *Langmuir*. 1994;10(10):3607-3614.
 26. J. Reena Banga, Jack Yarwood, Anthony M. Morgan, Brian Evans, and Jaqueline Kells *Langmuir*. 1995;11(11):4393-4399.
 27. Ohtake T, Mino N, Ogawa K. *Langmuir*. 1992;8(9):2081-2083.
 28. Noo Li Jeon, Krista Finnie, Kimberly Branshaw, and Ralph G. Nuzzo *Langmuir*. 1997;13(13):3382-3391.
 29. Lauren N. Mitchon and J. M. White *Langmuir*. 2006;22(15):6549-6554.
 30. Wade R. Thompson and Jeanne E. Pemberton *Langmuir*. 1995;11(5):1720-1725.
 31. Nolan Tillman, Abraham Ulman, Jay S. Schildkraut, and Thomas L. Penner *J. Am. Chem. Soc.* 1988;110(18):6136-6144.
 32. D. Devaprakasam, S. Sampath, and S.K. Biswas *Langmuir*. 2004;20(4):1329-1334.
 33. Om Prakash Khatri and S.K. Biswas *Surface Science*. 2004;572:228-238.
 34. Boike L. Kropman, Dave H.A. Blank, Horst Rogalla *Thin Solid Films*. 1998;327-329:185-190.
 35. H. O. Finklea, L. R. Robinson, A. Blackburn, B. Richter, D. Allara, T. Bright *Langmuir*. 1986;2(2):239-244.
 36. David L. Allara, Atul N. Parikh, Francis Rondelez *Langmuir*. 1995;11(7):2357-2360.
 37. Jae P. Lee, Hee K. Kim, Chan R. Park, Gyoosoon Park, Hyon T. Kwak, Sang M. Koo, and Myung M. Sung *J. Phys. Chem. B*. 2003;107(34):8997-9002.
 38. Randy De Palma, Wim Laureyn, Filip Frederix, Kristien Bonroy, Jean-Jaques Pireaux, Gustaaf Borghs, and Guido Maes *Langmuir*. 2007;23(2):443-451.
 39. John A. Howarter and Jeffrey P. Youngblood *Langmuir*. 2006;22(26):11142-11147.
 40. Z.Q. Wei, C. Wang, C.F. Zhu, C.Q. Zhou, B. Xu, C.L. Bai *Surface Science*. 2000;459:401-412.
 41. Jinyoung Park, Haiwon Lee *Materials Science and Engineering C*. 2004;24:311-314.
 42. H. Zhang, H.-X. He, J. Wang, T. Mu, Z.-F. Liu *Appl. Phys. A*. 1998;66:S269-271.
 43. Denise F. Siqueira Petri, Gerhard Wenz, Peter Schunk, and Thomas Schimmel *Langmuir*. 1999;15(13):4520-4523.
 44. Inhee Choi, Younghun Kim, Sung Koo Kang, Jeongjin Lee, and Jongheop Yi *Langmuir*. 2006;22(11):4885-4889.
 45. Chi-Fan Chen, Shien-Der Tzeng, Meng-Hsien Lin, and Shangjr Gwo *Langmuir*. 2006;22(18):7819-7824.
 46. Emma M. E. Kristensen, Fredrik Norder, Håkan Rensmo, Tim Bowden, Jöns Hilborn, and Hans Siegbahn *Langmuir*. 2006;22(23):9651-9657.

-
47. T.J. Horr, P.S. Arora *Colloids and Surfaces A*. 1997;126:113-121.
 48. Xiaoyan Song, Jin Zhai, Yilin Wang, Lei Jiang *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;298:267-273.
 49. Dirk G. Kurth and Thomas Bein *Langmuir*. 1993;9(11):2965-2973.
 50. Minghui Hu, Suguru Noda, Tatsuya Okubo, Yukio Yamaguchi, Hiroshi Komiyama *Applied Surface Science*. 2001;181:307-316.
 51. Xiaohua Huang, Huizhong Huang, Nianzu Wu, Ruisheng Hu, Tao Zhu, Zhongfan Liu *Surface Science*. 2000;459:183-190.
 52. Stephen R. Wasserman, Yu-Tai Tao, and George M. Whitesides *Langmuir*. 1989;5(4):1074-1087.
 53. Vladimir V. Tsukruk, Lorraine M. Lander, and William J. Brittain *Langmuir*. 1994;10(4):996-999.
 54. Kumar N, Maldarelli C, Steiner C, Couzis A. *Langmuir*. 2001;17(25):7789-7797.
 55. Ge S, Takahara A, Kajiyama T. *Langmuir*. 1995;11(4):1341-1346.
 56. B. C. Bunker, R. W. Carpick, R. A. Assink, M. L. Thomas, M. G. Hankins, J. A. Voigt, D. Sipola, M. P. de Boer, and G. L. Gulley *Langmuir*. 2000;16(20):7742-7751.
 57. Frechette J, Maboudian R, Carraro C. *Langmuir*. 2006;22(6):2726-2730.
 58. Bharat Bhushan, Toshi Kasai, Gerit Kulik, Laura Barbieri, Patrik Hoffmann *Ultramicroscopy*. 2005;105:176-188.
 59. anonymous. *New Scientist*. 1983;98:20.
 60. Schreiber F. *Progress in Surface Science*. 2000;65:151-256.
 61. Paul E. Laibinis, George M. Whitesides, David L. Allara, Yu-Tai Tao, Atul N. Parikh, and Ralph G. Nuzzo *J. Am. Chem. Soc.* 1991;113(19):7152-7167.
 62. Carlo Carraro, Oranna W. Yauw, Myung M. Sung, and Roya Maboudian *J. Phys. Chem. B*. 1998;102(23):4441-4445.
 63. Atul N. Parikh, David L. Allara, Issam Ben Azouz, and Francis Rondelez *J. Phys. Chem.* 1994;98(31):7577-7590.
 64. Zhao X, Kopelman R. *J. Phys. Chem.* 1996;100(26):11014-11018.
 65. Jiyu Fang and Charles M. Knobler *J. Phys. Chem.* 1995;99(26):10425-10429.
 66. Florin Andrei Nae, Nagahiro Saito, Atsushi Hozumi, and Osamu Takai *Langmuir*. 2005;21(4):1398-1402.
 67. Junsic Hong, David W. Porter, Raghavasimhan Sreenivasan, Paul C. McIntyre, and Stacey F. Bent *Langmuir*. 2007;23(3):1160-1165.
 68. Kazuyuki Hayashi, Hiroyuki Sugimura, Osamu Takai *Applied Surface Science*. 2002;188:513-518.
 69. Hiroyuki Sugimura, Takayuki Hanji, Kazuyuki Hayashi, Osamu Takai *Ultramicroscopy*. 2002;91:221-226.
 70. Jinping Dong, Anfeng Wang, K.Y. Simon Ng, Guanzhao Mao *Thin Solid Films*. 2006;515:2116-2122.

