

**Spontane-Desorption-Massenspektrometrie
zur Charakterisierung von gemischten,
selbstorganisierten Schichten zur
Metallabscheidung und zur Beobachtung
von chemischen Reaktionen in
dünnsten Filmen**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich
Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Stephan Krämer
geboren in Flörsheim am Main

Mainz 2001

Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2001

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	1
1 EINLEITUNG	1
1.1 HINTERGRUND.....	1
1.2 PROBLEMSTELLUNG	5
2 HERSTELLUNG DÜNNER SCHICHTEN	7
2.1 SELBSTORGANISIERTE MONOLAGEN.....	7
2.1.1 <i>Eigenschaften von selbstorganisierten Monolagen</i>	9
2.1.2 <i>Kinetik und Wachstum</i>	10
2.1.3 <i>Wechselwirkungsenergien bei der Bildung von SAMs</i>	11
2.2 MIKROKONTAKTDRUCKEN	14
2.3 CHEMISCHE DAMPFABSCHIEDUNG	15
2.3.1 <i>Die einzelnen Schritte der CVD</i>	17
2.3.2 <i>Metallisierung von selbstorganisierten Monolagen</i>	21
3 EXPERIMENTELLE METHODEN UND PROBENPRÄPARATION	23
3.1 SPONTANE-DESORPTION-FLUGZEIT-MASSENSPEKTROMETRIE	23
3.1.1 <i>Spontane Desorption</i>	24
3.1.2 <i>SIMS und SDMS an organischen Proben</i>	26
3.1.3 <i>Flugzeit-Massenspektrometrie</i>	28
3.1.4 <i>Das MAIERL Massenspektrometer</i>	32
3.1.5 <i>Aufnahme und Analyse von SD-Massenspektren</i>	37
3.1.6 <i>Interpretation der Spektren</i>	38
3.2 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE	41
3.3 KONTAKTWINKELMESSUNGEN.....	43
3.4 RÖNTGENPHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE	45
3.5 FOURIER-TRANSFORM-INFRAROT-SPEKTROSKOPIE	48
3.6 WELLENLEITERMODEN-SPEKTROSKOPIE.....	51

3.7	OBERFLÄCHENPLASMONEN-SPEKTROSKOPIE	54
3.8	MATERIALIEN UND PRÄPARATION DER PROBEN.....	61
3.8.1	<i>Proben für SD-Massenspektrometrie und Oberflächenplasmonen-Spektroskopie.....</i>	<i>61</i>
3.8.2	<i>Proben für Rasterkraftmikroskop-Messungen.....</i>	<i>62</i>
3.8.3	<i>Proben für Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie Messungen ...</i>	<i>63</i>
3.8.4	<i>Chemische Dampfabscheidung.....</i>	<i>63</i>
3.8.5	<i>Selbstorganisierte Monolagen.....</i>	<i>65</i>
3.8.6	<i>Materialien</i>	<i>65</i>
4	UNTERSUCHUNG GEMISCHTER SELBSTORGANISierter	
	FILME	67
4.1	UNTERSUCHUNGEN VON GOLD- UND SILBEROBERFLÄCHEN.....	68
4.2	BINÄRE MISCHUNGEN AUS THIOLEN UND DITHIOLEN	69
4.2.1	<i>Vergleich zwischen Alkandithiolen und Phenyl-dithiolen.....</i>	<i>69</i>
4.2.2	<i>Charakterisierung von Biphenyl-dithiol- und Biphenylthiolschichten auf Gold- und auf Silberoberflächen.....</i>	<i>74</i>
4.2.3	<i>Gemischte selbstorganisierte Schichten.....</i>	<i>93</i>
4.2.4	<i>Abscheidung von Gold auf binären Mischungen durch CVD.....</i>	<i>98</i>
4.3	UNTERSUCHUNG GEMISCHTER SCHICHTEN AUS THIOPHENOLEN	104
4.3.1	<i>4-Fluorthiophenol.....</i>	<i>106</i>
4.3.2	<i>4-Chlorthiophenol.....</i>	<i>109</i>
4.3.3	<i>4-Bromthiophenol.....</i>	<i>111</i>
4.3.4	<i>Bis-4-jodophenyl-disulfid.....</i>	<i>114</i>
4.3.5	<i>Gemischte Schichten</i>	<i>116</i>
5	UNTERSUCHUNG DER ABSCHIEDUNG VON METALLEN AUF ORGANISCHEN SCHICHTEN	127
5.1	ABSCHIEDUNG VON PALLADIUM AUF ORGANISCHEN SCHICHTEN DURCH CVD	127
5.2	ABSCHIEDUNG VON KUPFER AUF ORGANISCHEN SCHICHTEN DURCH CVD	134
6	VERFOLGUNG VON CHEMISCHEN REAKTIONEN IN EINEM DÜNNEN FILM	145

7	ZUSAMMENFASSUNG.....	159
	LITERATURVERZEICHNIS.....	162

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Oberflächen spielen in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens eine immer größere werdende Rolle. Dies reicht von ganz alltäglichen Dingen, wie Antihafbeschichtungen von Pfannen und Töpfen, schmutzabweisende Oberflächen von Sanitärartikeln, Haftung von Farben, Schmiermittel in der Mechanik, Textilfasern, Klebstoffen, Verpackungen von Lebensmitteln bis hin zu biokompatiblen Oberflächen für medizinische Anwendungen.

Dabei sind es die speziellen Eigenschaften der Oberflächen, die ihre Wechselwirkung mit der Umgebung bestimmen. Ob eine Oberfläche z.B. wasserabweisend (hydrophob) oder aber wasserliebend (hydrophil) ist, hängt in erster Linie von der chemischen Struktur der Oberfläche ab. Um sich die verschiedenen Eigenschaften nutzbar zu machen, ist ein Verständnis der Struktur nötig. Dies bezieht sich nicht nur auf die Topographie und Tribologie, sondern in einem immer größer werdenden Rahmen auch auf die chemische Zusammensetzung, die sich sehr von der innerhalb der Probe unterscheiden kann. Aus dem Verständnis der Zusammensetzung und der Struktur ergibt sich erst die Möglichkeit, die verschiedenen Eigenschaften nutzbar zu machen und gezielt einzustellen, wobei zwischen der Erkenntnis und der Nutzbarmachung meist viel Entwicklungsarbeit zu leisten ist.

Die Herstellung von Materialien mit spezifischen Oberflächeneigenschaften erfordert z.B. eine kontrollierbare Beschichtung von Oberflächen. Hierbei spielen organische Moleküle, die die Fähigkeit besitzen, in geordneten Schichten auf festen Substraten zu organisieren, eine bedeutende Rolle. Die Eigenschaften des jeweiligen Films hängt meist von einigen wenigen Atomen oder Molekülen ab. Diese organischen Filme haben Dicken, die sich im Bereich von wenigen Angström bis hin zu Hunderten von Nanometern bewegen. Auf Grund der Größe und auch der vorhandenen zu untersuchenden Stoffmenge, ist es besonders

schwierig, die Informationen über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Schicht zu gewinnen. Schon kleinste Veränderungen in der Zusammensetzung können hier die gesamte Struktur und damit die Eigenschaften ändern.

Im Bereich der Nanotechnologie, Mikroelektronik und Biologie sind Messtechniken entwickelt worden, die eine gezielte Untersuchung und Charakterisierung von Proben bis in den Nanometer und pikomolaren Bereich erlauben. Für die Strukturuntersuchungen seien hierbei besonders die Sondenverfahren (Rasterkraftmikroskop, Rastertunnelmikroskop,...) zu nennen [Binn1986; From1992; Hues1993; Ruga1990; Sari1991; Wies1994]. Für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung kommen neben den optischen Meßmethoden (Infrarot-Spektroskopie, UV-Vis,..) [Colt1990; Skoo1998; Theo1984] und den Streumethoden (Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie; Röntgen- und Neutronenstreuung,...) [Brig1998; Brig1995; Cowl1992; Dobr1994; Nefe1988; Tola1999], der Massenspektrometrie [Pach1987; Tarl1992a; Tarl1992b] eine immer wichtigere Rolle zu. Sie setzt sich mit ihren vielfältigen Möglichkeiten immer mehr als Routinemethode zur Untersuchung der verschiedensten Systeme durch. Dazu hat besonders die Entwicklung der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) beigetragen [Benn1975; Hanl1999; Wern1973]. Sie wird heute kommerziell in nahezu allen Bereichen der Industrie eingesetzt, wo Eigenschaften von Oberflächen kontrollieren werden sollen (Halbleiterindustrie, Glasverarbeitung, ...). Mit SIMS ist es inzwischen möglich, chemische „Landkarten“ von Oberflächen und Tiefenprofile der Filme zu erstellen [Brow1984a; Brow1984b; Lint1992; Mars1995; Ride1988; Vala1992; Vand1994]. In den letzten Jahren wurde der Anwendungsbereich der Massenspektrometrie auf die Untersuchung von biologischen Systemen und ihrer Wechselwirkungen mit Oberflächen ausgedehnt [Benn1994; Chen1999; Kins1997; Walk1998; Walk1999a; Walk1999b].

Die Herstellung der organischen, ultradünnen Filme erfolgt durch verschiedene Methoden. Da es in den meisten Fällen nicht nur um die Erzeugung einer Beschichtung geht, sondern um die Herstellung einer geordneten und strukturierbaren Schicht, haben sich verschiedene Verfahren etabliert. Das am weitesten verbreitete und wohl auch das einfachste Verfahren ist die sogenannte

Selbstorganisation [Ulma1991a]. Dazu werden die abzuscheidenden Moleküle in Lösung gebracht. Durch Einlegen der zu beschichtenden Oberfläche in diese Lösung kommt es zu einer Beschichtung der Probe mit diesen Molekülen. Ohne weitere äußere Einwirkung formen sie selbstständig die Schicht, eine sogenannte selbstorganisierte Monolage (engl.: self-assembled monolayer, SAM). Eine weitere Methode zur Erzeugung organisierter, organischer Monolagen ist die Langmuir-Blodgett-Kuhn Technik [Blod1935; Lang1917; Ulma1991a].

Neben der Herstellung organischer Schichten kommt der Abscheidung von anorganischen Materialien wie Metallen oder Halbleitern in Form ultradünner Filme oder Nanopartikeln eine wichtige Bedeutung zu. Die so erzeugbaren Hybridstrukturen finden vor allem Anwendung in der Nanosystemtechnik und Mikroelektronik [Fisc1995; Mora2000]. Dabei ist nicht nur die Abscheidung an sich von Interesse, es geht vielmehr um die Möglichkeit, laterale Strukturen herzustellen. Dabei gibt es im wesentlichen zwei Methoden. Entweder wird eine homogene organische Schicht hergestellt, die dann mit herkömmlichen Methoden wie der Photolithographie strukturiert werden kann, oder aber die organische Schicht wird bereits bei der Abscheidung strukturiert [Xia1998b]. Ziel ist hierbei, Bereiche zu definieren, die verschiedene Oberflächenfunktionalitäten aufweisen. Dazu werden gemischte Monolagen aus mindestens zwei unterschiedlichen Molekülen gebraucht. Mit Hilfe von Schichten, die aus binären Mischungen zweier unterschiedlicher Moleküle hergestellt wurden, lassen sich also die Oberflächeneigenschaften variieren. Werden zum Beispiel Moleküle mit hydrophoben und hydrophilen Kopfgruppen gemischt, so kann der Grad der Hydrophilie durch verschiedene Mischungsverhältnisse stufenlos gewählt werden [Bain1988; Bain1989d].

Zur Abscheidung von anorganischen Substanzen, wie z.B. Metallen oder Halbleitern, auf stabilen Substraten können nahezu alle Beschichtungsverfahren angewendet werden. Dazu zählen neben den physikalischen Beschichtungsverfahren (thermisches Aufdampfen, Molekular Strahl Epitaxie,..) auch die chemischen Methoden (chemische Dampfabscheidung).

Probleme treten aber in den meisten Fällen dann auf, wenn die Abscheidung auf empfindlichen, z.B. thermisch nicht stabilen oder organischen Substraten, erfolgen soll. Des Weiteren ist eine Abscheidung auf beliebig geformten

Oberflächen, z.B. die Metallisierung der Kanäle in Katalysatoren für die Automobilindustrie, mit den meisten Verfahren nicht möglich.

Daher besteht ein besonderes Interesse an oberflächenspezifischen Abscheidungsverfahren. Hier sei besonders die chemische Dampfabscheidung zu erwähnen [Bazu1993; Merz1991; Mura1995]. Diese führt aber im Allgemeinen nicht zu einem gleichmäßigen Wachstum auf allen angebotenen Oberflächen [Koda1994; Wohl1999]. Das selektive Abscheiden wird über die Kopfgruppen der darunter liegenden organischen Schichten gesteuert. Das Ziel ist also die Vereinzelung von funktionellen Gruppen und die Herstellung gezielter Geometrien. Werden immer weniger Moleküle, d.h. funktionelle Gruppen, angeboten, die zu einem Wachstum der Schicht führen, so ergeben sich wenige Nukleationsmöglichkeiten oder reaktive Stellen, die von einer inerten Oberfläche umgeben sind. An diesen Stellen können in einem nächsten Schritt Nanopartikel und/oder Einzelmoleküle angebunden und ihr Verhalten studiert werden. Zum Beispiel können so die elektrischen Eigenschaften von Molekülen (z.B. DNA) oder Nanopartikeln [Akiy1984; Andr1995; Bunk1994; Meld1997; Ulma1993] untersucht werden. Die Verkleinerung von elektrischen Bauteilen durch solche Nanotechnologie könnte dazu Verhelfen die Problem, die sich bei der heutigen Siliziumtechnologie ergeben, zu überwinden [Crei1993].

Ein weiteres Einsatzgebiet für die Hybridstrukturen aus Metall und Organik ist die Sensorik. Dabei dient die organische Schicht als molekularer Klebstoff zwischen dem Rezeptor und dem Signalüberträger. Busse et al. [Buss1999] beschreiben die Verwendung einer ultradünnen Goldschicht auf einem integriert optischen Mach-Zehnder Interferometer. Sie verwendeten einen Siliziumoxinitrid Wellenleiter, auf den eine Mercaptosilan-Schicht aufgebracht wurde. Die freien Thiolgruppen der selbstorganisierten Schichten wurden zur Anbindung von Gold benutzt. Dieses Hybridsystem kombiniert die Vorzüge der optischer Messtechnik mit den Vorzügen der Thiolchemie. Die mittels chemischer Dampfabscheidung aufgebraute Goldschicht diente als Substrat zur Funktionalisierung mit Biotin, um die spezifische Anbindung von Streptavidin zu ermöglichen. Der so hergestellte Sensor wies allerdings nur ein Zehntel der Sensivität auf, die der direkt mit biotinfunktionalisierte Mach-Zehnder Interferometer [Buss2000]

besaß. Diese Problematik ist auf die Struktur der durch chemische Dampfabscheidung hergestellten Goldschicht zurückzuführen.

1.2 Problemstellung

In der Literatur wird meistens von der Verwendung von Alkandithiolen als Zwischenschicht zwischen einem metallischen Substrat und einer weiteren anorganischen Schicht berichtet. Bei der Verwendung von Alkandithiolen kann es aber auf Grund der flexiblen Alkanketten zu der Bildung von Schleifen, bei der beide Thiolgruppen mit dem Substrat binden, kommen. Durch die Verwendung von benzolhaltigen Dithiolen wird erwartet, dass sich durch die Wechselwirkung der π -Systeme bei der Selbstorganisation auf der Oberfläche besser geordnete Schichten ausbilden. Eine geordnetere Struktur der Dithiole sollte bei der Abscheidung der anorganischen Schicht zu einer gleichmäßigeren Filmbildung führen.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Charakterisierung dünner, gemischter, organischer Schichten aus benzolhaltigen Thiolen und der Abscheidung ultradünner anorganischer Schichten darauf. In Kapitel zwei werden die Grundlagen der Herstellung der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Schichten diskutiert. Als erstes erfolgt eine Darstellung der Selbstorganisation von organischen Schichten und anschließend die Beschreibung des Prinzips der chemischen Dampfabscheidung und ihrer Anwendungsbereiche. Kapitel 3 beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden und die Probenpräparation.

Daran schließt sich in Kapitel vier die Untersuchung gemischter Monolagen aus aromatischen Thiolen und ihre weitere Verwendung als Substrat zur Abscheidung von Gold durch chemische Dampfabscheidung an. Dabei wird im ersten Abschnitt die organische Schicht aus einem Molekül untersucht und charakterisiert. bevor in einem zweiten Teil die Untersuchung der binären Systeme erfolgt. Danach wird die Beschichtung mit Gold untersucht. Der letzte Teil von Kapitel vier beschreibt die Charakterisierung von Phenylthiolschichten.

Kapitel fünf ist der Beobachtung der CVD Abscheidung von Palladium und Kupfer auf Dithiolschichten gewidmet. Dabei soll in erster Linie die Stärke und die Möglichkeiten der Spontane-Desorption-Massenspektrometrie gezeigt werden.

Kapitel sechs beschäftigt sich mit der Detektion und der Untersuchung einer chemischen Reaktion in dünnen Filmen. In Kapitel sieben werden die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

2 Herstellung dünner Schichten

2.1 Selbstorganisierte Monolagen

Als Selbstorganisation wird die spontane Ausbildung von komplexen, strukturierten Formationen von Molekülen bezeichnet [Schr2000; Ulma1991a]. Die Selbstorganisation von Molekülen ist ein sehr allgemeines Prinzip, das oft von der Natur angewendet wird. Als Beispiel seien hier besonders zu nennen: die Biomineralisation, das DNA Molekül und die Proteinfaltung.

Ein selbstorganisierte Monolage (engl.: self assembled monolayer, SAM) ist eine geordnete Ansammlungen von molekularen Spezies und bildet sich durch spontane Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen mit einer bestimmten Affinität einer exponierten Gruppe mit dem Substrat aus [Schr2000].

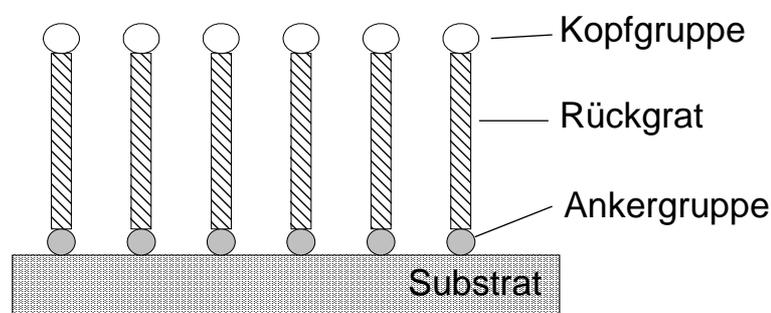


Abbildung 2.1 Schema einer selbstorganisierten Monolage: offene Kreise stellen die Kopfgruppe, graue Kreise die chemisorbierte Ankergruppe und das schraffierte Rechteck das „Rückgrat“ des Moleküls dar.

Moleküle, die eine selbstorganisierte Monolage mit einem hohen Ordnungsgrad ausbilden, bestehen aus einer oberflächenaktiven Ankergruppe, einem Rückgrat (engl.: backbone) und einer Kopfgruppe (siehe Abbildung 2.1). Das Rückgrat besteht oft aus Alkanketten. Die Selbstorganisation beinhaltet verschiedene Energieskalen und Freiheitsgrade, die einen Einfluss auf die Struktur der sich bildenden Schicht haben. Einen primären Einfluss auf die Architektur hat hierbei u.a. die Wechselwirkung zwischen der Ankergruppe und dem Substrat.

Die Wechselwirkung ist in den meisten Fällen sehr groß und es liegt in vielen Fällen eine Chemisorption vor.

Selbstorganisierte Monolagen sind von besonderem Interesse, weil sie folgende Eigenschaften ausweisen:

- Selbstorganisierte Monolagen sind einfach zu präparieren [Ulma1991b].
- Die Oberflächeneigenschaften lassen sich durch die Wahl der molekularen Struktur des Rückgrates und der Endgruppen einstellen [Bish1996].
- Selbstorganisierte Monolagen können als Ausgangspunkt für kompliziertere Strukturen, z.B. als Bindestellen für weitere Schichten und zum Aufbau von Multilagen dienen [Deng2000; Evan1995; Gree1997].
- Selbstorganisierte Monolagen bieten die Möglichkeit laterale Strukturen im Nanometer-Bereich zu erzeugen [Dusc1994].

Aus diesen Eigenschaften entstehen eine Vielzahl von Anwendungen in der innovativen Nanotechnologie. Schutzschichten stellen eine „passive“ Anwendung dar, z.B. als Korrosionsschutz von Metallen [Jenn1996; Laib1996; Laib1997; Sche1997; Zamb1998]. Eine der ersten Anwendung von selbstorganisierten Monolagen war die Veränderung von Benetzungseigenschaften von Oberflächen [Nagl1933; Schm1930]. Durch die Wahl der Kopfgruppen kann die Hydrophobizität oder Hydrophilizität von Oberflächen gezielt verändert werden. So ist es möglich durch Mischung von zwei molekularen Spezies, die Benetzbarkeit einzustellen [Bain1989a; deGe1985]. Neben der Benetzbarkeit ist auch die Veränderung der Reibungseigenschaften durch selbstorganisierte Monolagen und somit die Verwendung als Schmiermittel eine wichtige Anwendung [Carp1997; Kim1999; Xiao1996]. Ähnlich wie das Reibungsverhalten können die Adhäsionseigenschaften variiert werden [Kido1999; Kim1997].

SAMs finden auch immer öfter Anwendung sowohl als Bausteine in Heterostrukturen [Wohl1999] als auch als chemische Bindungsgruppen für weitere Moleküle [Jord1998; Luzi2000]. Sie dienen als Modellsysteme zur Untersuchung und für das nähere Verständnis von oberflächenchemischen Eigenschaften [Fink1996]. Auch in der Biologie spielen selbstorganisierte Monolagen eine immer wichtigere Rolle. Sie dienen als Ankerstellen von Biomolekülen oder aber verhindern Proteinadsorption auf Oberflächen [Haus1991; Prim1991; Sing1994; Wirt1997]. Im Allgemeinen sind sie, aufgrund

ihres organischen Charakters, sehr gut für die Anwendung als biologische Grenzflächen geeignet. Des Weiteren gibt es auch nicht-linear optische Anwendung, z.B. durch ihre Nicht-Zentrosymmetrie [Ulma1991a]. Der Aufbau der Moleküle und ihre Fähigkeit an der Oberfläche weitere Moleküle zu binden, machen sie hierfür interessant. Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von SAMs ermöglicht einen Einblick in die Packung der Moleküle und ihre elektronischen Eigenschaften [Andr1995; Bumm1996; Reed1997].

2.1.1 Eigenschaften von selbstorganisierten Monolagen

Selbstorganisierte Monolagen können in Gruppen unterteilt werden. Entscheidend bei der Unterteilung sind ihrer Ankergruppe und das Substrat:

- Organische Schwefelverbindungen auf Edelmetalloberflächen (Gold, Silber,...) [Bish1996; Cast1996; Ishi1997; Laib1991a; Nuzz1983; Nuzz1987; Pete1996; Poir1996; Xu1998]
- Silane auf hydroxylierten Oberflächen (Al_2O_3 , SiO_2 , Quarz, Glas, Glimmer,...) [Bala1990; Cohe1986; Doud1998; Doud1999; Stev1999; Ulma1990; Wass1989; Wood1996a; Wood1996b; Xioa1995]
- Fettsäuren auf Metalloxid-Oberflächen (Al_2O_3 , AgO) [Alla1985a; Alla1985b; Sama1993; Schl1986; Tao1993]

Die am besten charakterisierte Stoffgruppe im Bezug auf SAMs sind organische Schwefelverbindungen auf Edelmetalloberflächen. In den meisten Fällen werden Thiole und Disulfide verwendet, die eine besondere Affinität zu Edelmetallen haben. Der Vorteil von Edelmetall wie Gold oder Silber ist, dass sie keine stabilen Oxide bilden und somit als Substrate einfach zu handhaben sind [Cann1984; Trap1953].

Die einfachste und billigste Methode zur Herstellung von SAMs ist die Deposition aus Lösungen. Wird eine dünne Metallschicht in eine Lösung mit den abzuscheidenden Molekülen gelegt, bildet sich auf ihr spontan eine selbstorganisierte Schicht. In kurzer Zeit (wenige Stunden) bauen sich geordnete 2 dimensionale, kristalline Strukturen auf [Ulma1991a; Ulma1996; Xu1998].

Der hohe Ordnungsgrad der selbstorganisierten Schichten kann mittels der Charakterisierung des entstandenen Kristallgitters nachgewiesen werden. Die

Anordnung der Moleküle der selbstorganisierten Lage ist abhängig vom Substrat. So ist für Alkanthiole die vollständige Oberflächenbelegung, die der dichtesten Packung der Moleküle entspricht, auf der (111) Goldoberfläche die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Dies ist eine Einheitszelle mit den Vektoren $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, die um 30° gedreht ist [Cald1995]. Dies entspricht einem Abstand von 5\AA zwischen den Molekülen und einer Fläche von $21,6\text{\AA}^2$ pro Molekül [Kita1961]. Dabei sind die Moleküle um ca. 32° gegen die Oberflächennormalen gekippt [Nuzz1990]. Es bildet sich weiterhin ein $c(4 \times 2)$ (genauer: $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$) Übergitter aus [Cami1994; Fent1993; Poir1994]. Bei Silber bildet sich die Struktur $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R10,9^\circ$ mit einem Molekülabstand von $4,85\text{\AA}$ und $7,42\text{\AA}$ aus, was einem Platzbedarf von $18,5\text{\AA}^2$ pro Molekül entspricht und einen Kippwinkel von ca. 12° [Fent1998; Fent1993; Laib1991a; Laib1991b].

2.1.2 Kinetik und Wachstum

Der Wachstumsprozess einer selbstorganisierten Monolage ist sehr stark abhängig von der Kristallstruktur des Substrates und von der Reinheit der Oberfläche. Der erste Adsorptionsschritt läuft binnen weniger Minuten ab und bildet eine Oberflächenbedeckung von ca. 80-90%. Er wurde als Physisorption auf dem Substrat identifiziert, d.h. die Moleküle „haften“ erst an der Oberfläche. Dann erfolgt der Übergang zur Chemisorption, das bedeutet die Ausbildung einer chemischen Bindung. Die weiteren Wachstumsprozesse laufen danach wesentlich langsamer ab [Bain1989b; Pete1996; Schr2000]. Der zweite Schritt besteht in der Ausrichtung der Kohlenwasserstoffketten unter Minimierung der sterischen Abstoßung und der Maximierung der van der Waals Wechselwirkung. Im Falle von Alkanthiolen kommt es bei einer perfekten Ordnung zu einer all-trans, d.h. einer gestreckten, Ausrichtung der Ketten. Allerdings liegen mehrere Domänen auf der Oberfläche vor, in denen die Ausrichtung jeweils in unterschiedliche Richtungen zeigt. Im dritten Schritt kommt es zu einer Reorientierung der Kopfgruppen. Über längere Zeitintervalle hinweg, findet dann noch eine Umorientierung und Verschiebung der Domänen auf dem Substrat statt [Himm2000]. Großen Einfluss auf das zeitliche Verhalten

der Schichtbildung haben ebenfalls die Kettenlänge und die Konzentration des verwendeten Moleküls, das Lösungsmittel und die Temperatur [Dann1999].

Für die Spezies der Alkanthiole wurde festgestellt, dass die Verwendung längere Alkanketten mit einer langsameren Adsorption im ersten Schritt einhergehen. Diese Beobachtung lässt sich durch veränderte Beweglichkeit der Moleküle in der Lösung erklären. Eine höhere Konzentration in der Lösung führt erwartungsgemäß zu einem schnelleren Wachstum der Schicht. Einen wesentlich größeren Einfluß, als die Länge der Alkankette, hat das Lösungsmittel. Seine Eigenschaften, wie etwa die Polarität, die Viskosität, die sterische Hinderung (engl.: „constraint“) und die Löslichkeit der Moleküle, beeinflussen das Wachstum in vieler Hinsicht, die in dieser einführenden Betrachtung, nicht näher beschrieben werden kann [Bain1989c; Dann1999; Kang1998; Pete1996]. An dieser Stelle sei aber zumindest noch erwähnt, dass die Temperatur für die Selbstorganisation von Alkanthiolen nur eine untergeordnete Bedeutung spielt. Bei anderen Molekülspezies muss dies jedoch nicht zutreffen.

2.1.3 Wechselwirkungsenergien bei der Bildung von SAMs

Bei der Bildung von selbstorganisierten Schichten spielen eine ganze Reihe von verschiedenen Energien eine Rolle (Abbildung 2.2). Schreiber [Schr2000] unterscheidet zwischen sechs verschiedenen Energien, die im Folgenden diskutiert werden.

Wechselwirkung zwischen Substrat und Ankergruppe: Die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der Ankergruppe liefert den größten Energiegewinn in der Ausbildung der Monolage und ist somit der Antrieb der Adsorption. Die Bindungsenergie ΔE_{ads} der Bindung zwischen Schwefel und Gold (Au(111)) beträgt $\Delta E_{\text{ads}}=126 \text{ kJ/mol}$ (1,30eV). Diese Bindungsenergie wird frei, sobald die Bindung geschlossen wird. Dabei ist die Adsorptionsenergie nahezu unabhängig von der Länge einer eventuell an das Schwefelatom gebundenen Kohlenwasserstoffkette.

Ein weiterer Beitrag durch die Molekül-Substrat Wechselwirkung ist die sogenannte „Corrugation“-Energie ΔE_{cr} . Sie gibt den Energieunterschied

zwischen verschiedenen Bindungsstellen auf dem Substrat an und ist mitverantwortlich für die Entstehung des $c(4 \times 2)$ Übergitters. Außerdem ist die Korrugationsenergie noch wichtig für die Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche, die zur Ausbildung des Übergitters benötigt wird.

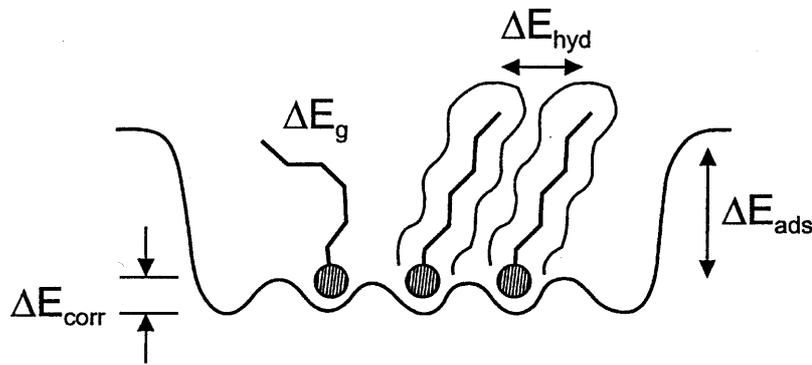


Abbildung 2.2 Wechselwirkungsenergien in einer selbstorganisierten Monolage; ΔE_{ads} Adsorptionsenergie, ΔE_{hyd} Wechselwirkungsenergie der Kohlenwasserstoffketten; ΔE_{g} Energie auf Grund nicht perfekter Streckung der Ketten; ΔE_{corr} Energie der verschiedenen Bindungsstellen auf dem Substrat (nach [Schr2000])

Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffketten: Die Kohlenwasserstoffketten erfahren gegenseitige sterische Abstoßung und unterliegen der attraktiven van der Waals Wechselwirkung. Diese Größen gewinnen bei höheren Packungsdichten immer mehr an Bedeutung und liegen für Decanthiol im Festkörper bei $\Delta E_{\text{hyd}}=66\text{kJ/mol}$.

Energie durch Packungsfehler: Eine unvollständige Streckung einer Alkankette liefert einen Energiebeitrag von $\Delta E_{\text{g}}=0,022\text{eV}$ pro Knick im Vergleich zur vollständigen Streckung.

Endgruppenwechselwirkung: Die Endgruppenwechselwirkung ist stark von der Größe, Form und chemischen Eigenschaft der Kopfgruppe abhängig.

Physisorption der Moleküle auf dem Substrat: Die van der Waals Wechselwirkung von Molekül und Substrat besitzt eine lineare Abhängigkeit mit der Kettenlänge (je CH_2 Gruppe $6,2\text{ kJ/mol}$). Starke Physisorption der Alkankette auf dem Substrat behindert den Übergang zur Chemisorption und verlangsamt damit die Schichtbildungskinetik. Es gibt eine Energiebarriere

zwischen der Physisorption und Chemisorption auf dem Substrat. Abbildung 2.3 zeigt das Wechselwirkungspotential eines Moleküls in Abhängigkeit des Abstandes von der Substratoberfläche.

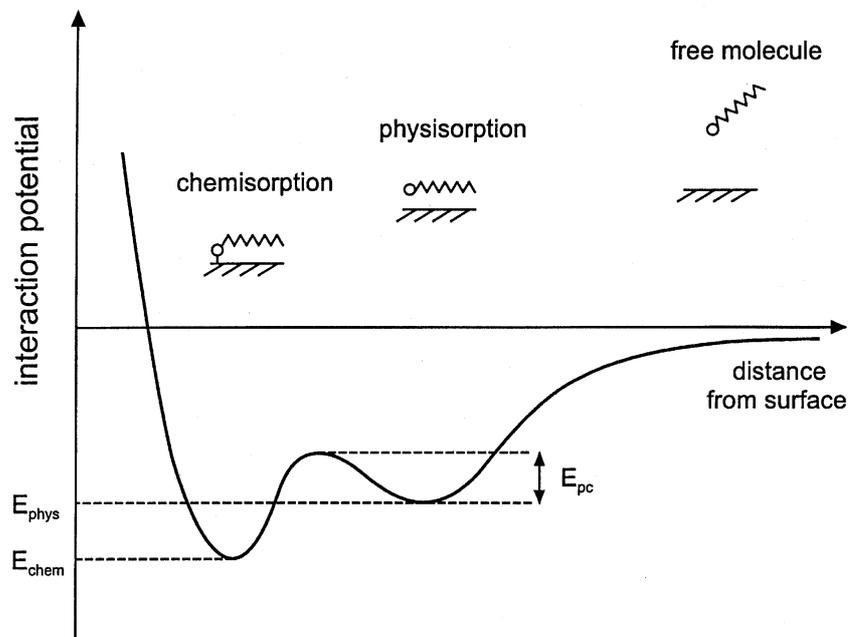


Abbildung 2.3 Wechselwirkungspotential eines Moleküls in Abhängigkeit des Abstandes von der Substratoberfläche (nach [Schr2000])

Energie durch zusätzliche Moleküle in einer zweiten Schicht: Lagern sich zusätzliche Moleküle auf der bereits vorhandenen Molekülschicht ab, liegt keine reine Wechselwirkung mit den Substratmolekülen vor. Die mögliche Physisorption auf den bereits adsorbierten Molekülen liefert einen zusätzlichen Energiebeitrag.

Die eben beschriebenen Wechselwirkungen sind allerdings bei der Abscheidung aus Lösungen etwas anders, da die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den Molekülen eine Rolle für den Energiegewinn bei der Adsorption spielt. Die Wechselwirkung der Alkanketten mit dem Lösungsmittel verursacht andere Entropieverhältnisse des Gesamtsystems. Im Allgemeinen ist der Energiegewinn bei der Chemisorption niedriger. Allerdings ist dadurch die Energiebarriere, die zur Ausbildung der aufrechtstehenden Struktur überwunden werden muss,

kleiner. Des weiteren ist die Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche in Lösung und in Gasphase verschieden. Zur Abscheidung der Moleküle müssen zu dem veränderten Energiegewinn erst Lösungsmittelatome von der Oberfläche verdrängt werden [Dann1999; Himm2000; Schr2000; Schr1998].

Moleküleigenschaften bestimmen ebenfalls die Wechselwirkung mit dem Substrat. Werden andere Molekülspezies als Alkanthiole betrachtet, ergibt sich ein etwas anderes Bild, z.B. haben Phenylthiole andere molekulare Eigenschaften. Sie sind steifer im Rückgrat und haben eine größere Wechselwirkungsenergie mit dem Substrat. Eine nähere Diskussion ihrer Eigenschaften und der gebildeten Struktur erfolgt in Kapitel 4.2.

2.2 Mikrokontaktdrucken

Eine der wichtigsten Methoden zur Mikrostrukturierung von Oberflächen ist neben der Photolithographie das sogenannte Mikrokontaktdrucken (engl.: micro contact printing; μ CP) [Dela1998; Kuma1994; Xia2001; Xia1998a; Xia1999; Xia1998c; Xia1998b]. Hierbei wird ein elastomerer Stempel in eine Thiollösung getaucht und anschließend auf ein Edelmetallsubstrat aufgebracht.

Das Prinzip der Herstellung des Stempels und des Mikrokontaktdrucken ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Herstellung des Stempels: Auf einem Siliziumsubstrat wird Photolack durch Schleuderbeschichtung (engl.: spin coating) aufgetragen. Anschließend wird der Photolackfilm mit Hilfe einer Maske, die der zu übertragenden Struktur entspricht, mit UV-Licht belichtet (Abbildung 2.4a). Der Film wird entwickelt, wobei in dem gezeigten Beispiel die belichteten Stellen des Films entfernt werden (Abbildung 2.4b). Das so auf dem Silizium hergestellte Muster wird mit Polydimethylsiloxan ausgegossen und anschließend 15min bei 150°C ausgeheizt (Abbildung 2.4c und 2.4d). Es wird also von einer vorgegebenen Struktur (Masterstempel) ein Abdruck in einem Elastomeren angefertigt.

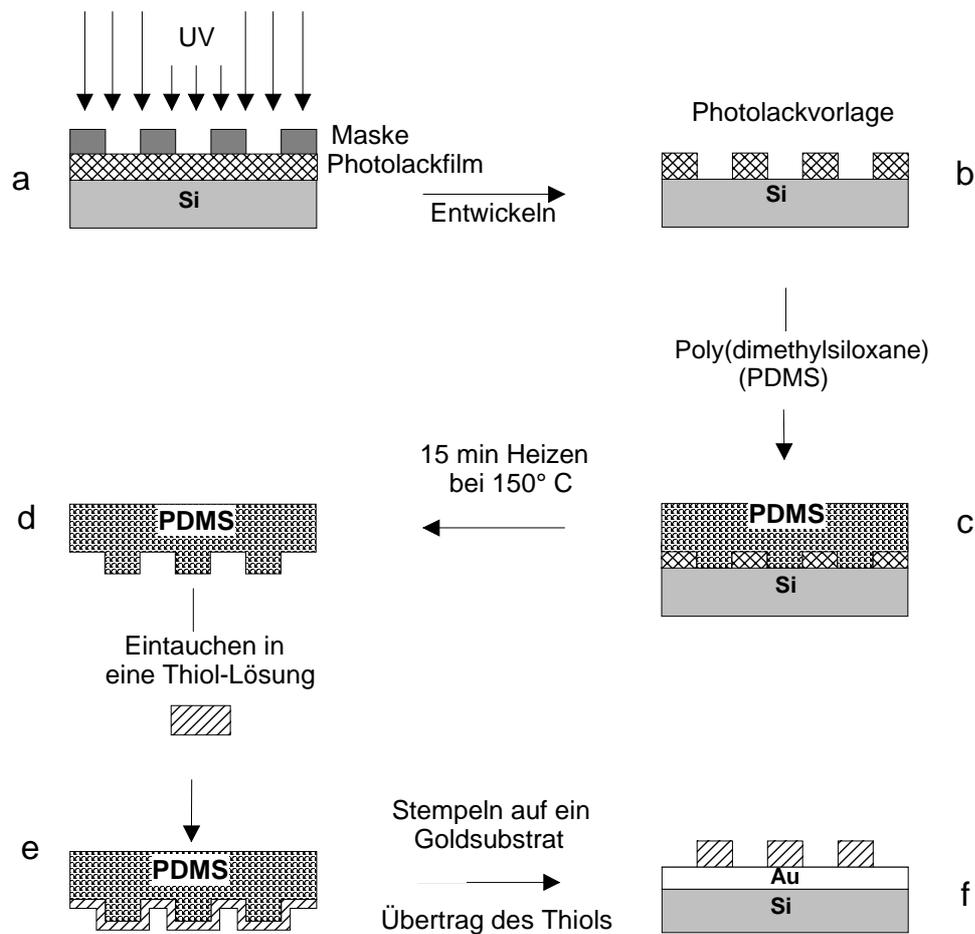


Abbildung 2.4 Schema der Herstellung des Stempels und des Mikrokontaktdrucks

Mikrokontaktdrucken: Der Elastomerstempel wird in eine Lösung mit dem zu übertragenden Molekül getaucht (Abbildung 2.4e). Der so „eingefärbte“ Stempel wird auf eine Edelmetalloberfläche aufgebracht. Nur in den Regionen, die mit der Oberfläche in Berührung kommen, binden die Thiole an das Substrat an. Dies führt zu einer wohldefinierten lateralen Struktur (Abbildung 2.4f).

2.3 Chemische Dampfabcheidung

Eines der wichtigsten Abscheidungsverfahren, um metallische Schichten zu präparieren, ist neben den bekannten physikalischen Bedampfungsverfahren (engl.: physical vapor deposition, PVD), wie thermisches Bedampfen oder der

Kathodenzerstäubung (Sputtern), die chemische Dampfabcheidung (engl.: chemical vapor deposition, CVD).

Die physikalischen Methoden benutzen das abzuscheidende Metall als Quelle der Schicht. Allerdings können hierbei die hohen Energien der Teilchen zu einer Zerstörung oder Beschädigung von empfindlichen Flächen führen. Insofern sind die physikalischen Methoden im Allgemeinen nicht zur Beschichtung von dünnen, organischen Substraten geeignet [Herd1993; Herd1997].

Als chemische Dampfabcheidung wird das Beschichtungsverfahren bezeichnet, bei dem im Gasraum transportierte molekulare Komponenten durch chemische Reaktionen an Oberflächen zu fest haftenden Beschichtungen umgewandelt werden [Fisc1995; Glad1993; Hamp1995c; Hamp1995d; Hitc1993; Koda1994]. Diese in der Gasphase vorliegenden Moleküle, auch Vorläufer (engl.: Precursor) genannt, sind spezielle chemische Verbindungen. Durch chemische Reaktionen an der Oberfläche wird das Molekül gespalten und z.B. ein Metall scheidet sich als fest haftende Beschichtung ab. Ein CVD-Prozess muss dünne Filme in reproduzierbarer Weise liefern. Dabei sind Reinheit, konstante Zusammensetzung, gleichmäßige Filmdicke bei beliebig geformten Strukturen, Haftung, Mikrostruktur und Oberflächenmorphologie zu kontrollieren.

Das reaktive Molekül muss zunächst in die Gasphase gebracht werden und reagiert an der Oberfläche unter Ausbildung von Kristallisationskeimen und später Filmbildung. Die Nebenprodukte desorbieren von der Oberfläche und gehen wieder in die Gasphase über.

Ein solches Vorgehen ist nicht mit allen Metallen durchführbar, da leicht flüchtige, unzersetzt sublimierbare Verbindungen nicht von allen Metallen erhältlich (z.B. Alkalimetalle) sind. Auch sind meist hohe Temperaturen notwendig zur Zersetzung der Moleküle und zur Schichterzeugung. Ein weiteres Problem kann sich durch Verunreinigungen ergeben, die in die Schicht eingebaut werden [Fisc1995]. Freie ungebundene Metallatome sind sehr reaktiv. Treffen sie auf eine Oberfläche auf, dann kommt es i.A. zu einer Reaktion und die Metallatome scheiden sich ab. Sie erlauben also keine chemoselektive Beschichtung.

Um das Problem der hohen Temperaturen bei der klassischen CVD zu lösen, hat sich immer mehr die Abscheidung mit Hilfe von metallorganischen oder

organometallischen Precursoren (engl.: metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) durchgesetzt [Dopp1998; Gate1996; Glad1993; Hamp1995d; Koda1994; Zinn1992]. Hierbei handelt es sich bei den Precursoren um Moleküle, bei denen organische Liganden über eine Metall-Kohlenstoff Bindungen an das Zentralatom gebunden sind. Es entstehen neue Stoffe, die sich in ihren Eigenschaften stark von dem ursprünglichen Metall unterscheiden. Die Kohlenwasserstoffhülle verhindert das spontane Zusammenbacken einzelner, nackter Atome, was sich sonst nur durch hohe Temperaturen oder Vakuum verhindern lassen würde. Chemisch heißt das, die Liganden beeinflussen die Reaktivität einzelner Atome.

Die MOCVD hat den Vorteil, dass sie i.A. bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann, da die eingesetzten Verbindungen instabil sind und niedrige Aktivierungsenergien zur Zersetzung besitzen. Es lassen sich zwar mit MOCVD eine geringere Vielfalt von Metallen abscheiden als bei der klassischen CVD, da nicht für alle Metalle solche Verbindungen mit organischen Liganden bekannt sind. Es ist aber eine Abscheidung thermodynamisch metastabiler Phasen, d.h. Phasen, die bei höheren Temperaturen nicht mehr vorliegen würden, möglich [Fisc1995]. Ein Vorteil der MOCVD gegenüber anderen Methoden ist, dass mit der MOCVD selektive Abscheidungen möglich sind [Dopp1998; Glad1993; Hamp1995d; Jeon1995; Wohl1999].

2.3.1 Die einzelnen Schritte der CVD

In Abbildung 2.5 sind die einzelnen Schritte des Prozesses der chemischen Dampfabscheidung schematisch dargestellt. Es handelt sich um Adsorption/Desorption, Diffusion auf der Oberfläche, Nukleation und Wachstum. Der erste Schritt der CVD ist, den gasförmigen Precursor zur Oberfläche zu transportieren. Dazu wird in verschiedenen Druckbereichen gearbeitet. Eine Abscheidung bei Atmosphärendruck ist ebenso möglich wie eine Abscheidung im Hochvakuum. Des Weiteren kann ein ständiger Strom aus Trägergas oder Reaktionsgas zugesetzt werden. Die zu wählende Variante für die gewünschte Abscheidung hängt im wesentlichen von dem Precursor und seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften ab.