-
71. N.G. Semaltianos *Surface & Coatings Technology*. 2007;201:7327-7338.
 72. W. Robert Ashurst, Christina Yau, Carlo Carraro, Christina Lee, G. Jonathan Kluth, Roger T. Howe, Roya Maboudian *Sensors and Actuators A*. 2001;91:239-248.
 73. Kazuyuki Hayashi, Nagahiro Saito, Hiroyuki Sugimura, Osamu Takai and Nobuyuki Nakagiri *Ultramicroscopy*. 2002;91:151-156.
 74. W.Zisman, N.K.Adam, R.J.Good *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. Washington, DC: American Chemical Society; 1964.
 75. Laibinis P.E., Whitesides G.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(23):9022-9028.
 76. Mary J. Wirth, R.W. Peter Fairbank, Hafeez O. Fatunmbi *Science*. 1997;275:44-47.
 77. Valsesia A, Colpo P, Meziani T, Lisboa P, Lejeune M, Rossi F. *Langmuir*. 2006;22(4):1763-1767.
 78. R. Tero, M. Takizawa, Y.J. Li, M. Yamazaki, T. Urisu *Applied Surface Science*. 2004;238:218-222.
 79. Bharat Bhushan, Ashok V. Kulkarni, Vilas N. Koinkar, Mathieu Boehm, Ludovic Odoni, Claude Martelet, and Michel Belin *Langmuir*. 1995;11(8):3189-3198.
 80. Eiji Ando, Yoshiki Goto, Kazuhisa Morimoto, Katsuhiko Ariga and Yoshio Okahata *Thin Solid Films*. 1989;180:287-291.
 81. Peng Jiang, Shun-Yu Li, Hiroyuki Sugimura, Osamu Takai *Applied Surface Science*. 2006;252:4230-4235.
 82. C.S. Dulcey, J.H. Georger, Jr., V. Krauthamer, D.A. Stenger, T.L. Fare, and J.M. Calvert *Science*. 1991;252:551-554.
 83. Walter J. Dressick and Jeffrey M. Calvert *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*. 1993;32:5829-5839.
 84. Calvert J.M. *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1993;11 (6):2155-2163.
 85. Atsuhisa Inoue, Wataru Mizutani, Takao Ishida, Nami Choi, Hiroshi Tokumoto *Applied Surface Science*. 1999;144-145:425-429.
 86. H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, B. Basnar, M. Vallant, and G. Friedbacher *Langmuir*. 1999;15(6):1899-1901.
 87. You Lung Chen, Shaun Chen, Curtis Frank and Jacob Israelachvili *Journal of Colloid and Interface Science*. 1992;153:244-265.
 88. Foisner J, Glaser A, Leitner T, Hoffmann H, Friedbacher G. *Langmuir*. 2004;20(7):2701-2706.
 89. T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H.Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, and G. Friedbacher *J. Phys. Chem. B*. 1998;102(37):7190-7197.
 90. Brunner H, Vallant T, Mayer U, Hoffmann H. *Langmuir*. 1996;12(20):4614-4617.
 91. David L. Angst, Gary W. Simmons *Langmuir*. 1991;7(10):2236-2242.
 92. Tripp C.P, Hair M.L. *Langmuir*. 1992;8(4):1120-1126.
 93. Tripp C.P, Hair M.L. *Langmuir*. 1995;11(4):1215-1219.
 94. C.P. Tripp, R.P.N. Veregin, M.N.V. McDougall, and D. Osmond *Langmuir*. 1995;11(6):1858-1859.
 95. Bierbaum K, Grunze M, Baski A.A, Chi L.F, Schrepp W, Fuchs H. *Langmuir*.