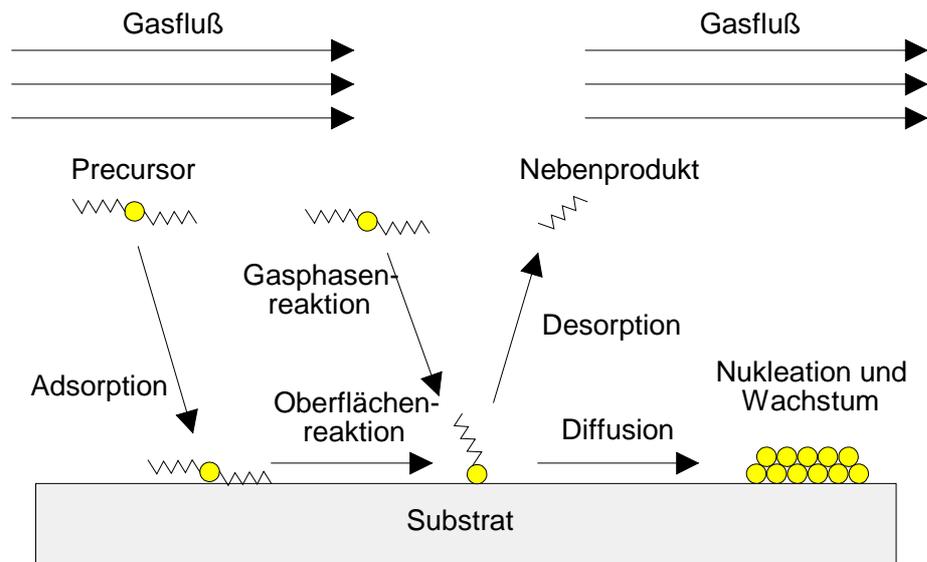


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung der Filmabscheidung durch chemische Dampfabcheidung (nach [Hamp1995c])

Die Moleküle des Precursors physisorbieren auf der Oberfläche des Substrates (Adsorption). Wenn eine Abscheidung des Metalls stattfinden soll, dann muss der Zerfall des Precursors bei Abspaltung der Liganden der Desorption des vollständigen Moleküls gegenüber begünstigt sein. Nach dem Zerfall liegen auf der Oberfläche Metallatome vor, die sich dort frei bewegen können (Diffusion). Treffen mehrere der freien Atome aufeinander, so kommt es zur Nukleation und dem anschließenden Wachstum. Dabei hängt es in erster Linie von der Diffusionsrate auf der Oberfläche ab, ob es zu Insel- oder Schichtwachstum auf der Oberfläche kommt. Neben diesen Reaktionen auf der Oberfläche kann es aber auch noch zu Reaktionen in der Gasphase kommen.

Die genauen Details der Vorgänge bei der Abscheidung sind von Eigenschaften des Precursors, der Oberfläche, der Temperatur, und eventuell dem eingesetzten Trägergas abhängig.

Die Abscheidekinetik hängt ebenfalls wie die Prozesse von den einzelnen Parametern ab. Bei der chemischen Dampfabcheidung spielen Nichtgleichgewichtsreaktionen eine bedeutende Rolle. Die Kinetik ist durch die Wechselwirkung aller oben beschriebenen Prozesse bestimmt. Ist aber eine geschlossene Schicht ausgebildet, so findet im Allgemeinen eine weitere Abscheidung statt.

Die Geschwindigkeit der einzelnen Prozesse bestimmt auch die Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht. Ist zum Beispiel die Diffusion auf der Oberfläche langsam, kommt es zu einem amorphen Wachstum, was ebenfalls der Fall ist, wenn die Nukleationsrate sehr hoch ist. Desorbieren die Nebenprodukte nicht schnell genug von der Oberfläche, so werden sie als Verunreinigungen in den Film eingebaut.

Ein wesentlicher Vorteil der chemischen Dampfabscheidung ist die Selektivität. Dies bedeutet, dass durch gezielte Modifikation von Bereichen der Substratoberfläche gesteuert werden kann, ob nun die Abscheidung an dieser Stelle stattfindet oder nicht. („growth“- ; „non-growth“-Oberfläche).

Eine Abscheidung findet nur statt, wenn der Precursor an der Oberfläche reagiert, sich Kristallisationskeime ausbilden und der Precursor weiter an diesen Keimen zerfällt. Ist einer der Schritte stark behindert oder unterbunden, kommt es nicht zur Abscheidung und so auch nicht zum Schichtwachstum.

Abbildung 2.6. zeigt das Beispiel eines selektiven Abscheidprozesses von Kupfer auf einer Siliziumoberfläche. Sowohl das Silizium als auch das Siliziumoxid mit seinen an der Oberfläche vorliegenden Hydroxy-Gruppen ist eine „growth“-Oberfläche (linke Seite). Wird das Siliziumoxid jedoch mit einer Passivierungsschicht (z.B. Methylgruppen) versehen, so zerfällt der Precursor nicht und es bildet sich keine geschlossene Lage [Hamp1995a].

Durch das Zusammenspiel der Oberflächenfunktionalisierungen und den Eigenschaften des Precursors kann die Selektivität gesteuert werden. Die Prozessparameter können unter Umständen ebenfalls, die Selektivität beeinflussen.

Um festzustellen, ob eine „growth“- oder „non-growth“-Oberfläche vorliegt, müssen die Mechanismen, die zu Wachstum führen mit denen verglichen werden, die eine erfolgreiche Abscheidung verhindern [Hamp1995d].

Es gibt verschiedene Mechanismen um an bestimmten Stellen des Substrates Wachstumsoberflächen zu erzeugen und so eine selektive Abscheidung zu ermöglichen.

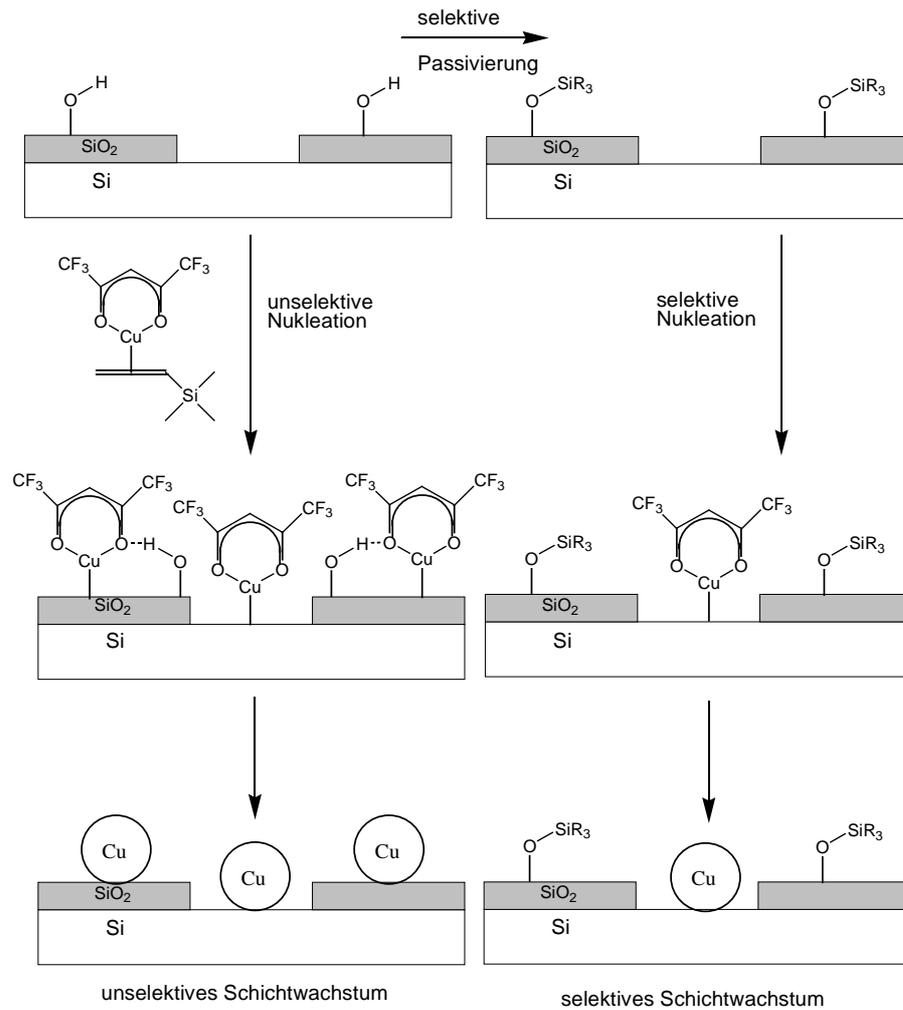


Abbildung 2.6 *Selektive chemische Dampfabcheidung von Kupfer auf Silizium am Beispiel einer selektiven Passivierung (aus [Hamp1995b])*

- **Funktionalisierung der Oberfläche**
Mit einer funktionellen Gruppe wird eine chemische Reaktion des Precursors ermöglicht („growth“-Oberfläche) oder die chemische Reaktion unterbindet. (Die „growth“-Oberfläche kann durch eine chemische Reaktion mit dem Precursor eine Abscheidung initiieren, während auf der „non-growth“-Oberfläche keine solche Reaktion stattfinden kann.)
- **Passivierung**
Aufbringen einer Schicht, die die Adsorption des Precursors verhindert. (Die „non-growth“-Oberfläche ist durch eine Passivierung, die eine Adsorption des Precursors verhindert, geschützt.)
- **Unterschiedliches chemisches Verhalten**

Nur auf der „growth“-Oberfläche findet eine chemische Reaktion eines Reaktanden statt, während dies auf der „non-growth“-Oberfläche nicht der Fall ist.

- Unterschiedliche Reaktionszeiten

Die Reaktion des Precursors ist auf der „non-growth“ Oberfläche intrinsisch langsamer als auf der „growth“-Oberfläche und dem entstehenden Film.

- Temperaturverhalten des Zerfalls des Precursors

Durch die Erwärmung der Oberfläche kann die die Abscheidung ermöglicht oder beschleunigt werden. (Auf der „growth“-Oberfläche wird die Abscheidung durch Bestrahlung beschleunigt, während auf der „non-growth“-Oberfläche die Reaktion thermisch kontrolliert sehr langsam abläuft.)

- Energieverhalten an der Oberfläche

Auf „growth“- und „non-growth“-Oberflächen reagiert der Precursor, auf der „non-growth“-Oberfläche ist die Nukleation durch eine Energiebarriere deutlich verlangsamt, während die Barriere auf der „growth“-Oberfläche deutlich kleiner ist.

2.3.2 Metallisierung von selbstorganisierten Monolagen

Die Erzeugung geordneter wohl definierter Hybridstrukturen aus Metall/organischen Molekülen/Metall stellt eine wichtige Voraussetzung für den Fortschritt auf dem Gebiet der Miniaturisierung dar. Immer kleinere Strukturen in der Mikroelektronik und neue Ansätze in der Bioelektronik verlangen nach Hybridsystemen, die Verknüpfung zwischen Metallen und organischen Verbindungen schaffen. Als Anwendung hierzu wäre z.B. die Metallisierung der Kontakte von organischen Leuchtdioden, Quantenstrukturen als Kondensatoren, flexible Leiterbahnen, usw. zu nennen [Dopp1998; Koda1994]. Mit den herkömmlichen physikalischen Beschichtungsmethoden ist dies fast nicht mehr zu bewerkstelligen. Die hierbei auftretenden Prozessparameter sind mit den dünnen weichen organischen Schichten selten vertretbar. Typische Temperaturen der herkömmlichen CVD liegen in den meisten Fällen weit

oberhalb des Schmelzpunktes organischer Schichten. Beim Sputtern kann es durch die hohe kinetische Energie der Teilchen zu einer Beschädigung der selbstorganisierten Monolage kommen oder die Teilchen durchdringen den SAM und scheiden sich auf dem Substrat ab. In diesem Falle wäre der gewünschte Kondensatoreffekt durch diesen Kurzschluss zunichte gemacht [Thom1989; Wack1997]. Selbst, wenn die Schichtstruktur nicht zerstört wird [Käsh1999] ist durch die physikalischen Verfahren die Selektivität in den seltensten Fällen gegeben, weil sowohl „growth“- als auch „non-growth“-Oberflächen beschichtet werden. Für einige Metalle ist in der Kombination mit bestimmten Kopfgruppen die selektive Abscheidung möglich, bei der es zur Ausbildung einer kovalenten Bindungen zwischen Metall und Kopfgruppe kommt [Herd1997; Jung1994].

Selbstorganisierte Monolagen haben sich seit längerem als Passivierung von Oberflächen für die chemische Dampfabcheidung durchgesetzt. Ein etwas anderer Ansatz ist zu wählen, wenn eine organische selbstorganisierte Schicht als Substrat dient.

Es muss sichergestellt werden, dass die Abscheidung wirklich auf der Schicht stattfindet und die Metalle nicht durch die Schicht auf das Substrat „tunneln“. Dies kann durch eine kovalente Anbindung der Metallatome an die Kopfgruppen des SAMs geschehen. Des weiteren dürfen die Bedingungen, die zur Abscheidung nötig sind, nicht zur Zerstörung der organischen Schicht führen. Wenn eine kovalente Bindung mit der Kopfgruppe stattfindet, liegt in den meisten Fällen auch Selektivität vor. Durch Wahl einer anderen Kopfgruppe kann es auf Grund verschiedener Prozesse zur Verhinderung der Abscheidung kommen [Hamp1993]. Die Abscheidung lässt sich durch die Reaktivität des Precursor, genauer durch die Wahl seiner Liganden, sowohl in der Geschwindigkeit, der Temperatur als auch in dem Unterschied zwischen „growth“- und „non-growth“-Oberfläche beeinflussen. Ein weitere Vorteil bei der Verwendung selbstorganisierter Monolagen ist die einfache Herstellung und die gute Reproduzierbarkeit der Schichten [Käsh1999; Wint2000].

3 Experimentelle Methoden und Probenpräparation

Zur Untersuchung gemischter adsorbierter Monolagen und darauf abgeschiedene Metalle wurden verschiedene Techniken oberflächensensitiver Untersuchungsmethoden angewendet. Im wesentlichen fand die vor einigen Jahren in Zusammenarbeit mit Prof. H. Voit und Prof. W. Knoll entwickelte Methode der Spontane-Desorption-Flugzeit-Massenspektrometrie Verwendung. Hierbei handelt es sich um eine besonders für dünne Filme geeignete Meßmethode. Des weiteren wurde auf wohl etablierte Analysemethoden wie Oberflächenplasmonen-Spektroskopie (SPS), Kontaktwinkelmessungen, Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie zurückgegriffen.

3.1 Spontane-Desorption-Flugzeit-Massenspektrometrie

Die massenspektrometrische Untersuchung von fester Materie oder von Adsorbaten auf Festkörperoberflächen ist ein in der Industrie und Forschung wohl etabliertes Verfahren [Adam2000; Crig1996; Crig1997; Wern1995]. Nur freie Ionen in der Gasphase lassen sich massenspektrometrisch identifizieren. Jede Art der Oberflächen-Massenspektrometrie hat daher zwei zentrale Aufgaben zu lösen. Als erstes müssen die zu identifizierenden Oberflächenteilchen oder das Adsorbat von der festen Phase in die Gasphase überführt werden. Die für den Vorgang der Desorption nötige Energie kann der Oberfläche durch Aufheizen, durch ein hohes elektrisches Feld oder durch den Beschuss mit Elektronen, Atomen, Molekülen oder Photonen zugeführt werden. Die meisten dieser Prozesse eignen sich nur bedingt zur Untersuchung von Oberflächen. Das Aufheizen einer Oberfläche führt im Allgemeinen zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung dieser Oberfläche. Die Ablösung im elektrischen Feld und die Ionisierung lässt sich nur durch sehr hohe Feldstärken, die an kleinsten Krümmungsradien realisierbar sind,

bewerkstelligen. Der Beschuss mit Elektronen führt nur bei Oberflächenteilchen in bestimmten Bindungszuständen zu dem gewünschten Ergebnis.

Der Beschuss der Oberfläche mit schnellen Ionen oder Neutralteilchen ebenso wie mit Photonen geeigneter Wellenlänge dagegen führt immer zu einem Materialabtrag auf der Oberfläche. Dabei entstehen neben Neutralteilchen auch Ionen.

Der nächste Schritt besteht nun in der Separation der desorbierten Teilchen nach ihrer Masse und der anschließenden Detektion. Hierbei ist eine parallele Erfassung aller erzeugten Massefragmente wünschenswert. Eine nahezu ideale Methode hierzu ist die Flugzeit-Massenspektrometrie (engl.: time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS). Hierbei erhalten die desorbierten Ionen eine konstante kinetische Energie durch Beschleunigung in einem elektrischen Feld, was auf Grund ihrer unterschiedlichen Massen zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten führt. Diese führt zu verschiedenen Flugzeiten für die unterschiedlichen Massen. Die in dieser Arbeit verwendete Spontane-Desorption-Massenspektrometrie geht von einem der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) sehr ähnlichen Konzept aus. Als Separation und Nachweissystem dient die Flugzeittechnik.

3.1.1 Spontane Desorption

Im Jahr 1985 wurde von Della-Negra, LeBeyec und Håkansson [Dell1985] beobachtet, dass Elektronen und negativ geladene Ionen simultan von einer mit organischen Verbindungen beschichteten, glatten, metallischen Probe emittiert werden, ohne die Probe mit einem externen Teilchen- oder Photonenstrom zu bombardieren. Dazu wird eine Spannung von -10kV zwischen der Probe und einem dazu parallelen, im Abstand von 5mm, gespannten, geerdeten, dünnen Gitter mit einer optischen Transmission von 90% angelegt. Dieser Prozess wurde von den Autoren „Spontane Desorption“ (SD) genannt. Die Feldstärke an der Probenoberfläche beträgt typischerweise $2 \times 10^6 \text{Vm}^{-1}$. Dies ist in etwa 1% der Feldstärke, die nötig ist, um Felddesorption zu erreichen. Felddesorption ist ein Prozess, bei dem allein durch den Einfluss des elektrischen Feldes Ionen von einer Festkörperoberfläche in die Gasphase überführt werden. Dies tritt erst bei Feldstärken größer als 10^7Vm^{-1} auf.

Wie verschiedene Untersuchungen gezeigt haben, ist die „Spontane Desorption“ ein zweistufiger Prozess [Dell1987; Sale1988; Scho1992; Scho1993b; Scho1993c; Voit1993].

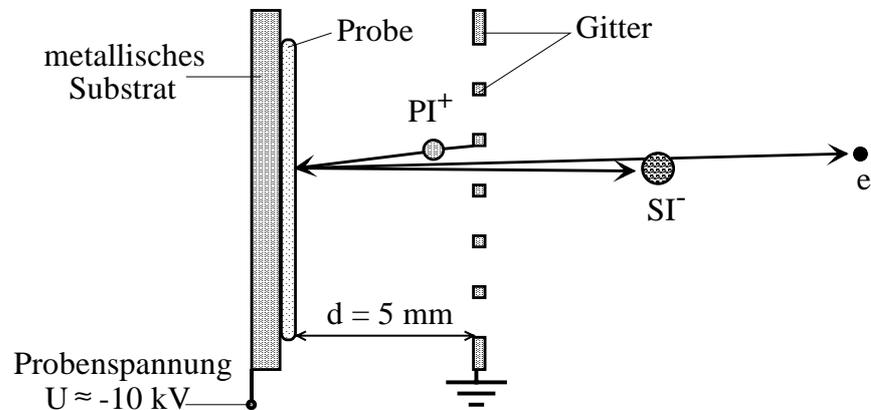


Abbildung 3.1 Spontane Desorption als zweistufiger Prozess bei negativer Probenspannung. Adsorbate werden als Primärionen (PI^+) felddesorbiert und sputtern dann Sekundärionen (SI^-) unter gleichzeitiger Sekundärelektronenemission (e^-).

Die erste Stufe des Prozesses der Spontanen Desorption besteht in der Felddesorption von Adsorbaten an den Stegen des Beschleunigungsgitters (Abbildung 3.1). Dies ist möglich, da die Stege des Gitters einen rechteckigen Querschnitt aufweisen. Dies wiederum führt zu Verzerrung des elektrischen Feldes an den Kanten des Beschleunigungsgitters und zu lokalen Feldstärken oberhalb der Felddesorptionsschwelle [Voit1993] (engl.: field enhanced desorption from adsorbates, FEDA)

Dieser Schritt liefert die Primärionen (PI) für die zweite Stufe. Die Adsorbate auf dem Beschleunigungsgitter stammen aus dem Restgas in der Vakuumkammer (typischer Betriebsdruck $p \leq 1 \times 10^{-6}$ mbar) und bestehen aus Wasser und verschiedenen Kohlenwasserstoffen aus den Betriebsmitteln der Vakuumpumpen. Die bei negativer Probenspannung positiv geladenen Primärionen werden im Beschleunigungsfeld (Probenspannung $U \approx -10$ kV bei einem Proben-Gitter-Abstand von $d = 5$ mm) auf die Probe beschleunigt und erzeugen dort simultan Sekundärionen und Elektronen. Die Elektronen und negativ geladenen Sekundärionen werden zum Gitter hin beschleunigt, driften durch die feldfreie Flugzeitkammer und können dann mit einem Detektor nachgewiesen werden.

Um ein Flugzeit-Massenspektrum der Sekundärionen aufnehmen zu können, müssen simultan zu den Sekundärionen Triggerteilchen emittiert werden. Bei negativer Probenspannung sind dies die Elektronen.

Der Endprozess der Spontanen Desorption ist also das bekannte Zerstäuben der Probe durch Ionen mit einer Energie im keV-Bereich (keV-Sputtern), auf dem auch die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) basiert. SD unterscheidet sich von SIMS in der Erzeugung und der Art der Primärionen. Bei SD sind die Primärionen im wesentlichen Molekülionen, deren Zusammensetzung sich nicht vorherbestimmen lässt. Ebenso wenig ist die genaue Anzahl der Primärionen bekannt. Bei SIMS werden meist atomare Primärionen wie O^+ , Ar^+ oder Cs^+ verwendet. In der neueren Literatur wird auch zunehmend die Verwendung von Molekülen oder Clustern beschrieben [Dieh2001; Harr1999; Harr1998; LeBe1998].

Die SDMS-Methode wurde von Peter Wohlfart als Routinemethode in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Knoll zur systematischen Charakterisierung dünner Adsorbatschichten eingeführt und etabliert [Wohl1993; Wohl1997].

Von Anwendungen der SDMS wird sonst lediglich in einzelnen Fällen berichtet [Sale1988; Schm1991a].

3.1.2 SIMS und SDMS an organischen Proben

Im Jahr 1976 gelang es Benninghoven [Benn1976] mit Primärionendosisdichten von ca. 10^9cm^{-2} („static SIMS“), Molekülionensignale von auf Metall abgeschiedenen Aminosäuren mit hoher Ausbeute nachzuweisen. Die hierzu verwendete Primärionendosisdichten sind viel geringer als die zum Messen von Tiefenprofilen benutzten PI-Dosisdichten von $>10^{13} \text{cm}^{-2}$ („dynamic SIMS“). Seitdem hat sich die sogenannte „organische SIMS“, vor allem in Kombination mit Flugzeit-Analysatoren, zu einer etablierten Methode zur Analyse auch komplexer organischer Verbindungen entwickelt [Benn1994; Pach1987]. Die Nachweisgrenze von static SIMS liegt bei 10^6 Molekülen pro cm^2 [Corn1991].

Die Theorie der linearen Stoßkaskaden [Sigm1969a; Sigm1969b] reicht nicht zur Erklärung der Desorption intakter, großer, organischer Moleküle durch keV-Primärionen. Zwar tragen Stoßkaskaden dazu bei, die Energie der

Primärteilchen im Substrat und der organischen Schicht zu verteilen, jedoch sind zur Desorption der organischen Moleküle nichtlineare Effekte, wie z.B. die Anregung eines thermischen „spikes“ notwendig [Gale1991; Stan1982]. Das erklärt auch die Ähnlichkeit der durch keV- und MeV-Ionen-Desorption induzierten Massenspektren dicker ($>200\text{\AA}$) organischer Proben [Bolb1992b], für die die Art des primären Energieübertrags keine Rolle zu spielen scheint.