- 1995;11(6):2143-2150.
96. Rye R.R, Nelson G.C, Dugger M.T. *Langmuir*. 1997;13(11):2965-2972.
97. A. J. van Roosmalen and J. C. Mol *J. Phys. Chem.* 1979;83(19):2485-2488.
98. N. F. De Rooij, R. J. S. Sieverdink and R. M. Tromp *Thins Solid Films*. 1977;47:211-218.
99. Iler R.K. *The Chemistry of Silica*. New York: Wiley; 1979.
100. J.Dabrowski, H. Müssig *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces*: World Scientific Publishing Co.; 2000.
101. Zhuravlev L.T. *Langmuir*. 1987;3(3):316-318.
102. J. D. Le Grange, J. L. Markham, and C. R. Kurkjian *Langmuir*. 1993;9(7):1749-1753.
103. Stephen R. Wasserman, George M. Whitesides, Ian M. Tidswell, Ben M. Ocko, Peter S. Pershan, and John D. Axe *J. Am. Chem. Soc.* 1989;111(15):5852-5861.
104. J.D. Madeley, R.C. Richmond
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1972;389:92-96.
105. Xu L, Salmeron M. *Langmuir*. 1998;14(8):2187-2190.
106. George Carson, Steve Granick *J. Appl. Polym. Sci.* 1989;37:2767-2772.
107. George Carson, Steve Granick *J. Mater. Res.* 1990;5(8):1745-1751.
108. Brzoska J.B, Azouz I.B, Rondelez F. *Langmuir*. 1994;10(11):4367-4373.
109. Silberzan P, Leger L, Ausserre D, Benattar J.J. *Langmuir*. 1991;7(8):1647-1651.
110. N. Saito SY, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai. *Surface Science*. 2003;532-535:970-975.
111. Salmeron M, Neubauer G, Folch A, Tomitori M, Ogletree D.F, Sautet P.
Langmuir. 1993;9(12):3600-3611.
112. R. Okada, T. Miyadera, T. Shimada, A. Koma, K. Ueno, K. Saiki
Surface Science. 2004;552:46-52.
113. Bumm L.A, Arnold J.J, Dunbar T.D, Allara D.L, Weiss P.S.
J. Phys. Chem. B. 1999;103(38):8122-8127.
114. Duchet J., Chabert B., Chapel J.P, Gerard J.F, Chovelon J.M, Jaffrezic-Renault N.
Langmuir. 1997;13(8):2271-2278.
115. Bluemel J. *J. Am. Chem. Soc.* 1995;117(7):2112-2113.
116. Granier M, Lanneau G.F, Moineau J, Girard P, Ramonda M. *Langmuir*. 2003;19(7):2691-2695.
117. DePalma V, Tillman N. *Langmuir*. 1989;5(3):868-872.
118. Hoffmann H, Mayer U, Krischanitz A. *Langmuir*. 1995;11(4):1304-1312.
119. Lio A, Charych D.H, Salmeron M. *J. Phys. Chem. B*. 1997;101(19):3800-3805.
120. H. Brunner, T. Vallant, U.Mayer, H. Hoffmann *Surface Science*. 1996;368:279-291.
121. Krishna M. R. Kallury, Peter M. Macdonald, and Michael Thompson
Langmuir. 1994;10(2):492-499.
122. Elaine T. Vandenberg, Lars Bertilsson, Bo Liedberg, Kajsa Uvdal, Ragnar Erlandsson, Hans Elwing and Ingemar Lundström *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991;147:103-118.
123. K.C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort and E.F. Vansant

-
- Colloids and Surfaces A*. 1995;98:235-241.
124. Kluth G.J, Sung M.M, Maboudian R. *Langmuir*. 1997;13(14):3775-3780.
125. Vallant T, Kattner J, Brunner H, Mayer U, Hoffmann H. *Langmuir*. 1999;15(16):5339-5346.
126. Foisner J, Glaser A, Kattner J, Hoffmann H, Friedbacher G. *Langmuir*. 2003;19(9):3741-3746.
127. J.Israelachvili. *Intermolecular and surface forces, 2nd ed.* London: Academic Press; 1991.
128. Maoz R, Sagiv J. *Langmuir*. 1987;3(6):1034-1044.
129. Lucy Netzer, Radu Iscovici, Jacob Sagiv *Thins Solid Films*. 1983;100:67-76.
130. Rozlosnik N., Gerstenberg M.C, Larsen N.B. *Langmuir*. 2003;19(4):1182-1188.
131. Ken-ichi Iimura, Yayoi Nakajima, Teiji Kato *Thin Solid Films*. 2000;379:230-239.
132. Helmut Brunner, Thomas Vallant, Ulrich Mayer and Helmuth Hoffmann
Journal of Colloid and Interface Science. 1999;212:545-552.
133. Rye R.R. *Langmuir*. 1997;13(9):2588-2590.
134. Rill C, Glaser A, Foisner J, Hoffmann H, Friedbacher G. *Langmuir*. 2005;21(14):6289-6295.
135. M. Goldmann, J. V. Davidovits, P. Silberzan *Thin Solid Films*. 1998;327-329:166-171.
136. Li-Jen Chen, Yi-Hsing Tsai, Chuan-Sheng Liu, Dah-Renn Chiou, Ming-Chih Yeh
Chemical Physics Letters. 2001;346:241-245.
137. Thomas Leitner, Gernot Friedbacher, Thomas Vallant, Helmuth Brunner, Ulrich Mayer, and Helmuth Hoffmann *Mikrochim. Acta*. 2000;133:331-336.
138. Lambert A.G, Neivandt D.J, Maloney R.A, Davies P.B. *Langmuir*. 2000;16(22):8377-8382.
139. Doudevski I, Schwartz D.K. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(28):6867-6872.
140. Sung M.M, Carraro C, Yauw O.W, Kim Y, Maboudian R.
J. Phys. Chem. B. 2000;104(7):1556-1559.
141. R.W. Peter Fairbank and Mary J. Wirth *Journal of Chromatography A*. 1999;830:285-291.
142. Glaser A, Foisner J, Hoffmann H, Friedbacher G. *Langmuir*. 2004;20(13):5599-5604.
143. Woodward J.T, Doudevski I., Sikes H.D, Schwartz D.K.
J. Phys. Chem. B. 1997;101(38):7535-7541.
144. Sneha A. Kulkarni, S.A. Mirji, A.B. Mandale, Kunjukrishna P. Vijayamohan
Thin Solid Films. 2006;496:420-425.
145. Werner Stöber, Arthur Fink, Ernst Bohn
Journal of Colloid and Interface Science. 1968;26:62-69.
146. Checco A., Schollmeyer H., Daillant J., Guenoun P., Boukherroub R.
Langmuir. 2006;22(1):116-126.
147. Kern, D. Puotinen *RCA Review*. 1970;187.
148. Sneh O, George S.M. *J. Phys. Chem.* 1995;99(13):4639-4647.
149. Keren Deng, Rochael J. Collins, Mehran Mehregany, and Chaim N. Sukenik
Journal of The Electrochemical Society. 1995;142:1278-1285.
150. Wang Y., Lieberman M. *Langmuir*. 2003;19(4):1159-1167.
151. T. Komeda, K. Namba, Y. Nishioka