Mit keV-Primärionen werden quasimolekulare Sekundärionen organischer Proben aus einer Tiefe von bis zu 200\AA emittiert [Bolb1992b].

Die höchsten Sekundärionenausbeuten erhält man für organische Substanzen unter keV-Ionenbeschuss auf Substraten aus Edelmetallen (Au, Ag, Pt) [Hage1993]. Mittels Langmuir-Blodgett-Kuhn-Schichtsystemen auf metallischen Substraten konnte festgestellt werden, dass die Molekülionenausbeute bei SIMS von der Schichtdicke abhängig ist [Bolb1988; Bolb1992a]. Die Ausbeute an deprotonierten Molekülionen ($(M-H)^-$) ist für Monolagen am größten, nimmt mit steigender Schichtdicke ab und bleibt ab ca. 200\AA konstant. Im Gegensatz hierzu nimmt die Sekundärionenausbeute bei der schwerioneninduzierten Desorption Massenspektrometrie (Plasma-Desorption Massenspektrometrie, PDMS) mit zunehmender Schichtdicke zu und erreicht bei $150\text{-}200\text{\AA}$ ein Plateau. Das zeigt, dass bei SIMS das Metallsubstrat die Ionenproduktion erhöht, während bei PDMS nur die in der organischen Schicht deponierte Energiemenge die Ausbeute an Molekülionen bestimmt. Die erhöhte Ausbeute einer Monolage bei SIMS lässt sich durch die Kontinuität der Stoßkaskade an der Grenzfläche von Substrat und Deckschicht erklären [Bolb1988]: bei einer Monolagenbedeckung geht der größte Anteil des nuklearen Energieverlustes mit hoher Energiedichte in das Metallsubstrat, von dessen Oberfläche die organischen Moleküle desorbiert werden. Mit zunehmender Filmdicke wird die im Metall deponierte Energiemenge geringer und für dicke Filme (in der Größenordnung der Reichweite der PI) trägt zur Desorption der Moleküle nur noch der Energieverlust im Film bei, in dem die Energiedichte nicht so große Werte wie im Metall erreicht [Bolb1988]. Zusätzlich können auch polare Bindungen zwischen der organischen Molekülen und dem Substrat die Molekülionenausbeute erhöhen (vgl. „Precursor“-Modell [Benn1982]). SIMS, und damit auch SDMS, ist daher für die Charakterisierung von Monolagen bestens geeignet.

Da die SDMS bisher kaum als Routinemethode zur Analyse organischer Schichten eingesetzt wurde, sind nur wenige Anwendungsbeispiele der SD bekannt. Mit SDMS konnten die Verhältnisse binärer Mischungen von LBK-Schichten gut reproduziert werden [Scho1993a]. Sie kann auch zur Defektanalyse ultradünner Schichten eingesetzt werden [Schm1991a], ebenso zur Charakterisierung von immobilisierten Thiolen [Käsh1999; Wohl1997].

3.1.3 Flugzeit-Massenspektrometrie

Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers.

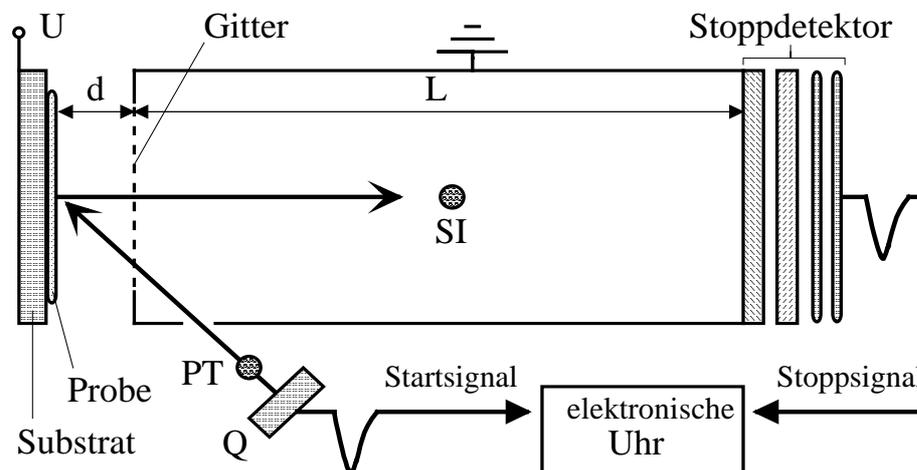


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers. Q: Primärteilchenquelle, PT: Primärteilchen, SI: Sekundärion, U: Probenspannung, d: Beschleunigungsstrecke, L: Driftstrecke.

Eine Probe wird mit Teilchen (z.B. keV-Ionen, MeV-Ionen; Primärteilchen (PT)) beschossen. Dadurch entstehen an der Probenoberfläche Sekundärionen (SI). Die SI werden in Abhängigkeit ihrer Ladung und der Polung der Probenspannung (U) im elektrischen Feld zwischen der Probe und dem geerdeten Gitter beschleunigt. Nach Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke d treten die SI in einen feldfreien Raum innerhalb des Flugrohrs ein, worin sie die Driftstrecke L zurücklegen und an deren Ende sie mit dem Stoppdetektor nachgewiesen werden. Die Flugzeit der Sekundärionen wird mit einer elektronischen Stoppuhr (engl.: time to digital converter, TDC) gemessen. Das Startsignal stammt im Allgemeinen von der gepulsten Primärteilchenquelle, das Stoppsignal vom

Stoppdetektor. Da von einem Primärteilchen auch mehrere Sekundärionen mit unterschiedlicher Masse ausgelöst werden können, muss die Flugzeitelektronik dafür ausgelegt sein, für ein Startereignis mehrere Stoppsignale zu registrieren.

Unter der Annahme, dass die desorbierten Ionen eine gewisse Anfangsgeschwindigkeit in Flugrichtung besitzen, ergibt sich die Flugzeitgleichung der Sekundärionen zu [Wohl1993].

$$t = d \sqrt{\frac{2m}{qU} \left(\sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{qU}} - \sqrt{\frac{\varepsilon}{qU}} \right)} + L \sqrt{\frac{m}{2qU}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{qU}}} \quad (3.1)$$

Dabei ist t die Flugzeit des Sekundärions, m seine Masse, q seine Ladung, ε seine kinetische Anfangsenergie in Beschleunigungsrichtung, U die Probenspannung, d die Beschleunigungs- und L die Driftstrecke.

Mit $\varepsilon/qU \approx 10^{-4}$ und $d/L \approx 10^2$ erhält man für die Flugzeit von einfach geladenen Ionen die Abschätzung

$$t \approx 2,28 \cdot L \cdot \sqrt{\frac{m}{U}} \text{ in ns} \quad (3.2)$$

mit L in mm, m in u und U in kV.

Die Emission von mehrfach geladenen Ionen ist beim keV-Sputtern der Ausnahmefall. Deshalb wird im Folgenden der mit dem Massenspektrometer bestimmbare Quotient m/q (bzw. m/Z mit der Ladungszahl $Z=q/e$) als Sekundärionenmasse bezeichnet, solange nicht explizit auf einen Ladungszustand $|Z| > 1$ hingewiesen wird.

Da die Spontane-Desorption-Massenspektrometrie ohne externe Primärteilchenquelle arbeitet, benutzt man zeitgleich mit den SI emittierte Elektronen oder Wasserstoffionen als Triggerteilchen, um die Flugzeitmessungen zu starten.

Mit dem in Abbildung 3.2 skizzierten, einfachen Spektrometer erhält man ein elektronengestartetes Massenspektrum, das vom wasserstoffgestarteten Spektrum mit geringerer Intensität überlagert ist [Schm1991b; Scho1993a]. Werden die Elektronen durch ein Magnetfeld von ihrer Flugbahn abgelenkt, so kann man auf Kosten der Intensität reine H-gestartete Massenspektren

erzeugen. Eindeutige, elektronengestartete Massenspektren mit einem großen Signal-zu-Untergrund-Verhältnis werden erhalten, wenn die Triggerelektronen mit einem Magnetfeld in einen separaten Startdetektor gelenkt werden (Abbildung 3.3). Die Sekundärionen werden dabei im Magnetfeld nur unwesentlich von ihrer Flugbahn abgelenkt.

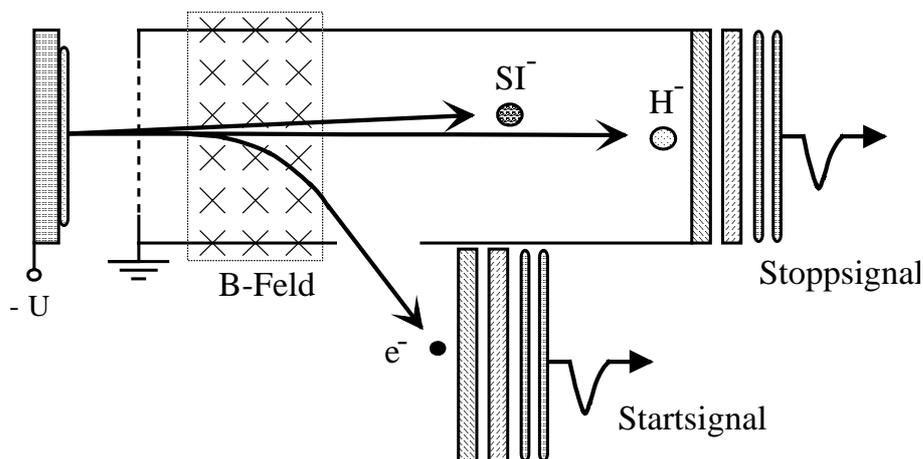


Abbildung 3.3 Erzeugung von SD-Startsignalen durch magnetische Ablenkung (B -Feld) der simultan emittierten Elektronen (e^-) in einen separaten Startdetektor (H^- , SI^- : Sekundärionen).

Zum Nachweis der Elektronen und der Sekundärionen dienen Vielkanal-Elektronenvervielfacher, sogenannte "Microchannel Plates" (MCPs) [Wiza1979]. Die verwendeten MCPs¹ mit einem Außendurchmesser von 32,8mm, einem aktiven Durchmesser von 26,4mm und einer Dicke von 1,0mm bestehen aus reduziertem Bleiglas und besitzen etwa 6×10^5 Kanäle mit einem Durchmesser von je $25 \mu\text{m}$ und einem Mittelpunktsabstand von $32 \mu\text{m}$. Das bedeutet, dass 55% der aktiven Fläche offen ist. Jeder Kanal entspricht einem einzelnen Elektronenvervielfacher. Die MCPs sind beidseitig mit Metall bedampft, worüber an die Eingangs- und Ausgangsseiten der Kanäle eine Spannung angelegt werden kann. Die Kanäle sind um 8° zur Plattennormalen geneigt. Tritt ein Elektron, Ion oder neutrales Teilchen auf der Eingangsseite (niedriges Potential) in einen der Kanäle ein und stößt gegen dessen Innenwand, so werden dort Sekundärelektronen produziert, die in Richtung Kanalausgang (hohes Potential) beschleunigt werden. Aufgrund der transversalen Komponente ihrer

¹ Firma Galileo Optics Inc.

Austrittsgeschwindigkeit stoßen diese Elektronen selbst wieder gegen die Kanalwand und lösen weitere Elektronen aus. So ergibt sich bis zum Ausgang ein Elektronen-Vervielfachungsfaktor von 10^3 bis 10^4 , abhängig von der angelegten Spannung, von dem Verhältnis der Kanallänge zum Kanaldurchmesser und vom Sekundärelektronen-Emissionskoeffizienten (SEE-Koeffizient) der Kanaloberfläche [Hill1976; Wiza1979].

Die Verstärkung einer Vielkanalplatte ist begrenzt durch das sogenannte Ionenfeedback positiv geladener Ionen. Die Ionen werden im Bereich hoher Ladungsdichte am Ausgang der Kanäle aus Restgas gebildet. Von dort werden sie zur Eingangsseite der Kanäle hinbeschleunigt und lösen dadurch wiederum Sekundärelektronen aus. Ionenfeedback tritt vor allem bei einem Plattenpotential von $> 1\text{ kV}$ und einem Restgasdruck von $> 10^{-6}\text{ Torr}$ auf [Wiza1979]. Eine Anordnung von zwei im Abstand von ca. $150\mu\text{m}$ hintereinander montierten MCPs, deren Kanäle entgegengesetzt je um 8° zur Plattennormalen geneigt sind (Chevron-Anordnung, Abbildung 3.4.), verhindert das Ionenfeedback. Bei Potentialgefällen von 1 kV pro MCP wird mit einer Chevron Anordnung ein Elektronen-Multiplikationsfaktor von mehr als 10^7 erreicht.

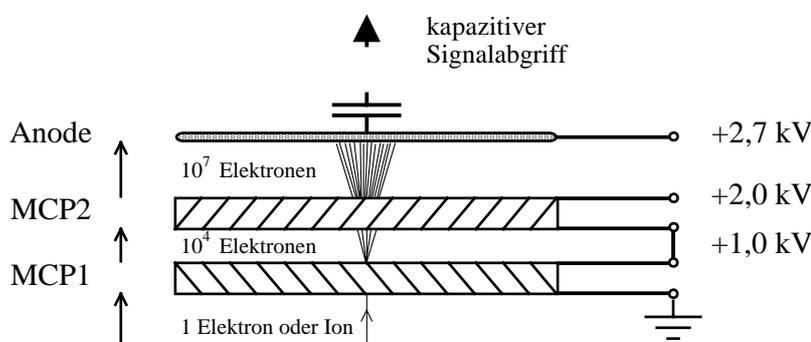


Abbildung 3.4 Vielkanalplatten (MCPs) in Chevron-Anordnung

Flugzeit-Massenspektrometer erfreuen sich trotz ihrer im Vergleich zu anderen massenspektrometrischen Methoden geringen Auflösung² seit einiger Zeit wieder größter Beliebtheit [Price1990], was auf die beiden Hauptvorteile dieser Methode zurückzuführen ist: für jedes einzelne Desorptions-/Ionisationsereignis kann ein

² Für lineare Flugzeitmassenspektrometer liegt die Auflösung bestenfalls bei $m/\delta m \approx 1000$ (s. u.), sie kann aber durch den Einsatz eines Reflektrons (ein elektrostatischer Spiegel, durch den die Anfangsenergieverteilung der Sekundärionen kompensiert werden kann), um mehr als eine Größenordnung erhöht werden.

komplettes Massenspektrum aufgenommen werden (d. h. alle Sekundärionen erreichen den Detektor und werden registriert), und der analysierbare Massebereich ist nach oben theoretisch nicht begrenzt.

Das macht die Flugzeit-Massenspektrometrie zur bevorzugten Analysetechnik großer, organischer Moleküle vor allem im Zusammenhang mit matrixunterstützter Laserdesorption und -ionisation (MALDI) [Pric1990]. Darüber hinaus sind die extrem hohe Transmission (entsprechend der optischen Transmission der verwendeten Gitter), der Nachweis einzelner desorbierter Ionen, die hohe Wiederholungsrate (bis ca. 100 kHz) und der relativ kostengünstige, einfache Aufbau Gründe, die für den Einsatz von Flugzeitanalysatoren sprechen.

3.1.4 Das MAIERL Massenspektrometer

Das MAIERL-Flugzeit-Massenspektrometer wurde im Rahmen einer Kooperation der Arbeitsgruppen von Prof. H. Voit (Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg) und von Prof. W. Knoll (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) zur Untersuchung ultradünner, organischer Filme entwickelt [Wohl1993]. Der Name MAIERL setzt sich aus den Anfangsbuchstaben von Mainz und Erlangen zusammen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde es ausschließlich im SD-Modus betrieben.

In Abbildung 3.5 ist das MAIERL-Spektrometer schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein senkrecht auf einer Grundplatte montiertes, lineares Flugzeit-Massenspektrometer mit einem Flugrohr als tragendem Element. Die Proben werden aus einem 10 Proben fassenden Probenmagazin (Abbildung 3.5: Targetrad in der Targetkammer) mit Hilfe einer Schiebedurchführung unter Hochvakuum ($p \leq 1 \times 10^{-6}$ mbar) in Messposition gebracht und erhalten dadurch die Kontaktierung auf Probenspannung. Das Targetmagazin lässt sich über eine

Vakuumschleuse von der Spektrometerkammer abkoppeln, wodurch eine schnelle Neubestückung des Targetrads möglich ist³.

Im SD-Modus werden zur Erzeugung der Startsignale die Triggerelektronen mit einem Magnetfeld auf den Startdetektor gelenkt. Durch die Anordnung des Startdetektors parallel zur Targetoberfläche ergeben sich für die Startelektronen isochrone Flugbahnen. Durch dieses Ausblenden aller an der Probe erzeugten Elektronen verschwindet der durch unkorreliert emittierte Elektronen verursachte Anteil des Untergrunds in den Massenspektren. Im Startdetektor sind unkorrelierte Elektronen weniger störend, da der Startheingang der Flugzeitelektronik während eines Messzyklus geschlossen bleibt.

Da die Sekundärelektronenemission-Koeffizienten für molekulare Ionen an MCPs linear mit der Ionenmasse und exponentiell mit der Ionengeschwindigkeit ansteigen [Geno1989], wird die Nachweiswahrscheinlichkeit der MCPs mit zunehmender Masse und damit abnehmender Geschwindigkeit der Sekundärionen geringer. Zur Steigerung der Nachweiswahrscheinlichkeit für hochmassige SI dient der am Ende des Flugrohres befindliche 180° Elektronenkonverter. Die nachzuweisenden SI treffen auf eine mit CsI bedampfte Konverterplatte. CsI emittiert unter Ionenbeschuss wesentlich mehr Sekundärelektronen als das Bleiglas der MCPs. Die Elektronen werden von der Konverterplatte, an der eine Spannung von -500V anliegt, über ein Gitter in den E-Feld-freien Innenraum des Konverters beschleunigt und durch das dort angelegte Magnetfeld in den MCP-Detektor gelenkt. Der Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient für Elektronen von Bleiglas erreicht sein Maximum bei Elektronenenergien um 500eV [Hill1976]. In diesem Bereich liegt auch die maximale Effizienz von MCPs unter Elektronenbeschuss [Gala1971]. Die 180°-Geometrie des Konverters sorgt, wenn man die Anfangswinkel- und Energieverteilung außer Acht lässt, für eine isochrone Flugbahn der Elektronen. Dadurch wird die Massenauflösung des Spektrometers nicht beeinträchtigt. Die Wirkungsweise des Konverterprinzips wurde experimentell bestätigt [Wohl1993].

³ Die Zeit für eine Neubestückung des Targetrades vom Öffnen der Targetkammer bis zum Erreichen des zum Betrieb des Spektrometers notwendigen Vakuumdrucks von $p \leq 5 \times 10^{-6}$ mbar beträgt ca. 15 Minuten.

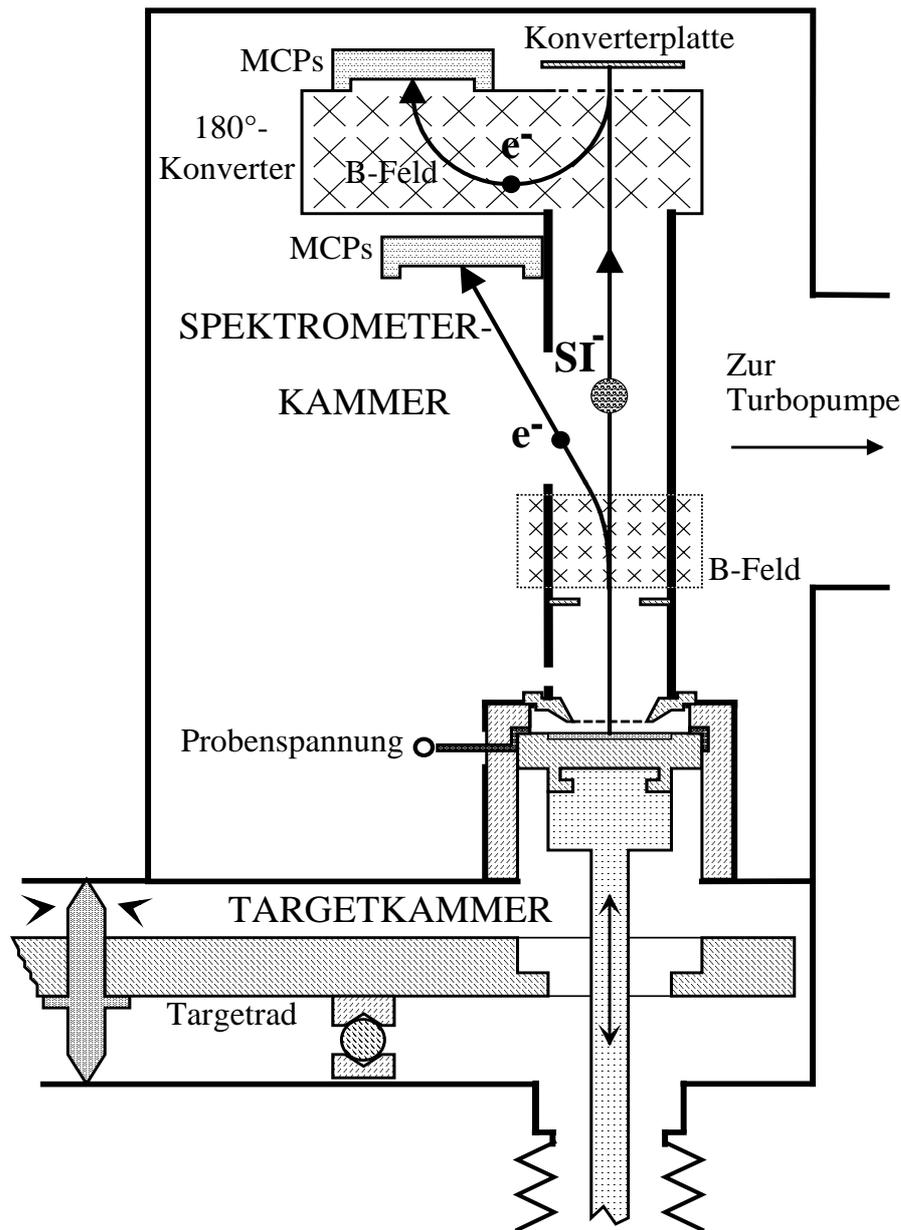


Abbildung 3.5 Schematischer Aufbau des MAIERL-Flugzeit-Massenspektrometers mit negativer Probenspannung

Das Massenaufklärungsvermögen eines Flugzeit-Massenspektrometers wird stark von der Anfangsenergieverteilung der Sekundärionen beeinflusst. Je mehr kinetische Anfangsenergie (ϵ) Sekundärionen mit gleichem m/Z -Verhältnis in Beschleunigungsrichtung besitzen, desto kürzer sind ihre Flugzeiten. Dies führt zu einer Verbreiterung der Flugzeit- und damit der Massensignale. Will man zwei Signale von Ionen der Masse m und $m+\delta m$ voneinander unterscheiden, so müssen sie mindestens eine Halbwertsbreite voneinander entfernt sein.

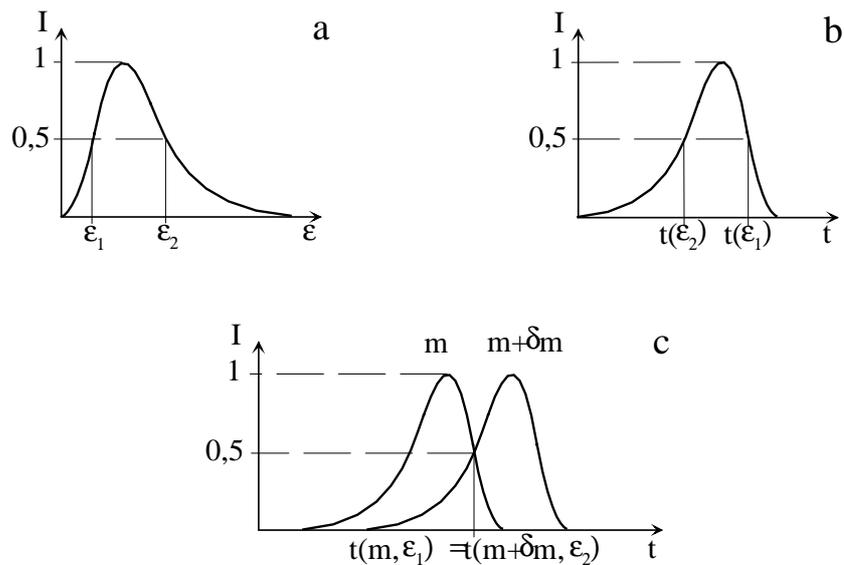


Abbildung 3.6 Zusammenhang zwischen Anfangsenergieverteilung (a), Flugzeitverteilung (b) und Massenauflösung (c); I : relative Intensität der Energie- und Zeitverteilung.

Es seien ε_1 die niedrige und ε_2 die hohe Energie, die den Halbwerten des Intensitätsmaximums in der Anfangsenergieverteilung für eine bestimmte SI-Sorte entsprechen. Sei in der entsprechenden Flugzeitverteilung dieses Ionensignals $t(\varepsilon_2)$ die kurze und $t(\varepsilon_1)$ die lange Halbwert-Flugzeit (Abbildung 3.6.), dann ist die Massenauflösung begrenzt durch die Bedingung:

$$t(m, \varepsilon_1) = t(m+\delta m, \varepsilon_2) \quad (3.3)$$

Setzt man in diese Gleichung die Werte von t aus der Flugzeitgleichung ein, so erhält man für die Massenauflösung eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers

$$\frac{m}{\delta m} = \frac{F_2^2}{F_1^2 - F_2^2} \quad (3.4)$$

mit

$$F_i = d(\sqrt{1+\beta_i} - \sqrt{\beta_i}) + \frac{L}{2\sqrt{1+\beta_i}} \quad (3.5)$$

$$\text{mit } \beta_i = \frac{\varepsilon_i}{qU}, \quad i = 1,2$$

q ist die Ladung der Sekundärionen und U die Beschleunigungsspannung.

Mit $L = 243\text{mm}$ und $d = 5\text{mm}$ (MAIERL) sowie $\varepsilon_1 = 0,5\text{eV}$ und $\varepsilon_2 = 10\text{eV}$ (Abschätzung nach [Betz1994]) berechnet sich für einfach geladene Sekundärionen im MAIERL-Spektrometer bei einer Probenspannung von $U=10\text{kV}$ die Massenauflösung zu $m/\delta m = 407$.

Dieser Wert entspricht der experimentell beobachteten Auflösung, die in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Die aus den gemessenen Halbwertsbreiten bei einer Beschleunigungsspannung von $-9,5\text{kV}$ bestimmte Massenauflösung beträgt $m/\delta m \approx 390$ für das Au^- - und $m/\delta m \approx 410$ für das Au_2^- -Signal.

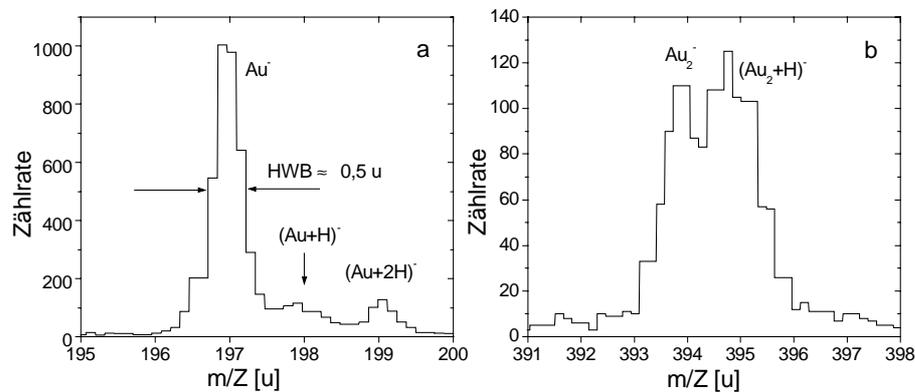


Abbildung 3.7 Experimentell bestimmte Massenauflösung des MAIERL-Spektrometers anhand des SD-Spektrums einer selbstorganisierten Octadecanthal-Schicht auf Gold ($U = -9,5\text{kV}$). a. Halbwertsbreite des Goldsignals, b. Grenze der Auflösung für die Linien des Au_2^- - und des Au_2H^- -Ions [Wohl1993].

Eine Verlängerung des Flugrohrs auf 1m würde die Auflösung in etwa auf den doppelten Wert erhöhen.

Betrachtet man den Grenzwert der Massenauflösung für ein unendlich langes Flugrohr, so ergibt sich der Zusammenhang

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{\delta m} \right) = \frac{qU + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \approx \frac{qU}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.6)$$

Mit den oben verwendeten Werten für ε_1 und ε_2 ergibt sich für 10kV Probenspannung ein theoretisches, maximales Massenauflösungsvermögen von $m/\delta m = 1053$.

Die Übereinstimmung des experimentellen mit dem berechneten praktischen Massenauflösungsvermögen zeigt, dass andere Beiträge als die Anfangsenergieverteilung nicht ins Gewicht fallen. Die Zeitauflösung der

Flugzeitelektronik beträgt minimal 0,5ns, was bedeutet, dass bestenfalls zwei Zeitsignale im Abstand von 1ns noch trennbar sind. Benutzt man die Abschätzung ($U=10\text{kV}$ und $L=243\text{mm}$)

$$t = 175 \cdot \sqrt{m} \quad \text{in ns; mit } m \text{ in u,} \quad (3.7)$$

so ergibt sich der Zeitfehler

$$\delta t = 87,5 \cdot \frac{\delta m}{\sqrt{m}} \quad \text{in ns; mit } m \text{ in u} \quad (3.8)$$

Unter der Bedingung, dass die Masse auf eine Masseneinheit genau aufgelöst werden soll, also $\delta m=1$ bzw. $m/\delta m=m$, kann somit gezeigt werden, dass die elektronische Zeitauflösung von $\delta t=1\text{ns}$ im MAIERL-Spektrometer unter SD-Bedingungen einer Massenauflösung von $m/\delta m=7656$ entspräche. Dieser Wert liegt weit über dem aufgrund der Anfangsenergieverteilung mit einem linearen Flugzeit-Massenspektrometer theoretisch erreichbaren Wert.

3.1.5 Aufnahme und Analyse von SD-Massenspektren

Die Datenaufnahme erfolgt nach Umformung der analogen Detektorsignale in logische Signale, mit einer Anordnung, die aus dem Multistopp-TDC (time to digital converter) „CTN-M2“, dem Datenverwaltungsregister „TMS-01“, der Speicherkarte „HPC-1“ und dem Datenaufnahme- und Datenauswertprogramm „DMI400“ auf einem IBM-kompatiblen Personalcomputer⁴ besteht. Die Signalverarbeitung und die Datenaufnahme mit dem TDC sind in [Wohl1993] genauer beschrieben.

Normalerweise wird zur Datenaufnahme bei ioneninduzierter Desorption der TDC-Aufbau verwendet. Bei dieser Methode verlieren die Stoppsignale durch ihre Umwandlung in logische Signale mit dem Constant Fraction Discriminator⁵ (CFD) zugunsten einer besseren Zeitauflösung ihre Pulshöheninformation. Da bei SDMS nur sehr wenige Sekundärionen pro Desorptionereignis gebildet

⁴ Der TDC, das Zwischenregister, die Speicherkarte und das Datenaufnahme- und Datenauswertprogramm wurden am Institut de Physique Nucléaire (IPN) in Orsay, Frankreich, entwickelt und gefertigt.

⁵ Es wurde ein CFD der Firma Ortec, Modell 935, verwendet.

werden und dadurch die Wahrscheinlichkeit, zwei gleiche Ionen simultan zu desorbieren, gering ist, kann man davon ausgehen, dass die meisten Stoppsignale von nur einem Sekundärion ausgelöst werden. Die Pulshöhe ist bei SD zur Bestimmung der Ionenausbeute somit hinlänglich. In der Signalhöhe spiegelt sich nicht die Anzahl sondern vielmehr das Sekundärelektronen-Emissionsvermögen und damit die Detektionswahrscheinlichkeit der SI wieder. Ein Massenspektrum mit hinreichender Zählstatistik entsteht durch die Akkumulation vieler einzelner TDC-Messzyklen. Da bei der SDMS die Analysierzeit eines TDC-Messdurchgangs etwa $10\mu\text{s}$ beträgt und der mittlere Abstand zweier aufeinanderfolgender Desorptionereignisse zwischen 0,2 und 2ms liegt, ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass die während eines Desorptionereignisses produzierten Sekundärionen in einem von einem anderen Desorptionereignis ausgelösten Messzyklus nachgewiesen werden. Durch solche zeitlich nicht korrelierten Signale würde der Untergrund erhöht werden.

Im SD-Betrieb des MAIERL-Spektrometers herrschen typischerweise Primärionenflüsse von weniger als $10^4\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ vor. Durch das Auftreffen eines keV-Ions wird die Probenoberfläche in einem Bereich von ca. 200\AA^2 zerstört [Pach1987]. Ausgehend von einer gleichen Trefferwahrscheinlichkeit für alle Punkte der Oberfläche wird im Mittel bei SDMS ein bereits geschädigter Bereich in einer Größenordnung von 100 Jahren zum zweiten mal getroffen. SDMS ist demnach quasi zerstörungsfrei.

Die Massenspektren werden anhand von mindestens zwei prominenten Masselinien mit einer Wurzelfunktion geeicht.

3.1.6 Interpretation der Spektren

Die unterschiedlichen Desorptions-, Fragmentations- und Ionisationswahrscheinlichkeiten verschiedener Oberflächenkomponenten erlauben es nicht, anhand eines SD-Massenspektrums quantitativ Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probenoberfläche zu ziehen. Es ist jedoch möglich, die Ionenausbeuten chemisch ähnlicher Systeme, wie z.B. Thiol-Monolagen, die sich in der Kettenlänge oder der funktionellen Gruppe unterscheiden (reine Verbindungen oder Mischsysteme), miteinander zu vergleichen und so die

Eigenschaften dieser Probensysteme, wie z.B. ihr Vorhandensein an der Oberfläche, ihre Oxidations- und Reaktionsanfälligkeit, die Abschirmung des Substrats oder, im Fall von Mischsystemen, konkurrierende Reaktionen relativ zu bestimmen. Außerdem kann ein bestimmtes Probensystem mit SDMS systematisch in Abhängigkeit der Präparationsparameter, des Probenalters und des Einflusses äußerer Parameter sowie vor und nach chemischen und physikalischen Veränderungen der Oberfläche charakterisiert werden.

Zur Auswertung der Massenspektren werden zwei unterschiedliche Wege beschrieben. Bei der ersten Methode handelt es sich um eine rein qualitative Analyse. Hierbei wird zuerst ein Referenzspektrum gemessen. Dabei handelt es sich meist um ein reines Metallsubstrat ohne eine adsorbierte Schicht. Dieses Spektrum weist im Idealfall nur Linien auf, die von dem Metall herrühren und des weiteren typische Masseverteilungen, die den Betriebsmitteln der Vakuumkomponenten zugeordnet werden können [Wohl1997]. Im nächsten Schritt wird die eigentliche Probe vermessen. Durch einen Vergleich dieser beiden Spektren werden besonders Peaks gesucht, die nicht in der Referenz enthalten sind. Im Anschluss wird versucht, diese zusätzlichen Masseinformationen mit der zur Präparation benutzten Chemie zu korrelieren. Die Frage hierbei lautet immer: „Lassen sich die sichtbaren Peaks mit der Chemie oder mit Fragmenten der verwendeten Chemie erklären?“ Dabei ist besonders darauf zu achten, dass alle in der Präparation verwendeten Substanzen berücksichtigt werden. Somit lassen sich Aussagen aus dieser Analyse über die auf der Oberfläche vorliegenden Moleküle machen.

Eine direkte Aussage über die auf der Oberfläche vorliegende Anzahl der Moleküle ist aber nicht möglich. Die Anzahl der Ereignisse pro Kanal ist nicht direkt mit Anzahl der Moleküle verbunden. Es spielen eine Reihe nicht zu vernachlässigender Parameter eine Rolle.

Eine semiquantitative Interpretation der Daten ist nur dann möglich, wenn verschiedene Proben in Abhängigkeit von den zur Präparation verwendeten Parametern betrachtet werden. So können z.B. Aussagen über die Verhältnisse zweier Moleküle auf der Oberfläche, oder über die Veränderung der chemischen Struktur bei chemischen Reaktionen gewonnen werden. Dazu werden als erstes die verschieden präparierten Proben gemessen. Um die so erhaltenen Spektren

zu vergleichen, müssen die Spektren „geeicht“ werden. Dies geschieht um verschiedene experimentelle Faktoren, wie zum Beispiel die Messdauer zu eliminieren. Dazu wird in einem ersten Schritt über alle Kanäle des Spektrums integriert. Damit ergibt sich somit die gesamte Anzahl aller Stoppereignisse I_G . In einem zweiten Schritt wird die Peakfläche I_P von spezifischen Peaks, die zu der verwendeten Chemie gehören, ermittelt. Zu Normierung werden nun diese beiden Werte durcheinander geteilt.

$$I_N = I_P / I_G \quad (3.9)$$

Es ergibt sich eine normierte Intensität I_N . Diese kann mit anderen ebenfalls normierten Intensitäten verglichen werden und es werden Aussagen über Strukturänderungen der Monolagen möglich. Allerdings werden nur relative Aussagen zueinander erhalten. Es ist nicht möglich eine Oberflächenbelegung anzugeben.

Bei binären Mischungen ist es unter Umständen möglich, einen Molenbruch von verschiedenen Molekülen auf der Oberfläche anzugeben. Dazu muss jeweils ein Spektrum einer reinen Schicht, d.h. einer Schicht die nur aus einer Sorte an Molekülen besteht, aufgenommen werden. Dann wird über die Anzahl aller substanzspezifischen Peaks der reinen Monolage summiert. Das Ergebnis ist $I_{P100\%}$. Unter der Annahme, dass die Belegung mit einer Monolage vollständig bzw. am größten ist, kann dies durch das Integral über das gesamte Spektrum $I_{G100\%}$ geteilt werden. Dieses Ergebnis wird als Referenz für einen Molenbruch mit dem Zahlenwert von eins angenommen. Bei Mischungen zweier Substanzen in Lösung und anschließender Adsorption kann dann durch Integration der substanzspezifischen Peaks $I_{x\%}^i$ und deren Normierung ein Molenbruch mit Hilfe der vorher festgelegten Referenz errechnet werden. Dieser ist gegeben durch:

$$\chi_{\text{Oberfläche}}^i = \frac{I_{N_{x\%}}^i}{I_{N100\%}^i} = \frac{I_{P_{x\%}}^i / I_{G_{x\%}}^i}{I_{P100\%}^i / I_{G100\%}^i} \quad (3.10)$$

Die Summe der Molenbrüche $\chi_{\text{Oberfläche}}^i$ sollte den Zahlenwert eins annehmen. Diese Überprüfung stellt eine wichtige Prüfung der angenommenen

Voraussetzungen dar. Ist dies nicht erfüllt, dann muss auf eine Auswertung mit Molenbrüchen verzichtet werden.

Einer der wichtigsten Punkte, der bei dieser Auswertung berücksichtigt werden muss, ist, dass dies alles nur unter der Annahme funktioniert, dass die Desorptionswahrscheinlichkeit für alle Moleküle auf der Oberfläche gleich ist. Dies muss unabhängig von der Belegungsdichte und der chemischen Umgebung gelten. Des weiteren bezieht sich diese Aussage nicht nur auf die kompletten Moleküle, sondern auch für alle beobachteten Fragmente. Die Desorptionswahrscheinlichkeit muss also trotz verschiedener Präparationen als konstant angenommen werden. Eine weitere Einschränkung ergibt sich analog durch die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Auch diese wird bei der semiquantitativen Auswertung als konstant angenommen. Bei Anwendung dieser Auswertungsmethode ist bei jedem einzelnen Experiment zu überprüfen und zu diskutieren, ob diese Voraussetzungen erfüllt sind.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM) ist eine Form der Rastersondenmikroskopie [Binn1986; Ruga1990], die eine weitgehend zerstörungsfreie dreidimensionale Abbildung der Probenoberfläche erlaubt. Mit dieser Methode kann eine laterale Auflösung bis in den atomaren Bereich erreicht werden [Binn1986; From1992], wobei vertikale Auflösung bis in den Sub-Å-Bereich erreicht werden kann. Der Vorteil dieser Nahfeld-Methode gegenüber Rastertunnelmikroskopie [Wies1994] ist, dass sie auch auf einer nichtleitenden Oberfläche angewendet werden kann. Dadurch hat sie sich in den letzten Jahren zu einer Routine-Untersuchungsmethode für Oberflächen entwickelt [Shei2000].

Das Kernstück eines Rasterkraftmikroskops ist eine Spitzen-Blattfeder-Kombination, die die Oberfläche der Probe abtastet. Abbildung 3.8 zeigt das Schema eines Kraftmikroskops.

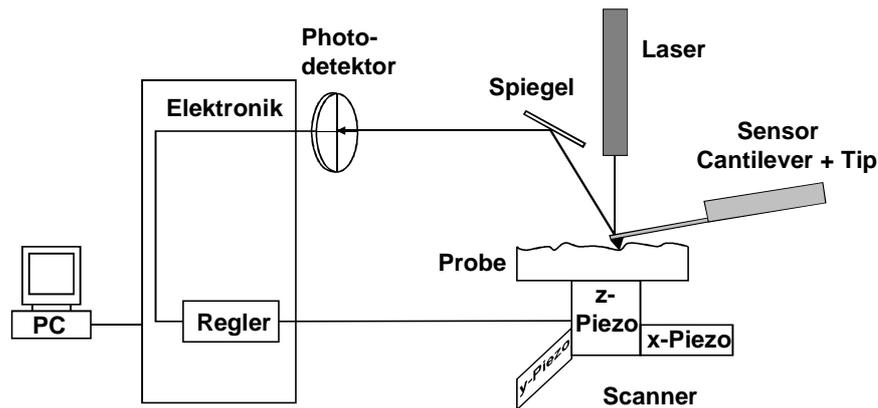


Abbildung 3.8 Schematische Darstellung eines Kraftmikroskops

Eine feine Spitze (Tip) am Ende einer Blattfeder (cantilever), wird mit Hilfe piezo-elektrischer Stellelemente in einer Rasterbewegung über die Probenoberfläche gefahren. Die dabei auf die Oberfläche auftretenden resultierenden Kräfte liegen beim AFM bei ca. 10^{-12}N [Shei2000].

Im wesentlichen werden zwei verschiedene Meßmethoden bei der Rasterkraftmikroskopie angewendet. Bei dem in Abbildung 3.8 gezeigten Kontakt-Modus wird die Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht. Die Auslenkung des Cantilevers wird während der Rasterbewegung konstant gehalten. Eine Änderungen in der Topographie führen zur Auslenkung von Spitze und Cantilever. Die Verstärkung der kleinen Cantileverauslenkung geschieht mit einem Laserstrahl, der auf der Rückseite der Blattfederrückseite reflektiert und mit einem positionssensitiven Detektor erfasst wird [Shei2000]. Die Elektronik regelt über dieses Signal mit Hilfe eines Rückkopplungsschaltkreises die Höhe der Probe so nach, so dass die Auslenkung des Cantilevers konstant bleibt (constant deflection mode). Die Höhe der Probe wird als Funktion des Ortes gemessen. Ein Computer steuert die Elektronik und übernimmt die Signalauswertung. Die AFM-Aufnahmen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden im Tapping-Modus aufgenommen. Hierbei handelt es sich im Gegensatz zum Kontakt-Modus um eine dynamische Messmethode. Die Sondenspitze wird zu Oszillationen nahe ihrer Resonanzfrequenz angeregt, wobei die Frequenz etwas kleiner als die Resonanzfrequenz gewählt wird. Der Abstand der Spitze zur Oberfläche der Probe wird so eingestellt, dass im Umkehrpunkt der Schwingung die Spitze die Probe berührt. Da im Bereich anziehender Kräfte gemessen wird, verschiebt sich die Resonanzfrequenz bei einer Änderung der

Topographie auf Grund der Wechselwirkung zwischen der Probe und dem Cantilever zu höheren Frequenzen. Dies wirkt sich durch eine niedrigere Amplitude aus, was durch die Elektronik ausgeglichen wird. Das Rückkopplungssignal liefert die Informationen über die Topographie der Probe. Der Vorteil des Tapping-Modus gegenüber dem Kontakt-Modus ist, dass Scherkräfte vermieden werden und die auf die Probe wirkenden Kräfte minimiert sind. Die zugrundeliegenden Kräfte zwischen der AFM-Spitze und den Oberflächen sind in der Literatur ausführlich diskutiert [DiNa1994; Isra1992]. Weitere Einzelheiten über die Rasterkraftmikroskopie und ihre Anwendungen sind in [Hues1993; Sari1991; Wies1994] zu finden.

3.3 Kontaktwinkelmessungen

Einen Einblick in die Morphologie und der Qualität einer Grenzschicht ergibt sich aus der Messung ihrer Oberflächenspannung. Eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung ist die Kontaktwinkelmessung [Ulma1991a; Whit1990].

Wird auf einer ebenen homogenen Oberfläche eines Festkörper einen Flüssigkeitstropfen platziert, so wird dieser im allgemeinen die Oberfläche nicht vollständig benetzen, sondern als Tropfen auf der Oberfläche sitzen. Die Form des Tropfen ergibt sich aus der Wechselwirkung zwischen der freien Energie des Tropfens und der freien Energie der Oberfläche. Es stellt sich ein fester Winkel zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit an der Festkörper-Flüssigkeits-Luft-Grenzlinie ein, der Auskunft über die Oberflächenspannung der Festkörpergrenzfläche gibt. Die Definition des Kontaktwinkels erfolgt über das Anlegen einer Tangente an den Schnittpunkt zwischen Tropfen und Grenzfläche (Abbildung 3.9).



Abbildung 3.9 Definition des Kontaktwinkels Θ

Um eine funktionelle Beziehung zwischen diesem Kontaktwinkel und der Oberflächenspannung zu erhalten, wird die Änderung der freien Enthalpie (Gibbs Free Energy) des Drei-Phasen-Systems, in Abhängigkeit von der Änderung der Kontaktfläche Flüssigkeit/Festkörper betrachtet.