-
- J. Vac. Sci. Technol. A.* 1998;16 (3)(May/Jun):1680-1685.
152. S. Petitdidier, H. Bernard, E. Bellandi, F. Landa, H. Shirakawa, D. Lévy, *Solid State Phenomena*, Vol.76-77. Paper presented at: Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS 2000), 93; Switzerland, 2001.
153. W. C. Moon, Tatsuo Yoshinobu, Hiroshi Iwasaki *Ultramicroscopy.* 2001;86:49-53.
154. Morio Takizawa, Yong-Hoon Kim, Tsuneo Urisu *Chemical Physics Letters.* 2004;385:220-224.
155. Singh R. *J. Appl. Phys.* . 1988;63(8):R59-R114.
156. Vig J.R. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1985;3 (3):1027-1034.
157. R. Resch, M. Grasserbauer, G. Friedbacher, T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann *Applied Surface Science.* 1999;140:168-175.
158. Kum-Hwan Cha, Dae-Eun Kim *Wear.* 2001;251:1169-1176.
159. A. G. Richter, C.-J. Yu, A. Datta, J. Kmetko, and P. Dutta *Physical Review E.* 2000;61(1):607-615.
160. Tomoyuki Koga, Masamichi Morita, Hideomi Ishida, Hirohiko Yakabe, Sono Sasaki, Osami Sakata, Hideyuki Otsuka, and Atsushi Takahara *Langmuir.* 2005;21(3):905-910.
161. Reto Luginbühl, Amy Szuchmacher, Michael D. Garrison, Jean-Benoît Lhoest, René M. Overney, Buddy D. Ratner *Ultramicroscopy.* 2000;82:171-179.
162. J. B. Brzoska, N. Shahidzadeh, and F. Rondelez *Nature.* 1992;360:719-721.
163. Roya Maboudian, W. Robert Ashurst, Carlo Carraro *Sensors and Actuators A.* 2000;82:219-223.
164. Headrick J.E, Berrie C.L. *Langmuir.* 2004;20(10):4124-4131.
165. Buseman-Williams J., Berg J.C. *Langmuir.* 2004;20(5):2026-2029.
166. Kallury K.M.R, Thompson M, Tripp C.P, Hair M.L. *Langmuir.* 1992;8(3):947-954.
167. I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, J. P. Folkers, and George M. Whitesides *J. Chem. Phys.* 1991;95 (4):2854-2861.
168. Hair M.L, Hertl W. *J. Phys. Chem.* 1969;73(12):4269-4276.
169. Fujii M, Sugisawa S, Fukada K, Kato T, Seimiya T. *Langmuir.* 1995;11(2):405-407.
170. J.V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann *Surface Science.* 1996;352-354:369-373.
171. Atsushi Takahara, Ken Kojio, Tisato Kajiyama *Ultramicroscopy.* 2002;91:203-213.
172. A. Glaser, J. Foisner, G. Friedbacher, and H. Hoffmann *Anal. Bioanal. Chem.* 2004;379:653-657.
173. Michelle L. Gee, Thomas W. Healy and Lee R. White *Journal of Colloid and Interface Science.* 1990;140:450-465.
174. Garcia-Parajo M., Longo C., Servat J., Gorostiza P., Sanz F. *Langmuir.* 1997;13(8):2333-2339.
175. Peters R.D, Nealey P.F, Crain J.N, Himpel F.J. *Langmuir.* 2002;18(4):1250-1256.
176. D. H. Flinn, D. A. Guzonas and R. -H. Yoon *Colloids and Surfaces A.* 1994;87:163-176.
177. Mildred Calstri-Yeh, Edward J. Kramer, Ravi Sharma, W. Zhao, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, and J. D. Brock *Langmuir.* 1996;12(11):2747-2755.
178. Tripp C.P, Hair M.L. *Langmuir.* 1991;7(5):923-927.
179. Tripp C.P, Hair M.L. *Langmuir.* 1995;11(1):149-155.

-
180. Wang H., Harris J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1994;116(13):5754-5761.
181. Andreas Heise, Henning Menzel, Hyun Yim, Mark D. Foster, Reinier Hendrik Wieringa and Arend Jan Schouten *Langmuir*. 1997;13(4):723-728.
182. Wang M., Liechti K.M, Wang Q., White J.M. *Langmuir*. 2005;21(5):1848-1857.
183. Vajapeyajula K.M.S. *Thesis*. Austin, TX, The University of Texas at Austin; 2002.
184. Bautista R., Hartmann N., Hasselbrink E. *Langmuir*. 2003;19(17):6590-6593.
185. Thorsten Balgar, Rafael Bautista, Nils Hartmann, Eckart Hasselbrink *Surface Science*. 2003;532-535:963-969.
186. J. A. Zasadzinski RV, D. K. Schwartz, J. Garnaes, L. Madsen, S. Chiruvolu, J. T. Woodward and M. L. Longo. *Colloids and Surfaces A*. 1994;93:305-333.
187. T. A. Wittem, Jr. and L. M. Sander *Phys. Rev. Lett.* 1981;47:1400-1403.
188. Parikh A.N, Schivley MA, Koo E, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1997;119(13):3135-3143.
189. Kojio K., Takahara A., Omote K., Kajiyama T. *Langmuir*. 2000;16(8):3932-3936.
190. Stevens M.J. *Langmuir*. 1999;15(8):2773-2778.
191. Jorgensen W.L, Maxwell D.S, Tirado-Rives J. *J. Am. Chem. Soc.* 1996;118(45):11225-11236.
192. Fujii M, Sugisawa S, Fukada K, Kato T, Shirakawa T, Seimiya T. *Langmuir*. 1994;10(4):984-987.
193. Barton S.W, Goudot A., Rondelez F. *Langmuir*. 1991;7(5):1029-1030.
194. I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, J. P. Folkers, and George M. Whitesides *J. Chem. Phys.* 98(2). 1993;98 (2):1754-.
195. I.M. Tidswell, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, John P. Folkers, M.V. Baker, and George M. Whitesides *Physical Review B* 1991;44:10869-10879.
196. M. Maccarini, M. Himmelhaus, S. Stovcheva, M. Grunze *Applied Surface Science*. 2005;252:1941-1946.
197. G. Jonathan Kluth, Melissa Sander, Myung M. Sung, and Roya Maboudian *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1998;16 (3)(May/Jun):932-936.
198. S.A. Kulinich and M. Farzaneh *Surface Science*. 2004;573:379-390.
199. Cotton F.A, Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed.* . New York: Wiley; 1972, p.321.
200. Tillman N., Ulman A., Penner T.L. *Langmuir*. 1989;5(1):101-111.
201. L. A. Wenzler, G. L. Moyes, G. N. Raikar, R. L. Hansen, J. M. Harris, T. P. Beebe, Jr., L. L. Wood and S. S. Saavedra *Langmuir*. 1997;13(14):3761-3768.
202. Wang R., Baran G., Wunder S.L. *Langmuir*. 2000;16(15):6298-6305.
203. Wang R., Wunder S.L. *J. Phys. Chem. B*. 2001;105(1):173-181.
204. Cohen S.R, Naaman R., Sagiv J. *J. Phys. Chem.* 1986;90(14):3054-3056.
205. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd ed.* Boca Raton: CRC; 1992.
206. P. Cléchet, C. Martelet, M. Belin, H. Zarrad, N. Jaffrezic-Renault, S. Fayeulle *Sensors and Actuators A*. 1994;44:77-81.
207. Ye T., Wynn D., Dudek R., Borguet E. *Langmuir*. 2001;17(15):4497-4500.

-
208. Amit Kumar and George M. Whitesides *Applied Physics Letters*. 1993;63(14):2002-2004.
209. Wu X., Lenhart S., Chi L., Fuchs H. *Langmuir*. 2006;22(18):7807-7811.
210. Xia Y., Mrksich M., Kim E., Whitesides G.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995;117(37):9576-9577.
211. J.G. Kushmerick, M.G. Hankins, M.P. de Boer, P.J. Clews, R.W. Carpick, and B.C. Bunker *Tribology Letters*. 2001;10:103-108.
212. Roya Maboudian, W. Robert Ashurst, and Carlo Carraro *Tribology Letters*. 2002;12:95-100.
213. J.N. Ding, P.L. Wong, J.C. Yang *Wear*. 2006;260:209-214.
214. Anfeng Wang, Haiying Tang, Ting Cao, Steven O. Salley, K. Y. Simon Ng *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;291:438-447.
215. MacPhail R.A, Strauss H.L, Snyder R.G, Elliger C.A. *J. Phys. Chem.* 1984;88(3):334-341.
216. Vickerman J.C. *Surface Analysis-The Principal Techniques*. Chichester: Wiley; 1997.
217. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lingbren, B. Lindberg *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Uppsala, Sweden: Almquist and Wiksells; 1967.
218. Paul E. Laibinis, Robert L. Graham, Hans A. Biebuyck, and George M. Whitesides *Science*. 1991;254:981-983.
219. Freeman T.L, Evans S.D, Ulman A. *Langmuir*. 1995;11(11):4411-4417.
220. Nuzzo R.G, Fusco F.A, Allara D.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1987;109(8):2358-2368.
221. Graham R.L, Bain C.D, Biebuyck H.A, Laibinis P.E, Whitesides G.M. *J. Phys. Chem.* 1993;97(37):9456-9464.
222. Nefodov V.I. *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*. Utrecht: VSP; 1988.
223. U. Gelius, P. F. Hedén, J. Hedmon, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn *Phys. Scr.* 1970;2:70-80.
224. Umbach E. *Surface Science*. 1982;117:482-502.
225. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel *Phys. Rev. Lett.* 1982;49:57-61.
226. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber *Phys. Rev. Lett.* 1986;56:930-933.
227. Zhou Y., Fan H., Fong T., Lopez G.P. *Langmuir*. 1998;14(3):660-666.
228. *Dimension™ 3100 Instruction Manual, Version 4.31*. Santa Barbara: Digital Instruments; 1997.
229. Sauer B.B, McLean R.S, Thomas R.R. *Langmuir*. 1998;14(11):3045-3051.
230. Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H., *Surface Analysis with STM and AFM*. Weinheim, Germany: VCH; 1996.
231. Bernhard Basnar, Gernot Friedbacher, Helmut Brunner, Thomas Vallant, Ulrich Mayer, Helmuth Hoffmann *Applied Surface Science*. 2001;171:213-225.
232. Clear S.C, Nealey P.F. *Langmuir*. 2001;17(3):720-732.
233. Wilbur J.L, Biebuyck H.A, MacDonald J.C, Whitesides G.M. *Langmuir*. 1995;11(3):825-831.
234. Yun Kim, Kwang-Salk Kim, Mingyu Park, Jaein Jeong *Thin Solid Films*. 1999;341:91-93.
235. C. Daniel Frisbie, Lawrence F. Rozsnyai, Aleksandr Noy, Mark S. Wrighton, Charles M. Lieber