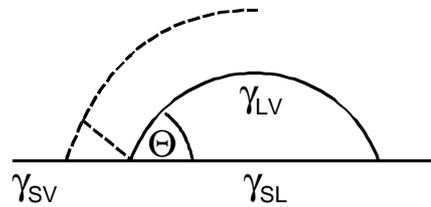


Abbildung 3.10 virtuelle Verschiebung der Kontaktregion zwischen der Flüssigkeit und der Oberfläche

Ändert sich die Kontaktfläche wie in Abbildung 3.10 gezeigt um 1cm^2 , ergibt sich daraus ein Anwachsen der freien Enthalpie an der Festkörper-Flüssigkeitsgrenzfläche um γ_{SL} , eine Abnahme der freien Enthalpie an der Gas-Festkörpergrenzfläche um γ_{SV} und der Zunahme an freier Enthalpie an der Flüssigkeits-Gasgrenzfläche um $\gamma_{LV}\cos\Theta$. Es gilt die sogenannte Youngsche Gleichung (Benannt nach Thomas Young, der diesen Sachverhalt 1805 erstmals aufzeigte [Youn1805].):

$$\gamma_{LV} \cos \Theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.11)$$

Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie und der dem Kontaktwinkel unter idealen Bedingungen im Gleichgewicht. Dabei sind die Größen γ_{SL} und γ_{SV} nicht zugänglich.

Wird das Tropfenvolumen vergrößert oder verkleinert, so ändert sich auf realen Oberflächen der Kontaktwinkel, obwohl die Größe der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas gleich bleibt.



Abbildung 3.11 Definition des fortschreitenden und zurückziehenden Kontaktwinkels

Es treten zwei extreme Winkel auf, die als rücklaufender Kontaktwinkel θ_r (wenn das Tropfenvolumen verkleinert) bzw. als fortschreitender θ_a , wenn das

Volumen vergrößert wird, bezeichnet werden. Aus der Differenz des fortschreitenden und des rücklaufenden Kontaktwinkels, der Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ erhält man zusätzliche Informationen über Oberflächenrauigkeiten und chemische Heterogenitäten der Grenzflächen [Myer1991].

Die Messung des fortschreitenden und des zurücklaufenden Kontaktwinkels wird am besten mit der folgenden Methode durchgeführt. Ein Tropfen mit einem genau definierten Volumen wird am Ende einer dünnen Kanüle geformt. Dann wird der Tropfen mit der Oberfläche in Kontakt gebracht und die Nadel der Spritze nicht herausgezogen (capative drop). Nun wird ein wohl definiertes Volumen dem Tropfen hinzugefügt und der Kontaktwinkel gemessen, genau bevor sich die Größe der Kontaktfläche der Flüssigkeit und der Oberfläche ändert. Analoges Vorgehen gilt auch für die Entnahme von Flüssigkeit aus dem Tropfen. Dieses Verfahren sollte an verschiedenen Stellen der Probe mehrmals wiederholt werden.

Eine detailliertere Darstellung des theoretischen Hintergrundes ist unter anderem in [Adam1982; Hiem1984; Myer1991] zu finden. Zusätzlich zu den Schwierigkeiten [Adam1982; Chat1984], die mit dem Modell verbunden sind und die eine Reihe von empirischen Korrekturen verlangen, haben die praktischen Probleme bei der Messung zur Konsequenz, dass die Messwerte einen mehr qualitativen Charakter haben. Es werden gute, vergleichende Aussagen über die chemische Zusammensetzung der obersten 5\AA verschiedener Adsorptionsschichten [Whit1990] erhalten, allerdings muss bei den entsprechenden Absolutwerten mit nichtreproduzierbaren Umwelteinflüssen gerechnet werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Kontaktwinkel-Mikroskope ist ein Modell G-1 der Firma Krüss GmbH.

3.4 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Eine Probe wird mit

Röntgenstrahlung einer bekannten Energie bestrahlt. Dabei werden im Allgemeinen Energien im Bereich von $E(h\nu)=1-1,5\text{keV}$ verwendet. Die Röntgenphotonen treffen auf die zu untersuchende Probe und schlagen dort aus dem Atomverband Elektronen heraus. Die kinetische Energie dieser sogenannten Photoelektronen wird durch Ablenkung in einem Magnetfeld bestimmt. Die kinetische Energie E_{kin} der freigesetzten Photoelektronen setzt sich aus der Differenz der Bindungsenergie des Elektrons im Atom E_b und der Energie des Röntgenphotons $E(h\nu)$ zusammen [Brig1983; Sieg1967; Wagn1978]. Es gilt:

$$E_{\text{kin}} = E(h\nu) - E_b \quad (3.12)$$

Eine graphische Darstellung der Energieniveaus ist in Abbildung 3.12 gezeigt.

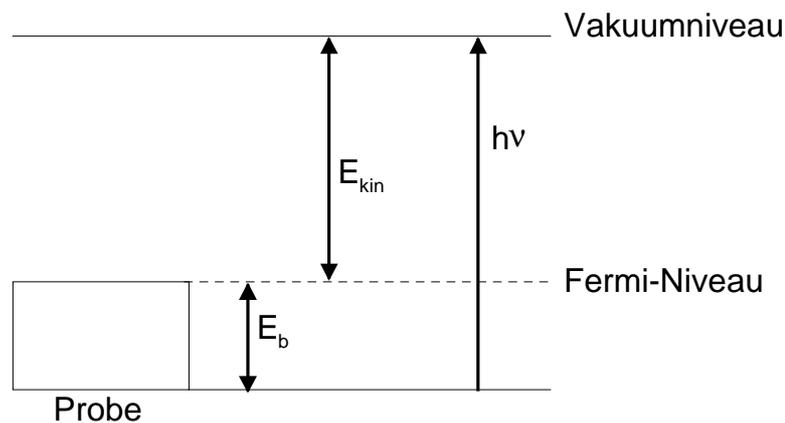


Abbildung 3.12 Energieniveaus bei XPS

Es werden auf Grund der hohen Energien bevorzugt Elektronen aus den tiefer liegenden Energieniveaus, besonders aus den K- und L-Schalen der Atom herausgeschlagen. Die kinetische Energie der Photoelektronen wird mit dem Analysator in einem weiten Energiebereich (0-1400eV) detektiert. Da die Bindungsenergien dieser Elektronen nur wenig von den Bindungszuständen abhängen, können mit XPS-Spektren Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden. Da aber die Bindungsenergie dennoch eine Funktion des Valenzzustandes des Atoms ist, reicht die wenige eV große Verschiebung den Oxidations- oder Bindungszustand des Atoms zu bestimmen. Eine detailliertere Analyse der Feinstruktur der Spektren erlaubt es, Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen zu ziehen.

Aufgrund der geringen freien Weglänge der Elektronen im Material können nur Elektronen aus den ca. ersten 20 Atomlagen detektiert werden, was die Informationstiefe auf ungefähr 50Å begrenzt [Andr1985].

Die wesentlichen Informationen, die aus einem XPS Spektrum gewonnen werden können, sind [Sieg1982; Wagn1978; Wall1989]:

- Bindungsenergie der Elektronen und daraus die in der Probe enthaltenen chemischen Elemente. Dabei wird die gemessene Bindungsenergie mit Werten aus der Literatur verglichen.
- Chemische Verschiebung des Signals, welches die Identifikation der chemischen Umgebung erlaubt. Die Energie eines gebundenen Elektrons wird über das anziehende Potential des Kerns und der Abschirmung dieses durch die anderen Elektronen bestimmt. Durch Bindungen verschiebt sich die Elektronenverteilung und es kommt zu einem geänderten, effektiven Kernpotential, was sich in einer geringen Energieverschiebung der Niveaus bemerkbar macht.
- Das Signalintegral, mit dessen Hilfe sich quantitative Aussagen über die verschiedenen Elemente der Proben machen lassen. Die Peakflächen ergeben die Konzentration der auf der Oberfläche vorhandenen Elemente. Meist wird nur das Verhältnis zweier Peaks zueinander betrachtet und es ergibt sich das stöchiometrische Verhältnis der beiden betrachteten Spezies. Als weitere Aussage können, wenn eine unbeschichtete Probe mit einer beschichteten verglichen wird, die Dicke der aufgetragenen Schicht gewonnen werden. Dabei wird eine Abschwächung der Intensität des Signal mit zunehmender Schichtdicke über das Lambert-Beersche Gesetz verwendet.

Der nichtzerstörende Charakter der weichen Röntgenstrahlung und die geringen Elektronenströme ermöglichen es, mit dieser Technik organische und anorganische Verbindungen an der Oberfläche zu untersuchen [Wall1989].

3.5 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Bei der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülschwingungen gemessen. Dieser Wechselwirkungsbereich liegt im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums bei Wellenzahlen zwischen $200\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ (Wellenlänge: $2,5\text{-}50\mu\text{m}$). Das elektrische Feld tritt in Wechselwirkung mit dem elektrischen Dipolmoment eines Moleküls oder eines Molekülsegmentes und regt dieses zu Schwingungen an.

Damit die Wechselwirkung stattfinden kann, muss sich das permanente Dipolmoment m des Moleküls bei einer Verschiebung q ändern.

$$\bar{\mu} = \frac{\partial \vec{m}}{\partial q} \quad (3.13)$$

Nach der quantenmechanischen Störungstheorie ist die Intensität des spektralen Übergangs von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $\langle f|$ proportional zu dem Übergangsmatrixelement der Störung [Colt1990; Grif1975; Grif1986].

$$I \propto \left| \langle f | \vec{E} \cdot \bar{\mu} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_0 - \omega) \quad (3.14)$$

wobei E der elektrische Feldvektor, ω_0 die Schwingungsfrequenz und μ das dynamische Dipolmoment ist.

Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen charakteristische Schwingungen. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf funktionelle Gruppen lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. Dadurch können diese Gruppen durch die Lage der Absorptionsbanden identifiziert werden.

Ein typischer Aufbau eines FT-IR-Spektrometers ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Die gesamte Strahlung der Quelle tritt durch die Probe hindurch und trifft auf eine halb durchlässige Interferometerplatte. Sie fungiert als Strahlteiler und reflektiert die Hälfte der Strahlung zum feststehenden Spiegel S_f . Die andere Hälfte trifft auf den beweglichen Spiegel S_b . Der rückläufige Strahl interferiert bei der Interferometerplatte, so dass der Detektor eine Überlagerung aller im Spektrum vorliegenden Wellenlängen aufzeichnet. Das Interferogramm hat zunächst nichts mit der Wellenlänge der IR-Strahlung zu tun. Mit Hilfe der

Fourier-Transformation wird das Interferogramm von der Zeitdomäne in das IR-Spektrum (Frequenzdomäne) umgerechnet.

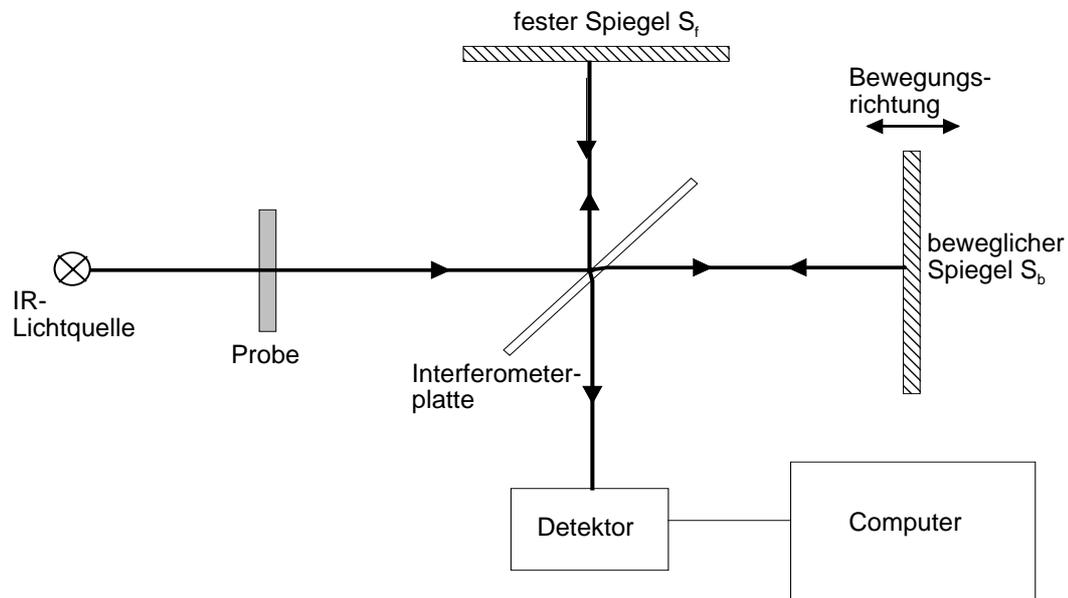


Abbildung 3.13 Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers.

Der Vorteil der Messmethode ist ihre Schnelligkeit, dadurch, dass alle Wellenlängen zur selben Zeit gemessen werden, und die hohe Empfindlichkeit durch das Interferenzverfahren.

In dem einfachsten Infrarot-Experiment wird das Verhältnis transmittierter Intensität I_t zu eingestrahelter Intensität I_0 gemessen.

$$T(\omega) = \frac{I_t(a)}{I_0(\omega)} \quad (3.15)$$

Anschließend wird die Absorption mit dem Lambert-Beer Gesetz durch

$$A(a) = -\log T(a) = \varepsilon(a)bc \quad (3.16)$$

berechnet. Dabei ist c die Konzentration, b die Dicke der Probe, $\varepsilon(\omega)$ die molekulspezifische Absorptivität.

Bei genauerer Betrachtung von Lage und Intensität der Banden lassen sich Aussagen über die Struktur und die Anordnung der Moleküle machen.

Die Lage der Absorptionsbanden gibt in erster Linie Aussagen über die chemische Natur der Probe, d.h. welche funktionelle Gruppen enthalten sind. Die Auswertung des Flächenintegrals der Absorptionsbande stellt eine Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes da. In erster Näherung ist die Fläche der Bande

proportional der Konzentration der funktionellen Gruppe. Unter der Annahme, dass die Intensität proportional der Peakfläche ist, gilt Gleichung 3.16.

Zur Charakterisierung ultradünner Filme auf Metalloberflächen wurde die Infrarot-Reflexion-Absorption-Spektroskopie (engl.: reflection absorption infrared spectroscopy, RAIS) eingesetzt. Sie stellt eine Variation der Transmission-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie da. Hierbei trifft ein Strahl unter einem zur Oberflächennormalen sehr großen Winkel auf eine glatte metallische Oberfläche auf und wird dort reflektiert (Abbildung 3.14). Das resultierende elektrische Feld erreicht für p-Polarisation bei 90° Einfallswinkel seine maximale Stärke, während es für s-Polarisation vollständig verschwindet [Gree1966].

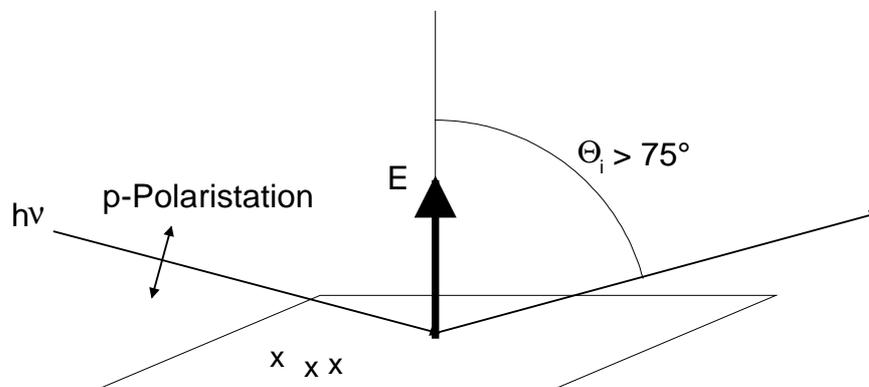


Abbildung 3.14 Schematisches Diagramm eines Infrarot-Reflexion-Absorption-Spektroskopie Experiment

Da für eine Wechselwirkung mit einem oszillierenden Dipol eine endliche Feldstärke nötig ist, werden bei streifendem Einfall nur Schwingungen beobachtet, die Dipolkomponenten senkrecht zu Probenoberfläche ausweisen. Nur diejenigen Komponenten des Übergangsdipolmoments senkrecht zur Oberfläche koppeln mit dem elektrischen Feld an der Oberfläche. Dies hat zur Folge, dass die Intensität einer Infrarot Bande abhängig vom Winkel des entsprechenden Übergangsdipolmoments relativ zur Oberfläche ist. Dieser Effekt kann herangezogen werden, um die Orientierung von Molekülen oder Molekülsegmenten in geordneten Schichten oder Filmen auf Metalloberflächen aufzuklären [Arnd1988; Nell1996].

3.6 Wellenleitermoden-Spektroskopie

Zur Charakterisierung von dünnen Adsorbatschichten auf Wellenleitern wurde die Wellenleitermoden-Spektroskopie benutzt [Knol1991a; Knol1991b; Tief1989]. Das Messverfahren beruht darauf, dass Licht in einer dünnen Schicht unter definierte Bedingungen geführt werden kann. Fällt Licht unter einem Winkel größer dem Grenzwinkel der Totalreflexion nach dem Brechungsgesetz von Snellius [Sale1991; Tien1977] auf eine ebene Oberfläche, so wird es vollständig reflektiert. Wenn nun ein dünner Film von zwei Schichten umgeben ist, die einen niedrigeren Brechungsindex als die dünne Schicht ausweisen (es muss $n_2 > n_1, n_3$ gelten) (vergleiche Abbildung 3.15), dann kann es zur fortgesetzten Totalreflexion an beiden Seiten der Schicht kommen. Diese optische Struktur wird als dielektrischer Wellenleiter [Adam1981; Kart1991; Yeh1998] bezeichnet.

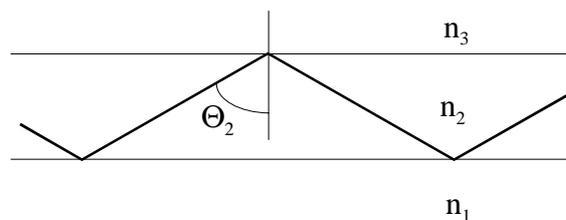


Abbildung 3.15 Planares Dreischichtsystem zur Wellenleitung. Es gilt $n_2 > n_1, n_3$.

Unter bestimmten diskreten Winkel kommt es zur konstruktiven Interferenz innerhalb der wellenleitenden Schicht und das Licht wird geführt. Es bilden sich somit diskrete geführte Moden aus [Kart1991; Tien1977]. Wird das Problem mit der Theorie der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen betrachtet, so lassen sich die Feldverteilungen der Moden berechnen [Adam1981; Kart1991]. Die Feldverteilungen besitzen einen nicht verschwindenden, sogenannten evaneszenten Anteil außerhalb der wellenleitenden Schicht. Die Wechselwirkung der Moden mit einer Adsorbatschicht auf dem Wellenleiter wird über diesen Feldanteil ermöglicht [Reho1994]. Die Adsorbatschicht ändert die Ausbreitungseigenschaften der geführten Moden. Dies kann zur Charakterisierung der Schicht herangezogen werden. (Zur Theorie der Wellenleitung siehe [Kart1991; Yeh1998])

Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser ($\lambda=632.8\text{nm}$, 10mW, Uniphase). Mit Hilfe eines Fresnel-Rhombuses kann die Polarisationsrichtung kontinuierlich gedreht werden. Der

Strahl wird mit einem Chopper (Modell 197, EG&G) moduliert, um eine hintergrundfreie Detektion durch Lock-In Technik (7220, EG&G) zu gewährleisten. Der Strahl wird durch eine Linse auf die Probe fokussiert. Ein weiterer Polarisator dient zur genauen Einstellung der Polarisation des auf die Proben fallenden Laserstrahls. Die Blenden im Strahlengang dienen zur Justage der optischen Achse und zur Bestimmung des Nullwinkels.

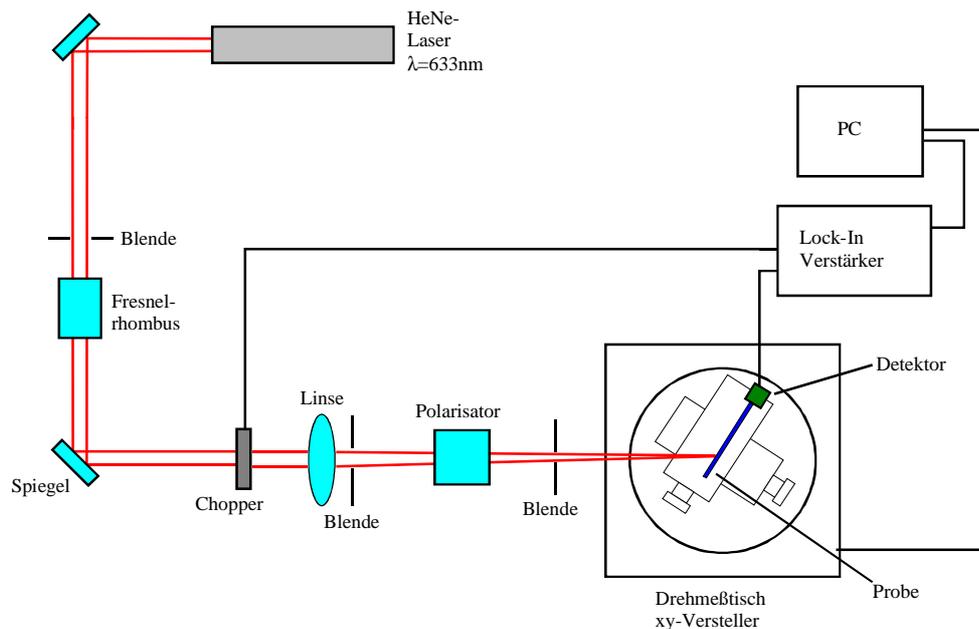


Abbildung 3.16 Aufbau zur Charakterisierung von Wellenleitern

Der Wellenleiter wird in eine spezielle Halterung eingebaut. Diese ist auf einer xy-Verstellung montiert, die wiederum auf einem Hubtisch angebracht ist. Somit ist eine Verschiebung der Probe in allen drei Raumrichtungen möglich. Dies gewährleistet eine genau Justage der Position des Wellenleiters zum Laserstrahl zur optimalen Einkopplung. Zusätzlich lässt sich über Stellschrauben an der Halterung eine Verkippung des Wellenleiters kompensieren, so dass dieser genau senkrecht zur Einfallsebene steht. Zur notwendigen Impulsanpassung bei der Anregung der Wellenleitermoden durch einen externen Laserstrahl findet hier ein Gitterkoppler Verwendung. Dies ist eine im Bereich der Wellenlänge des Lichtes periodisch modulierte Oberflächenstruktur. Auf Grund der unterschiedlichen Wellenvektoren der Moden erlaubt die Impulsanpassung des Koppelgitters die winkelselektive Anregung der einzelnen ausbreitungsfähigen Moden [Kart1991; Luko1988; Tami1977].

Die Kombination dieses Aufbaus und des Programms zur Datenaufnahme ermöglicht die Bestimmung der Koppelwinkel durch Detektion des am Ende des Wellenleiter auskoppelnden Lichtes.

Zur Bestimmung der Brechungsindizes und Schichtdicke in wellenleitenden Systemen wird die Intensität des am Ende des Wellenleiters auskoppelnden Lichts in Abhängigkeit des Einkoppelwinkels gemessen [Luko1988]. Dieses Verfahren ermöglicht die gleichzeitige Detektion der geführten Moden für jede Polarisation (TE, TM).