- Science*. 1994;265(30 Sep.):2071-2074.
236. R.M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, R. Lüthi, L. Howald, H.-J. Giintherodt, M. Fujihira, H. Takano, Y. Gotoh *Nature*. 1992;359:133-135.
237. McDermott M.T, Green J-B.D, Porter M.D. *Langmuir*. 1997;13(9):2504-2510.
238. van der Vegte E.W, Hadziioannou G. *Langmuir*. 1997;13(16):4357-4368.
239. Kim H.I, Koini T., Lee T.R, Perry S.S. *Langmuir*. 1997;13(26):7192-7196.
240. Hynn I. Kim, Michael Graupe, Olugbenga Oloba, Thomas Koini, Syed Imaduddin, T. Randall Lee, and Scott S. Perry *Langmuir*. 1999;15(9):3179-3185.
241. Brewer N.J, Beake B.D, Leggett G.J. *Langmuir*. 2001;17(6):1970-1974.
242. Brewer N.J, Leggett G.J. *Langmuir*. 2004;20(10):4109-4115.
243. Vezenov D., Noy A., Rozsnyai L.F, Lieber C.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1997;119(8):2006-2015.
244. Green J-B.D, McDermott M.T, Porter M.D, Siperko L.M. *J. Phys. Chem.* 1995;99(27):10960-10965.
245. Noy A., Frisbie C.D, Rozsnyai L.F, Wrighton M.S, Lieber C.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995;117(30):7943-7951.
246. Binggeli M., Mate C.M. *Applied Physics Letters*. 1994;65(4):415-417.
247. Richard Piner and Rodney S. Ruoff *Review of Scientific Instruments*. 2002;73:3392.
248. M.W. Such, D.E. Kramer, M.C. Hersam *Ultramicroscopy*. 2004;99:189-196.
249. Carpick R.W, Agrait N., Ogletree D.F, Salmeron M. *Langmuir*. 1996;12(13):3334-3340.
250. R. L. Alley, K. Komvopoulos, R. T. Howe *J. Appl. Phys.* 1994;76 (10):5731-5737.
251. Johnson, K. L.; Kendal, K.; Roberts, A. D. *Proc. R. Soc. London* 1971, A324, 301.
252. A Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild and O. Marti *Meas. Sci. Technol.* 1997;8:1333-1338.
253. Yoh Okabe, Manabu Furugori, Yuki Tani, Uichi Akiba and Masamichi Fujihira *Ultramicroscopy* 82 (2000) 203-212. 2000;82:203-212.
254. Aleksandr Noy, Dmitri V. Vezenov, and Charles M. Lieber *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997;27:381-421.
255. X.N. Xie, H.J. Chung, C.H. Sow, A.T.S. Wee *Chemical Physics Letters*. 2004;388:446-451.
256. Z.Q. Wei, C. Wang, C.L. Bai *Surface Science*. 2000;467:185-190.
257. Taejoon Han, John M. Williams, Thomas P. Beebe, Jr. *Anal. Chim. Acta*. 1995;307:365-376.
258. Piner R.D, Mirkin C.A. *Langmuir*. 1997;13(26):6864-6868.
259. D.A. Grigg, P.E. Russell, and J.E. Griffith *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1992;10 (4):680-683.
260. Weeks B.L, Vaughn M.W, DeYoreo J.J. *Langmuir*. 2005;21(18):8096-8098.
261. Lo Y.S, Huefner N.D, Chan W.S, Dryden P., Hagenhoff B, Beebe T.P. *Langmuir*. 1999;15(19):6522-6526.
262. Nakagawa T. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.*: 1997;36:L162-L165.
263. Jan H. Hoh, Jean-Paul Revel, and Paul K. Hansma *Nanotechnology*. 1991;2:119-122.
264. Ito T., Namba M., Buhlmann P., Umezawa Y. *Langmuir*. 1997;13(16):4323-4332.

-
265. Fuminobu Sato, Hiroki Okui, Uichi Akiba, Kosaku Suga, Masamichi Fujihira
Ultramicroscopy. 2003;97:303-314.
266. Hajime Takano, Jeremy R. Kenseth, Sze-Shun Wong, Janese C. O'Brien, and Marc D. Porter
Chem. Rev. 1999;99:2845-2890.
267. Christopher A. Johnson and Abraham M. Lenhoff
Journal of Colloid and Interface Science. 1996;179:587-599.
268. Mengistu T.Z, Goel V., Horton J.H, Morin S. *Langmuir*. 2006;22(12):5301-5307.
269. Green J-BD, Lee G.U. *Langmuir*. 2000;16(8):4009-4015.
270. Skulason H., Frisbie C.D. *Langmuir*. 2000;16(15):6294-6297.
271. Wallwork M.L, Smith D.A, Zhang J., Kirkham J., Robinson C. *Langmuir*. 2001;17(4):1126-1131.
272. Kidoaki S., Nakayama Y., Matsuda T. *Langmuir*. 2001;17(4):1080-1087.
273. Holger Schönherr, Victor Chechik, Charles J. M. Stirling, and G. Julius Vancso
J. Am. Chem. Soc. 2000;122(15):3679-3687.
274. Duwez A.S, Nysten B. *Langmuir*. 2001;17(26):8287-8292.
275. Hui-Xin He, Wei Huang, Hua Zhang, Qi Guang Li, Sam Fong Yau Li, and Z.F. Liu
Langmuir. 2000;16(2):517-521.
276. Susana Moreno Flores, Andrey Shaporenko, Chandrasekhar Vavilala, Hans-Jürgen Butt, Michael Schmittel, Michael Zharnikov, Rüdiger Berger *Surface Science*. 2006;600:2847-2856.
277. Ron H., Matlis S., Rubinstein I. *Langmuir*. 1998;14(5):1116-1121.
278. Masamichi Fujihira, Yoh Okabe, Yuki Tani, Manabu Furugori, Uichi Akiba
Ultramicroscopy. 2000;82:181-191.
279. A. Barrat, P. Silberzan, L. Bourdieu, D. Chatenay *Europhys. Lett.* 1992;20:633.
280. T. Nakagawa, K. Ogawa, T. Kurumizawa and S. Ozaki
Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 1993;32:L294-L296.
281. Ducker W.A, Senden T.J, Pashley R.M. *Langmuir*. 1992;8(7):1831-1836.
282. William A. Ducker, Tim J. Senden, Richard M. Pashley *Nature*. 1991;353:239-241.
283. Vakarelski I.U, Higashitani K. *Langmuir*. 2006;22(7):2931-2934.
284. Angel L. Morales-Cruz, Rolando Tremont, Ramón Martínez, Rodolfo Romañach, Carlos R. Cabrera *Applied Surface Science*. 2005;241:371-383.
285. Williams J.M, Han T., Beebe T.P. *Langmuir*. 1996;12(5):1291-1295.
286. Marti A., Haehner G, Spencer N.D. *Langmuir*. 1995;11(12):4632-4635.
287. Samuel Brunner, Walter R. Caseri, Ulrich W. Suter, Georg Hähner, Dorothee Brovelli, Nicholas D. Spencer, Anja Vinckier, Iris U. Rau, Patrick Galda, and Matthias Rehahn *Langmuir*. 1999;15:6333-6342.
288. McKendry R., Theoclitou M.E, Abell C., Rayment T. *Langmuir*. 1998;14(10):2846-2849.
289. Forrest Stevens, Yu-Shiu Lo, Joel M. Harris, and Thomas P. Beebe, Jr.
Langmuir. 1999;15(1):207-213.
290. L.A. Wenzler, G.L. Moyes, L.G. Olson, J.M. Harris, and T.P. Beebe, Jr.

-
- Anal. Chem.* 1997;69:2855-2861.
291. Leng Y., Jiang S. *J. Am. Chem. Soc.* 2002;124(39):11764-11770.
292. Yongsheng Leng and Shaoyi Jiang *J. Chem. Phys.* 2000;113(19):8800-8806.
293. Y.S. Leng and S. Jiang *Physical Review B.* 2001;63:193406.
294. Sinniah S.K, Steel A.B, Miller C.J, Reutt-Robey J.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1996;118(37):8925-8931.
295. Susannah C. Clear and Paul F. Nealey
Journal of Colloid and Interface Science. 1999;213:238-250.
296. Kees O. van der Werf, Constant A. J. Putnam, Bart G. de Groot, and Jan Greve
Applied Physics Letters. 1994;65(9):1195-1197.
297. Barbara Dordi, Jason P. Pickering, Holger Schönherr, G. Julius Vancso
Surface Science. 2004;570:57-66.
298. Besson E., Gue A.M, Sudor J., Korri-Youssoufi H., Jaffrezic N., Tardy J.
Langmuir. 2006;22(20):8346-8352.
299. I. Piwoński, J. Grobelny, M. Cichomski, G. Celichowski and J. Rogowski
Applied Surface Science. 2005;242:147-153.
300. Jen-Yung Tseng, Ming-Hsiang Lin, Lai-Kwan Chau
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2001;182:239-245.
301. Shuchen Hsieh, Sheffer Meltzer, C.R. Chris Wang, Aristides A. G. Requicha, Mark E. Thompson, and Bruce E. Koel *J. Phys. Chem. B.* 2002;106(2):231-234.
302. Finocchio E., Macis E., Raiteri R., Busca G. *Langmuir.* 2007;23(5):2505-2509.
303. Lamp B.D, Hobara D., Porter M.D, Niki K., Cotton T.M. *Langmuir.* 1997;13(4):736-741.
304. Kang J., Jordan R., Ulman A. *Langmuir.* 1998;14(15):3983-3985.
305. Folkers J.P, Laibinis P.E, Whitesides G.M. *Langmuir.* 1992;8(5):1330-1341.
306. Chen S., Yu F., Yu Q., He Y., Jiang S. *Langmuir.* 2006;22(19):8186-8191.
307. Akihiko Nakasa, Uichi Akiba, Masamichi Fujihira
Applied Surface Science 157 (2000). 2000;157:326-331.
308. Fadeev A.Y, McCarthy T.J. *Langmuir.* 1999;15(21):7238-7243.
309. Mathauer K., Frank C.W. *Langmuir.* 1993;9(12):3446-3451.
310. D. Zerulla, I. Uhlig, R. Szargan, T. Chassé *Surface Science.* 1998;402-404:604-608.
311. Krumpfer J.W, Fadeev A.Y. *Langmuir.* 2006;22(20):8271-8272.
312. H. Klein, N. Battaglini, B. Bellini, Ph. Dumas
Materials Science and Engineering C. 2002;19:279-283.
313. Yoh Okabe, Uichi Akiba, Masamichi Fujihira *Applied Surface Science.* 2000;157:398-404.
314. Gupta P., Ulman A., Fanfan S., Kornikov A., Loos K. *J. Am. Chem. Soc.* 2005;127(1):4-5.
315. Cassie, A. B. D. *Discuss. Faraday Soc.* 1948, 3, 11
316. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, R. E. Van Strien, D. L. Bailey, H. K. Hall, E. W. Pietrusza, and G. T. Kerr *J. Am. Chem. Soc.* 1946;68:475-481.
317. T. Hattori, K. Takase, H. Yamagishi, R. Sugino, Y. Nara, T. Ito