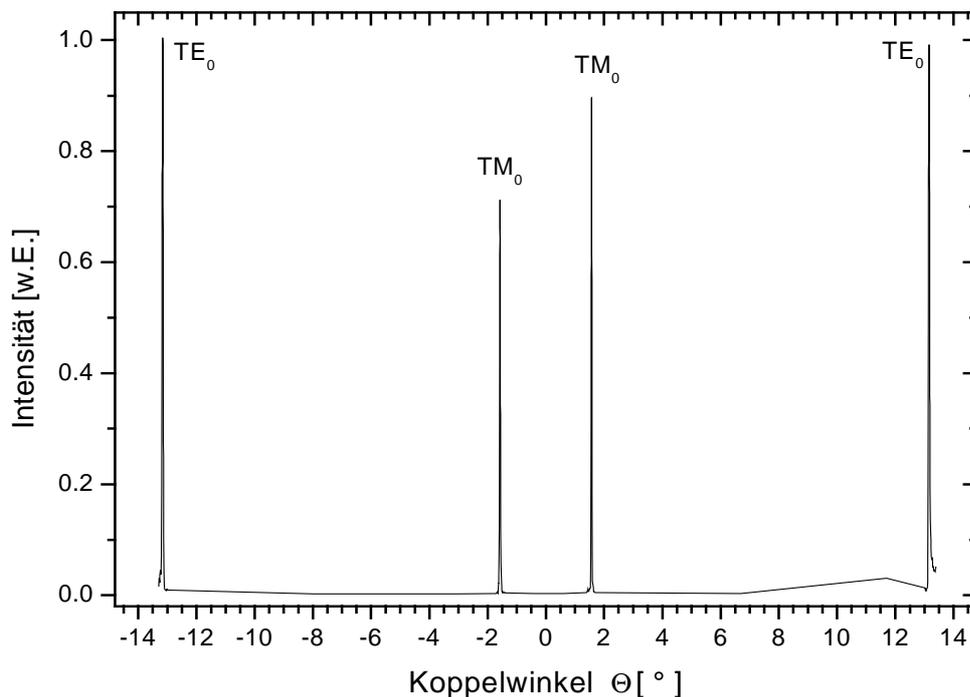


Abbildung 3.17 Modenspektrum eines Wellenleiters bei $\lambda = 628\text{nm}$

Ein so gemessenes Modenspektrum ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Diese Modenspektren werden nach den Winkel der Peakmaxima ausgewertet, d.h. für die einzelnen Maxima wird der effektive Brechungsindex der einzelnen Moden über den Einkoppelwinkel ermittelt. Der effektive Brechungsindex entspricht der normierten Darstellung des Wellenvektors in Ausbreitungsrichtung [Kart1991]. Aus diesen effektiven Brechungsindizes werden über den Transfer-Matrix Formalismus die Schichtdicke und der Brechungsindex der adsorbierten Schicht errechnet [Kart1991], wobei der Fehler durch die Gittermodulation an der Grenzfläche vernachlässigt wird. Es können somit unter der Annahme einer

homogenen, nicht absorbierenden und optisch isotropen Schicht der Brechungsindex und die geometrische Schichtdicke bestimmt werden.

3.7 Oberflächenplasmonen-Spektroskopie

Oberflächenplasmonen-Spektroskopie (engl.: surface plasmon spectroscopy, SPS) ist ein optisches Messverfahren zur Untersuchung ultradünner dielektrischer Schichten auf Metalloberflächen [Knol1991a; Knol1997; Knol1998; Kolb1982]. Bei der Meßmethode trifft ein p-polarisierter Laserstrahl unter dem Einfallswinkel Θ (Winkel zwischen dem einfallendem Strahl und der Oberflächennormalen) auf ein planares Multischichtsystem auf und wird dort zum Teil reflektiert. Die reflektierte Intensität ist die Messgröße und wird in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Θ bestimmt.

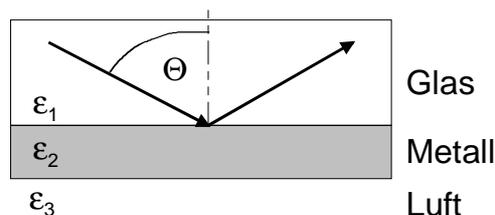


Abbildung 3.18 planares Dreischichtsystem bestehend aus Glas, Metall und Luft (es gilt $\epsilon_j = \epsilon_j' + i\epsilon_j''$; $j=1,2,3,\dots$)

Ein einfaches Beispiel für das planare Multischichtsystem ist das in Abbildung 3.18 dargestellte Dreischichtsystem, bestehend aus einem hochbrechenden Glas (LaSFN9 $\epsilon_1' = 3,4076$; $\epsilon_1'' = 0$)⁶, einer ca. 50nm dicken Metallschicht (Gold ($\epsilon_2' = -12,5$; $\epsilon_2'' = 1,2$) oder Silber ($\epsilon_2' = -17$; $\epsilon_2'' = 0,7$)) und als drittem Medium Luft ($\epsilon_3' = 1$; $\epsilon_3'' = 0$).

Es stellt sich heraus, dass die reflektierte Intensität sehr stark vom Einfallswinkel Θ abhängt (Abbildung 3.19).

In dem hier gezeigten typischen Beispiel ist die reflektierte Intensität bei Winkeln Θ kleiner als 21° nahezu konstant und steigt dann bis zu einem Winkel von 22° an. Dort weist die Kurve einen scharfen Knick auf, der als Totalreflexionskante bezeichnet wird. Der dazugehörige Winkel heißt kritischer

⁶ Die Dielektrizitätskonstante ϵ ist definiert als: $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$.

Winkel Θ_k . Bei größeren Winkeln ändert sich die reflektierte Intensität wieder und durchläuft ein Minimum.

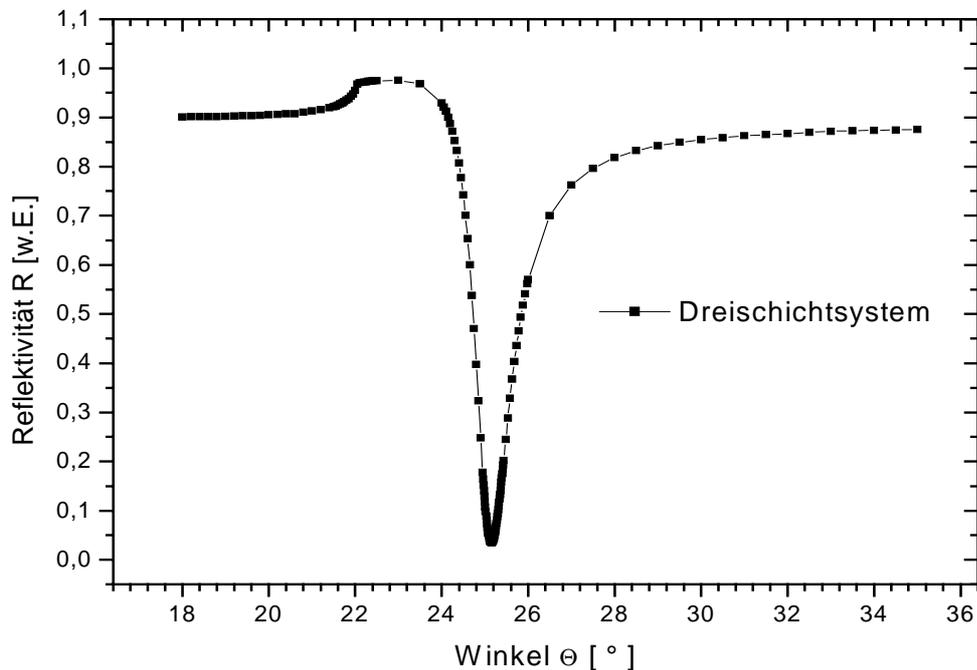


Abbildung 3.19 Gemessene winkelabhängige Reflektivitätskurve eines Dreischichtsystems bestehend aus LaSFN9 Glas, Gold (54nm), und Luft.

Dieses Minimum lässt sich durch Anregung eines Oberflächenplasmons erklären [Wood1902]. Oberflächenplasmonen (surface plasmon polaritons) sind kollektive Anregungszustände des quasi-freien Elektronengases eines Metalls an der Grenzfläche zu einem Dielektrikum [Raet1977; Raet1988]. Die Anregungen haben photonischen Charakter und sind transversale elektromagnetische Wellen.

Oberflächenplasmonen können nicht direkt an einer glatten Grenzfläche zwischen einem unendlich ausgedehnten Halbraum des Dielektrika und dem Metall durch Licht angeregt werden. Der Impuls des einfallenden Lichtes ist kleiner als der Impuls der zur Anregung des Oberflächenplasmons nötig ist. Zur Anpassung des Impulses wird ein Medium mit einer höheren Dielektrizitätskonstante ϵ_1 als die des Mediums (ϵ_3) verwendet. Dort weist das Licht auf Grund des höheren Brechungsindex einen höheren Impuls auf. In der Praxis findet häufig die Kretschmann-Anordnung (Abbildung 3.20) Verwendung [Kret1971]. Sie besteht aus einem hochbrechenden Glasprisma (LaSFN9 Glas)

zur Impulsanpassung und einer ca. 50nm dicken thermisch aufgedampften Metallschicht.

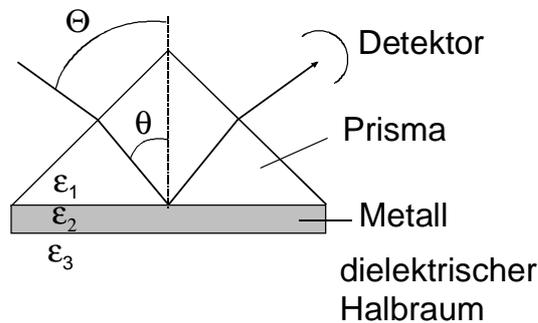


Abbildung 3.20 Kretschmann Anordnung eines planaren Multischichtsystems zur Anregung von Oberflächenplasmonen

Wird Licht unter einem Winkel Θ größer als dem Winkel der Totalreflexion Θ_k eingestrahlt, so wird kein Licht mehr an der Glas-Metall Grenzfläche in das niederbrechende Medium transmittiert. In dem Halbraum ϵ_2 - ϵ_3 gibt es dann ein evaneszentes Feld, was die dünne Metallschicht durchdringt. Wenn die Bedingung zur Impulsanpassung erfüllt ist, dann regt dieses evaneszente Feld das Oberflächenplasmon an der Metall-Dielektrikumsgrenzfläche (ϵ_2 - ϵ_3) an.

Wird eine wenige Nanometer dicke dielektrische Schicht (ϵ_3) auf den Metallfilm aufgebracht (Abbildung 3.21), so kommt es zu einer Verschiebung des Minimums der Reflektivitätskurve (Abbildung 3.22 graue Kurve).

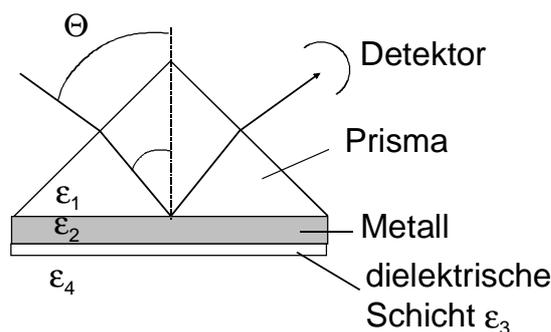


Abbildung 3.21 Kretschmann-Konfiguration mit zusätzlicher dielektrischer Schicht ϵ_3

Anhand dieser Verschiebung können Aussagen über die Schichtdicke oder den Brechungsindex dieser zusätzlichen Schicht gemacht werden. [Gord1977; Kart1991].

Die gemessenen Kurven werden mit einer theoretisch berechneten Reflektivitätskurve $R(\Theta)$ verglichen. Zur Berechnung der Theoriekurve werden die Fresnelschen Formeln benutzt [Kart1991; Yeh1998], welche in einem Computerprogramm durch den Transfer-Matrix Formalismus implementiert sind.

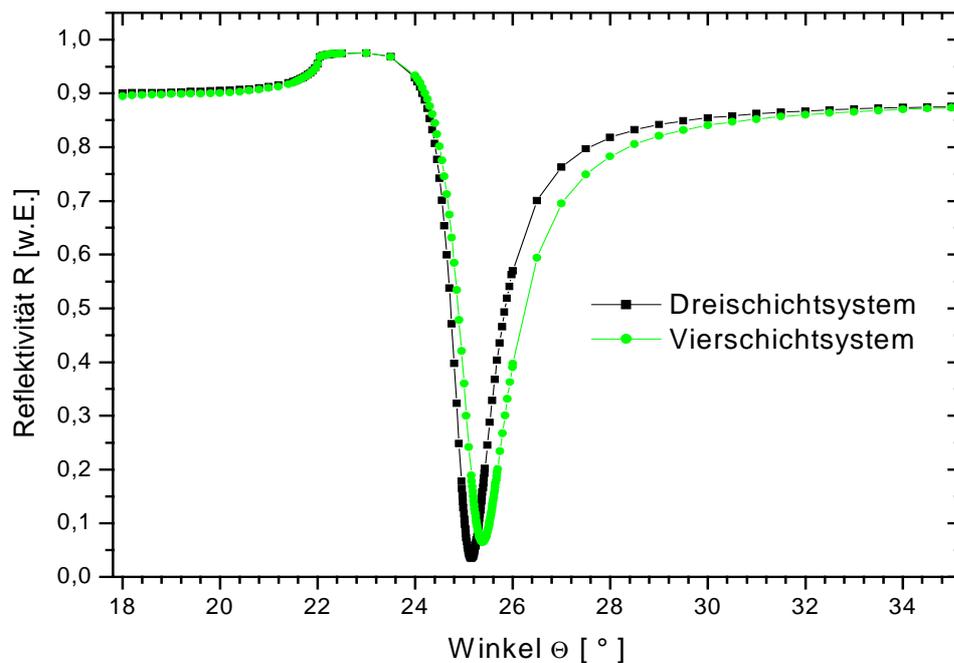


Abbildung 3.22 Gemessene winkelabhängige Reflektivitätskurven eines Dreischichtsystems bestehend aus LaSFN9 Glas, Gold (54nm), und Luft (schwarze Kurve) und eines Vierschichtsystems bestehend aus LaSFN9 Glas, Gold (54nm), Biphenyldithiol (siehe Kap. 4) (1,4nm) und Luft (graue Kurve).

Zuerst wird eine theoretische Kurve für das gemessene Dreischichtsystem simuliert. Durch Variation der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante der aufgedampften Metallschicht wird die Theoriekurve zu einer optimalen Übereinstimmung mit der gemessenen Reflektivitätskurve gebracht (siehe Abbildung 3.23). Die graue Kurve ist die optimale Anpassung der Theoriekurve zu der gemessenen schwarzen Kurve.

Zur Modellierung der adsorbierten dielektrischen Schicht (ϵ_3) wird in das vorher bestimmte Dreischichtsystem diese eingeführt. Die Parameter des vorher bestimmten Systems werden konstant gehalten. Die Theoriekurve wird durch Variation der Parameter der neu hinzugenommenen Schicht wieder in optimale Übereinstimmung mit der Messkurve gebracht. Eine solche Kurve ist in

Abbildung 3.24 dargestellt. Die schwarze Kurve ist die Messung. Die graue Kurve ist die Messkurve nach der Beschichtung der Goldprobe mit Biphenyldithiol durch Selbstorganisation.

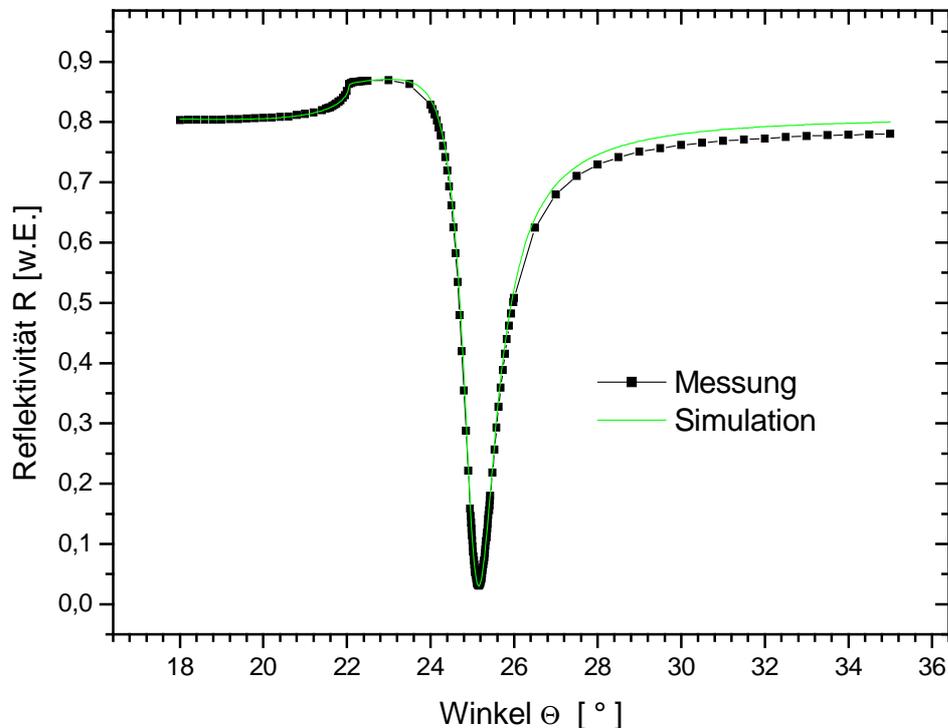


Abbildung 3.23 Gemessene Oberflächenplasmonenresonanzkurve (schwarz) und optimale Anpassung der Theoriekurve (grau)

Es lassen sich beliebig viele Wertepaare von Schichtdicke und Dielektrizitätskonstante finden, die eine Simulation der Messkurve erlauben. Um eine Anpassung der Simulation an die Messkurve zu ermöglichen, müssen einige Annahmen über die adsorbierte Schicht gemacht werden.

Als erstes wird davon ausgegangen, dass die Schicht nicht absorbiert, d.h. der Imaginärteil ε'' ist null. Als weitere Annahme muss der Realteil der Dielektrizitätskonstante oder die Schichtdicke vorgegeben werden.

Üblicherweise wird die Dielektrizitätskonstante als bekannt aus der Literatur übernommen oder mit anderen Messmethoden bestimmt. In dem hier gezeigten Beispiel der Adsorption von Biphenyldithiol wurde die Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon'=2,25$; $\varepsilon''=0$) als bekannt vorausgesetzt und die Kurvenanpassung nur durch die Variation der Schichtdicke vollzogen. Dies ist ein Grund für die unvollständige Übereinstimmung der Simulation mit der Messkurve. Als weitere Gründe lassen sich Rauigkeiten der Oberflächen und Inhomogenitäten in den

Brechungsindizes der Schichten, die von der Theorie nicht berücksichtigt werden, nennen.

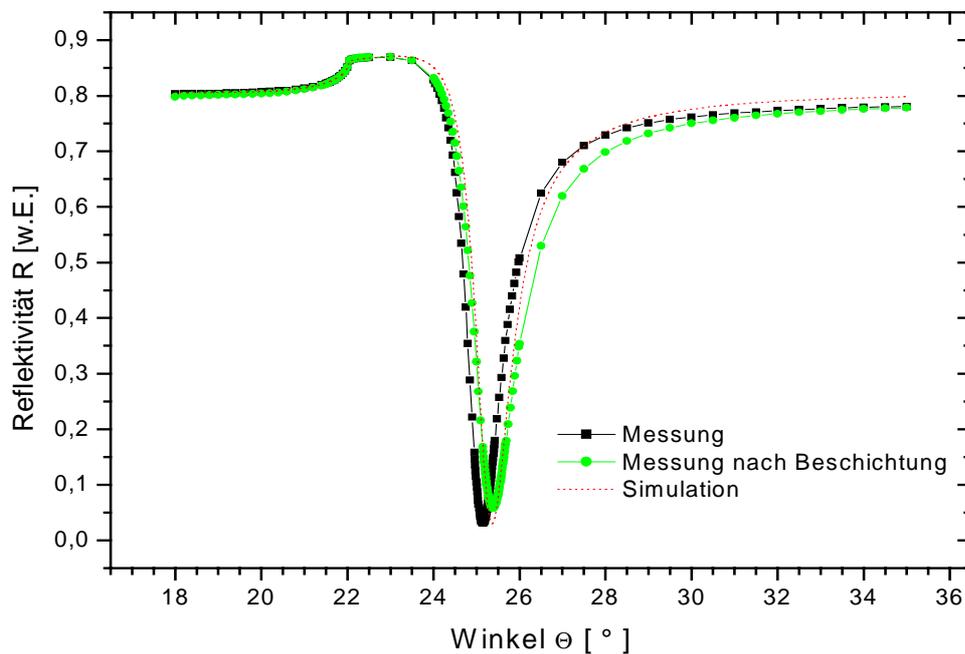


Abbildung 3.24 Gemessene Oberflächenplasmonenresonanzkurve (schwarze Kurve Referenz; graue Kurve Referenz nach Adsorption von Biphenyldithiol) und optimale Anpassung der Theoriekurve an die Messkurve des beschichteten Substrats (gestrichelt)

Die Winkelverschiebung bei der Adsorption einer dielektrischen Schicht (ϵ_3) ermöglicht die zeitaufgelöste Messung der Grenzflächenadsorption (Kinetikmessung) [Tass1989]. Dazu wird ein fester Winkel Θ_K in der abfallenden Flanke der Plasmonenresonanz gewählt. Wenn das Dielektrikum nicht bei der Wellenlänge absorbiert, die zur Messung verwendet wird, bleibt die Breite des Minimums während der Adsorption in guter Näherung konstant. Die Lage des Minimums verschiebt sich mit zunehmendem Wachstum der adsorbierten Schicht. Die reflektierte Intensität R für den festen Winkel Θ_K ändert sich zeitlich proportional zur Änderung der Position des Minimums.

Das in Abbildung 3.25 gezeigte Beispiel einer Kinetikmessung ist die Adsorption von 4-Bromthiophenol aus Ethanol (siehe Kap. 4.3) unter einem Beobachtungswinkel $\Theta_K=58,5^\circ$. Zum Zeitpunkt $t=7\text{min}$ wurde das Ethanol gegen eine 1mM ethanolisch Lösung aus 4-Bromthiophenol ausgetauscht. Es ist eine sehr starke Erhöhung der Reflektivität gleich nach dem Injizieren der Thiollösung zu beobachten. Anschließend geht die Änderung der Reflektivität

nur noch langsam vonstatten, bis sie nach zirka zwei Stunden zum Erliegen kommt.