-
- Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.* 1989;28:L296-L298.
318. Ph. Dumas, B. Bouffakhreddine, C. Amra, O. Vatel, E. Andre, R. Galindo, F. Salvan
Europhys. Lett. 1993;22:717.
319. Qing Zhang, and Lynden A. Archer *Langmuir.* 2006;22:717-722.
320. Erin E. Flater, W. Robert Ashurst, and Robert W. Carpick *Langmuir.* 2007;23:9242-9252.
321. X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner *Science.* 1997;276:923-926.
322. Senkevich J.J, Mitchell C.J, Yang G.R, Lu T.M. *Langmuir.* 2002;18(5):1587-1594.
323. Poirier G.E. *Chem. Rev.* 1997;97:1117-1127.
324. Alexander A. Golub, Alexander I. Zubenko, and Boris V. Zhmud
Journal of Colloid and Interface Science. 1996;179:482-487.
325. A.L.Allred. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961;17:215.
326. Shufen Tsoi, Bryan Szeto, Michael D. Fleischauer, Jonathan G. C. Veinot, and Michael J. Brett
Langmuir. 2007;23(12):6498-6500.
327. Lenigk R., Carles M., Ip N.Y, Sucher N.J. *Langmuir.* 2001;17(8):2497-2501.
328. Weiping Qian, Fang Yu, Zhendong Song, Bingjie Liang and Yu Wei
Supramolecular Sci. . 1998;5:701-703.
329. Zhang F., Srinivasan M.P. *Langmuir.* 2004;20(6):2309-2314.
330. H. Ohno, M. Motomatsu, W. Mizutani, H. Tokumoto
Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 1995;34:1381-1386.
331. Louis M. Nelen, Kathryn Fuller and C. Michael Greenlief
Applied Surface Science. 1999;150:65-72.
332. Jay J. Senkevich, G.-R. Yang, T.-M. Lu
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2002;207:139-145.
333. Scofield J.H. *J. Electron. Spectrosc.* 1976;8:129-137.
334. P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson *J. Appl. Phys.* 1987;61 (2):629-638.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Prof. Dr. W.Z. Yang, Prof. Dr. F. H: Cheng, Prof. Dr. M.D. Li
Prof. Dr. C.L. Chen, Prof. Dr. W.C. Chen, Prof. Dr. W.Y. Chiu
Prof. Dr. H.J. Hsieh, Prof. Dr. K.C. Lee, Prof. Dr. L.P. Leu
Prof. Dr. H.S. Liu, Prof. Dr. H.M. Shih, Prof. Dr. Y.D: Tai
Prof. Dr. L.J. Chen, Prof. Dr. C.S. Wu, Prof. Dr. K.C. Ho,
Prof. Dr. C.M. Yang, Prof. Dr. W.C. Wei, Prof. Dr. T.H. Chuang,
Prof. Dr. B.O. Kolbesen

Publikationsliste

Shang-Ray, Yang and Bernd O. Kolbesen “A Comparative Study of the Growth of Octadecyltrichlorosilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane Self-Assembled Monolayers on Hydrophilic Silicon Surfaces” *Submitted*

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Shang-Ray Yang, geb. 28.06.1976 in Taipei, Taiwan, versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation über „Zusammengesetzte Self-assembled Monolayers (SAMs) auf Silizium Oberflächen: Präparation und Charakterisierung“ selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, den 05. 11. 2007

Shang-Ray, Yang

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Vor- und Zuname: Shang-Ray, Yang
Geburtsdatum und -ort: 28.06.1976 in Taipei, Taiwan
Staatsangehörigkeit: taiwanesisch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1982-1988 *Tun-Hua Primary School, Taipei*
1988-1991 *Tun-Hua Junior High School, Taipei*
1991-1994 *Chien-Kuo Senior High School, Taipei*

Studium

10.1994-06.1999 *Department of Chemical Engineering und
Department of Philosophy an der National Taiwan
University (NTU) in Taiwan*
07.1999-07.2001 *Institute of Materials Science and Engineering an der
National Taiwan University in Taiwan*
Thema der “*Master Degree*“ *Direct Electroless Plating on n-type (100) Silicon
Wafer*
Seit 03.2004 Doktorand bei Prof. Dr. B.O. Kolbesen
Thema der Doktorarbeit *„Zusammengesetzte Self-Assembled Monolayers
(SAMs) auf Silizium Oberflächen: Präparation und
Charakterisierung“*

Shang-Ray, Yang, November 2007