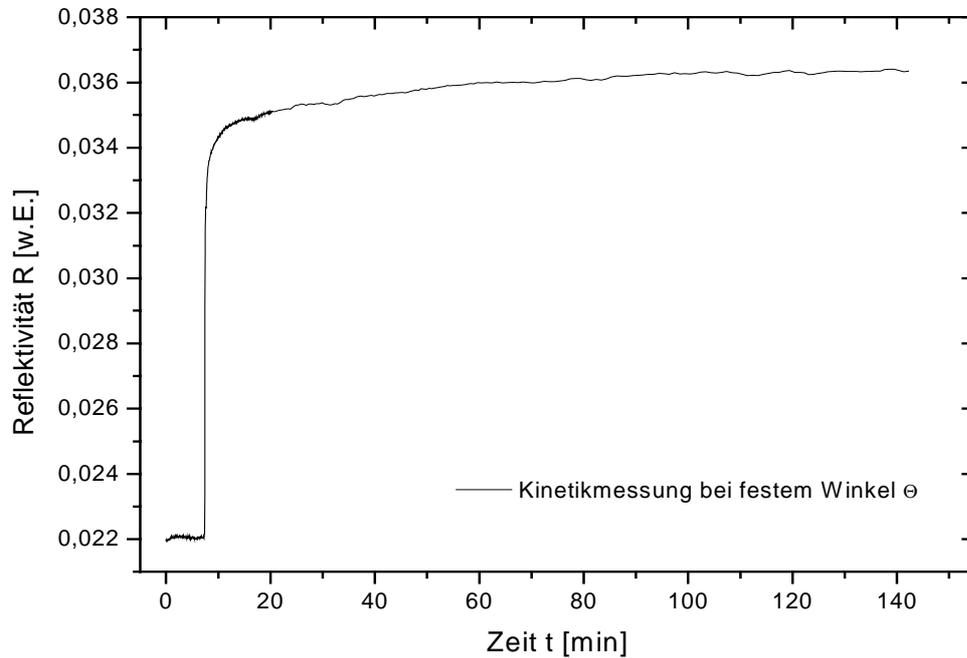


Abbildung 3.25 Zeitliche Änderung der Reflektivität bei Adsorption von 4-Bromthiophenol auf einer Goldoberfläche bei einem Einfallswinkel $\Theta_K=58,5^\circ$.

Somit können Informationen über den zeitlichen Verlauf der Adsorption gewonnen werden, die Rückschlüsse auf die Vorgänge bei der Adsorption erlauben [Knol1998].

3.8 *Materialien und Präparation der Proben*

3.8.1 Proben für SD-Massenspektrometrie und Oberflächenplasmonen-Spektroskopie

Als Standardsubstrate für die SD-Massenspektrometrie wurden Glasträger der Größe 48mm × 28mm × 1mm (Fa. Menzel, Braunschweig) verwendet.

Die Glasträger wurden, bevor sie bedampft wurden, folgender Maßen gereinigt:

- Abwischen mit Linsenpapier und Aceton
- 15min Ultraschallbad in Hellmanex Lösung 2%ig (Helma, Mühlheim)
- 20× Spülen mit Reinstwasser (Milli-Q, $\rho > 18\text{M}\Omega\text{cm}$, Firma Millipore)
- 15min Ultraschallbad in Reinstwasser
- 15min Ultraschallbad in Ethanol (Chromasolv, Riedel-de Haën)

Danach wurde das Ethanol gegen frisches ausgetauscht und die Glasträger bis zur Weiterverarbeitung gelagert. Unmittelbar vor dem Einbau in die Aufdampfanlage, wurden die Glasträger aus dem Ethanol genommen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Als Substrate für die Oberflächenplasmonen-Spektroskopie wurden hochbrechende Glasträger aus LaSFN9 der Firma Berliner Glas verwendet. Die Abmessungen betragen 25,4mm × 25,4mm × 2mm. Sie wurden mit derselben Prozedur wie die Substrate der Massenspektrometrie gereinigt.

Das thermische Bedampfen der Glasträger erfolgte in einer Vakuumanlage der Firma Balzer, Modell BAE 250. Der Rezipient wurde auf einen Druck von mindestens $p=5 \times 10^{-6}\text{mbar}$ evakuiert. Um die Haftung des Goldes und des Silbers auf dem Substrat zu erhöhen, wurde zuerst mittels einer separaten Verdampfeinheit eine ca. 20Å dicke Chromschicht (Granulat 0,7-1,6mm, Reinheit 99,9%, Balzers) aufgebracht. (Bei den Plasmonensubstraten wurde auf die Chromschicht verzichtet.) Auf diese Schicht wurde entweder eine 500Å dicke Gold- (Granulat 0,2-0,7mm, Reinheit 99,99%, Balzers) oder Silberschicht

(Granulat 0,7-1,5mm, Reinheit 99,99%, Balzers) aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug 0,2nm pro Sekunde. Nach einer 10min Abkühlphase wurde die Aufdampfanlage mit Stickstoff belüftet.

Da der Rezipient der Anlage mit einer ölgeschmierten Drehschieber- und einer ebenfalls ölgeschmierten Turbomolekularpumpe evakuiert wurde, muss davon ausgegangen werden, dass die frisch aufgedampften Proben mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind. Zusätzlich muss davon ausgegangen werden, dass die Proben beim Transfer in die Hochvakuumkammer des Spektrometers durch die Laborluft und durch die Restgasatmosphäre im Vakuum mit einer wenige Angström dünnen Schicht physisorbierter Adsorbate bedeckt ist [Wohl1997].

Die bedampften Substrate wurden unverzüglich weiter verarbeitet. Wenn dies nicht möglich war, wurden sie bis zu ihrer Wendung unter Argon aufbewahrt.

3.8.2 Proben für Rasterkraftmikroskop-Messungen

Die Rasterkraftmikroskop Aufnahmen wurden von Volker Scheumann mit einem NanoscopeTM IIIa (Digital Instruments) im Tapping-Mode aufgenommen.

Für die Messungen wurden spezielle flache Goldoberflächen präpariert. Als Substrat wurde frisch gespaltener Glimmer verwendet. Es wurde in einem Rohrofen (Ro50, Heraeus) unter Stickstoffatmosphäre für 30s auf 650°C erhitzt, um das adsorbierte Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde der Glimmer direkt in die zuvor beschriebene Aufdampfanlage eingebaut und mit einer 65nm dicken Goldschicht bedampft (Rate: 0,2nm pro Sekunde). Nach der Bedampfung wurden die Substrate im Rohrofen unter Stickstoffatmosphäre binnen 60s auf 650°C erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit diesem Verfahren wird eine aus atomar glatten Terrassen bestehende (111)-orientierte Goldoberfläche erzielt [Wohl1999].

3.8.3 Proben für Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie Messungen

Die XPS Messungen wurden von Ulrike Weckenmann und Carl Winter an der Ruhr-Universität Bochum vorgenommen.

Als Substrate für die XPS Messungen wurden (100)- und (111)-Siliziumwafer verwendet, die vor der Bedampfung mit den entsprechenden Metallfilmen wie folgt gereinigt wurden: Der Siliziumwafer (1mm dick, ca. 13cm Durchmesser) wurde in Isopropanol 15min. im Ultraschall behandelt. Danach wurde er im Stickstoffstrom getrocknet und für 5min, in Caro'sche Säure (3 Volumenanteile konz. Schwefelsäure, 1 Teil 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung) eingelegt. Es folgte ein weiterer Reinigungsschritt mit Isopropanol im Ultraschallbad und eine Ultraschallbad-Behandlung mit Millipore-Wasser. Die gereinigten Wafer wurden bis zur Bedampfung in Millipore-Wasser aufbewahrt.

Die thermische Bedampfung dieser Träger mit Gold bzw. Silber wurde in einem Gerät des Arbeitskreises Wöll (Ruhr-Universität Bochum) vorgenommen. Um die Haftung der Metallschichten auf dem Träger zu verbessern, wurde zunächst eine 5nm dicke Titanschicht aufgedampft. Anschließend wurde eine 100nm dicke Silber- oder Goldschicht aufgebracht. Dieser zweite Bedampfungsschritt wurde bei einer hohen Oberflächentemperatur durchgeführt, um eine möglichst glatte Oberfläche zu gewährleisten. Die fertig bedampften Träger wurden bis zur Verwendung in einer Argonatmosphäre gelagert. Vor der Adsorption der Thiole wurden die Wafer in ca. 1×1cm große Stücke zurechtgeschnitten.

3.8.4 Chemische Dampfabscheidung

Die Abscheidungen im statischen Vakuum wurden in einem geschlossenen Schlenkkolben durchgeführt, in dem die zu beschichtenden Substrate und der Precursor vorgelegt wurden [Käsh1999; Wint2000].

In Abbildung 3.26 ist die dazu verwendete Apparatur schematisch dargestellt. Diese wurde mit einer Ölpumpe evakuiert (bis mindesten 10^{-3} mbar) und in einem Trockenschrank auf die gewünschte Abscheidungstemperatur erhitzt.

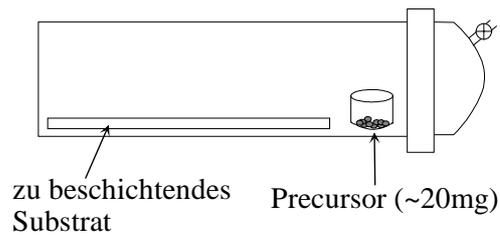


Abbildung 3.26 Aufbau zur Beschichtung durch CVD im statischen Vakuum

Nach erfolgter Abscheidung wurde der Schlenkkolben etwa 15 Minuten evakuiert, um lediglich physisorbierten Precursor wieder von der Oberfläche zu entfernen. Die Proben wurden gründlich mit Ethanol gespült und sofort in die jeweilige Messapparatur eingebaut.

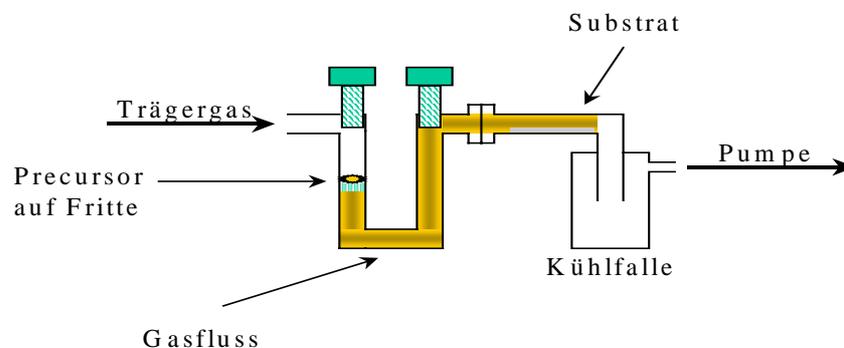


Abbildung 3.27 Reaktor für Abscheidungen in dynamischem Vakuum oder mit Trärgas

Die Abscheidungen im dynamischen Vakuum oder mit Trärgas (nachgereinigtes Argon 5.0) wurden in speziell hierfür hergestellten Glasapparaturen an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Hierbei wurde der Precursor in einem Precursorreservoir vorgelegt, welches mit einem Hahn von der Reaktionszone, in der das Substrat lag, abgetrennt werden kann [Wint2000]. Die gesamte Apparatur kann in einem Luftbad (hergestellt in der Elektronikwerkstatt der chemischen Institute der Ruhr-Universität Bochum) erwärmt werden. Durch Öffnen bzw. Schließen des Hahnes zwischen Precursorreservoir und Substrat kann die Abscheidungsdauer genau eingestellt werden.

3.8.5 Selbstorganisierte Monolagen

Die Thiollösungen wurden, wenn nicht anders angegeben, als 1mmolare Lösungen in Ethanol (Ethanol Chromasolv, Riedle deHaen) angesetzt. Beim Eintauchen der Substrate in die Lösungen wurde darauf geachtet, dass die Proben vollständig benetzt waren und mit der Metalloberfläche nach oben im Glas lagen. Die Immersionszeit betrug im allgemeinen 12 Stunden, wenn nicht anders angegeben, um eine möglichst hohe Ordnung der SAMs zu erreichen. Nach erfolgter Adsorption wurden die Proben gründlich mit Ethanol gespült, um physisorbierte Teilchen zu entfernen. Die gespülten Proben wurden im Stickstoffstrom getrocknet und unverzüglich analysiert oder weiterverarbeitet. War dies nicht möglich, so wurden die Proben unter Lichtausschluss unter Argon bis zur weiteren Verwendung zwischengelagert.

3.8.6 Materialien

- Biphenylthiol (BT) (Molekulargewicht: 186g/mol) und Biphenyldithiol (BDT) (Molekulargewicht: 218g/mol) wurden von Ulrike Weckenmann an der Ruhr-Universität Bochum synthetisiert und ohne weitere Aufreinigung verwendet.
- 4-Fluorthiophenol (99%) (Molekulargewicht: 128g/mol), 4-Bromthiophenol (95%) (Molekulargewicht: 189g/mol), 4-Chlorthiophenol (Molekulargewicht: 144,6g/mol) wurden von der Firma Aldrich bezogen. Sie wurden in der erhaltenen Form verwendet.
- Bis-4-jodophenyl-disulfid (Molekulargewicht: 470g/mol) wurde von Carl Winter an der Ruhr-Universität Bochum hergestellt.
- 1,8-Octandithiol (97+%) (Molekulargewicht: 178g/mol) wurde von der Firma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.
- Der Goldprecursor Trimethylphosphingold(I)methyl und der Palladium Precursor Hexafluoroacetylacetonato(allyl)palladium ((hfac)(allyl)Pd) wurden von Ulrike Weckenmann an der Ruhr-Universität Bochum hergestellt.
- Der Kupfer Precursor (Trimethylvinylsilyl)hexafluoroacetylacetonat-Kupfer (Cu(TMVS)(hfac)) wurde von Carl Winter an der Ruhr-Universität Bochum synthetisiert.

4 Untersuchung gemischter selbstorganisierter Filme

Selbstorganisierte Monolagen sind bis heute ein viel untersuchtes Feld, da sich besonders durch Variation der Kopfgruppen die Oberflächeneigenschaften der Filme einstellen lassen. Daher kommt ein zunehmendes Interesse für gemischte Systeme auf. Durch die Mischung zweier oder mehrerer molekularer Spezies in der Lösung und anschließender Selbstorganisation auf der Oberfläche kann eine große Bandbreite von unterschiedlichen Eigenschaften erzielt werden. Hierzu ist es allerdings nötig, zu einem tieferen Verständnis der Zusammenhänge zwischen den molaren Verhältnissen in Lösung und den nach der Organisation der Schicht vorliegenden Verhältnissen auf der Oberfläche zu gelangen. Nur mit diesem Wissen ist eine gezielte Kontrolle und Steuerung der Eigenschaften möglich. Neben der Einstellung der Oberflächeneigenschaften ist es z.B. für Sensoranwendungen wichtig die Dichte und die Verteilung von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche zu kontrollieren. Mit Hilfe von Mischungen in Lösungen könnten einzelne Nukleationskeime zur Abscheidung von Metallen durch CVD erzeugt werden. Das Ziel ist es, eine geringe Anzahl von „growth“-Bereichen auf einer Oberflächen in einem großen Gebiet mit „non-growth“-Eigenschaften herzustellen.

Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen an verschiedenen gemischten System vorgestellt. Zuerst wird ein System aus steifen Thiol- und Dithiolmolekülen im Hinblick auf die Verhältnisse zwischen Lösung und Oberfläche untersucht. Durch ein gezieltes Verdünnen von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche wird versucht, das Wachstum von durch CVD abgeschiedenen Metallschichten zu steuern. Erste Experimente hierzu werden vorgestellt. Im nächsten Abschnitt wird dann auf einfachere Modellsubstanzen übergegangen.

4.1 Untersuchungen von Gold- und Silberoberflächen

Bevor auf die Untersuchung von gemischten Schichten auf Edelmetallsubstraten eingegangen wird, sollen an dieser Stelle kurz die SD-Massenspektren der Substrate vorgestellt werden. Abbildung 4.1 zeigt ein SD-Massenspektrum eines Glassubstrates mit einer 50nm dicken thermisch aufgedampften Goldschicht. Im niedermolekularen Bereich tritt eine Vielzahl von charakteristischen Signalen auf. Sie können in erster Linie Verunreinigungen der Goldoberfläche mit Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden. Die Verunreinigungen stammen zu geringen Mengen aus der Laborluft und im wesentlichen aus der Restgasatmosphäre der Vakuumkammer der Aufdampfanlage und des Massenspektrometers. Da beide Vakuumanlagen mit ölgeschmierten Pumpen betrieben werden, finden sich Fragmente der Betriebsmittel auf den zu untersuchenden Oberflächen wieder. Im wesentlichen sind aber die Signale des Goldes sichtbar. Es treten auf: $m/Z=197u$ (Au^-), $394u$ (Au_2^-) und $591u$ (Au_3^-). Alle anderen Peaks lassen sich durch die Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen erklären. Für eine vollständige Zuordnung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Wohl1993; Wohl1997].

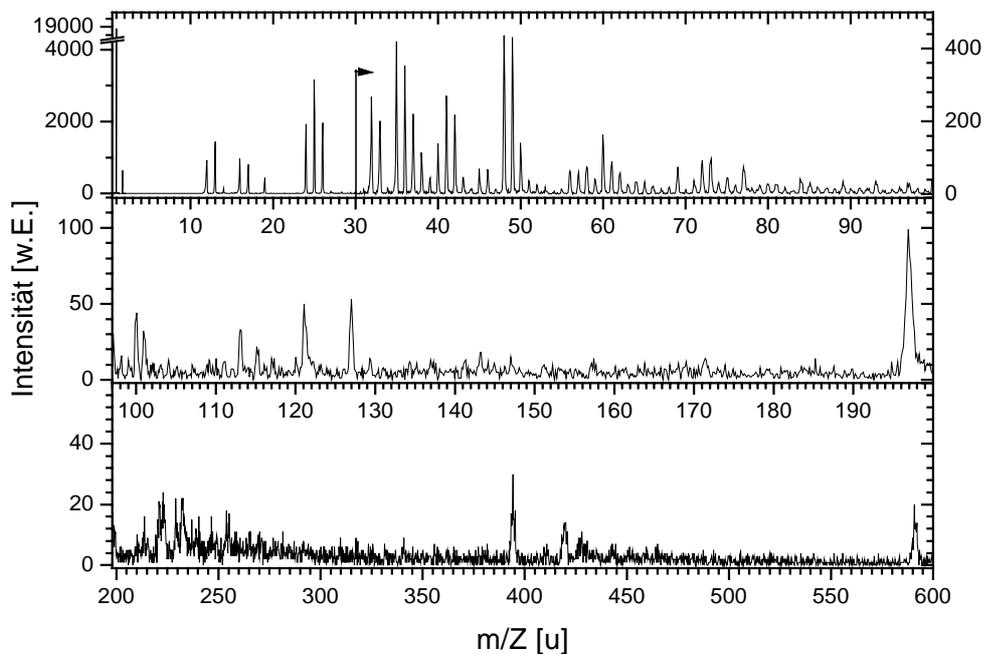


Abbildung 4.1 SD-Massenspektrum eines reinen Goldsubstrates

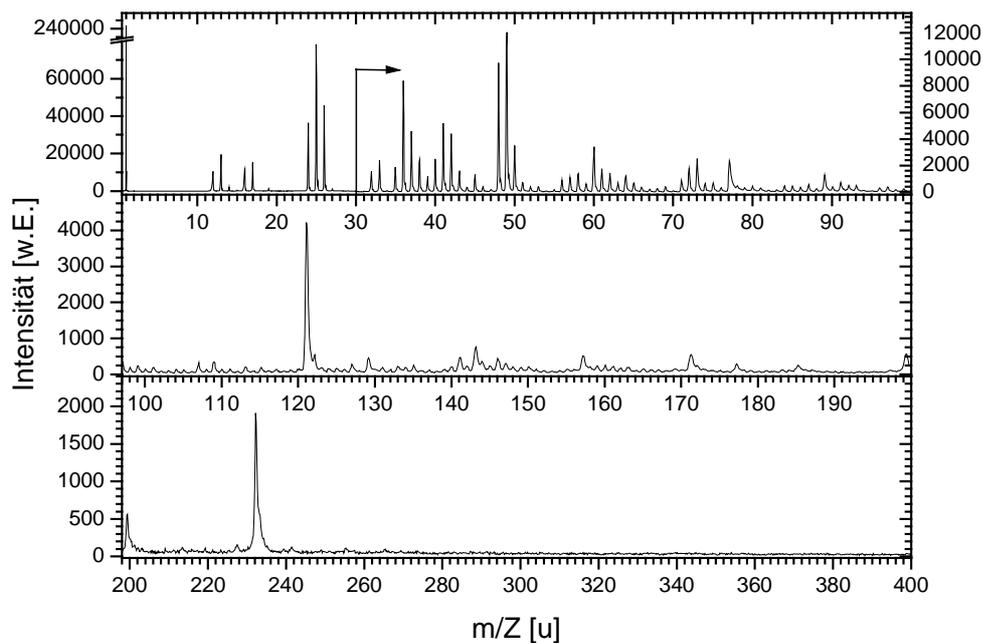


Abbildung 4.2 *SD-Massenspektrum eines reinen Silbersubstrates*

Wenn anstatt einer Goldoberfläche ein Silbersubstrat untersucht wird (Abbildung 4.2), dann treten ebenfalls Peaks auf, die aus Verunreinigungen der Oberfläche stammen. Eine genaue Zuordnung ist allerdings schwieriger als im Falle des Goldes, da die frisch aufgedampfte Oberfläche viel reaktiver ist. Die Molekülionensignale⁷ des Silbers bei $m/Z=107u/109u$ sind nur schwach ausgeprägt. Es treten keine Signale im Massenspektrum auf, die Clustern, bestehend aus mehreren Silberatomen, zugeordnet werden können.

4.2 Binäre Mischungen aus Thiolen und Dithiolen

4.2.1 Vergleich zwischen Alkandithiolen und Phenyldithiolen

Nachdem in unserer Arbeitsgruppe in verschiedenen Arbeiten gezeigt wurde, dass die Abscheidung von Gold durch CVD auf funktionalisierten (thiolterminierten) Oberflächen selektiv ist, wurden in der vorliegenden Arbeit

⁷ Das Molekülion wird in der Massenspektrometrie mit M abgekürzt.

ungeordneten Struktur der Filme begründen. Kohli et al. [Kohl1998] hingegen berichten, dass keine Schleifenbildung oder flach liegende Moleküle auf thermischen aufgedampften Goldschichten zu beobachten sind. Allerdings bilden sich schon bei der Selbstorganisation Multilagen aus, was auf eine Oxidation der freien Thiolgruppen zu S-S Bindungen zurückzuführen ist. Dabei reagieren die Thiolgruppen der aneinander grenzenden Schichten, so dass keine Disulfidbindungen in einer einzelnen Schicht auftritt.

Dem gegenüber stehen die Untersuchungen von Rieley et al. [Riel1998], die 1,8-Octandithiol aus Lösung auf Gold abgeschieden haben. Sie stellten selbstorganisierte Schichten durch Adsorption aus Ethanol unter Schutzgasatmosphäre her. Mit Hilfe von XPS-Spektren konnten sie die verschiedenen Schwefelspezies nachweisen. Bei den Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der organischen Schicht werden zunächst nur die freien Thiolgruppen oxidiert. Erst unter drastischeren Bedingungen wurden auch die Thiolate der S-Au Bindung oxidiert. Dabei verwendeten sie die S2p Signale zur Zuordnung der vorliegenden Spezies. Über eine Orientierung oder Ausrichtung der Dithiole auf der Oberfläche wird hier allerdings keine Aussage gemacht.

Die Verwendung von starren, konformativ unflexiblen Molekülen könnte einen Ausweg aus diesen eben geschilderten Problemen darstellen, da bei diesen starren Molekülen keine Schleifenbildung auf der Oberfläche möglich sein sollte. Auch hierzu werden in der Literatur verschiedene Ansätze gezeigt.

Sabatani et al. [Saba1993] untersuchten die Selbstorganisation von aromatischen Thiolkomponenten auf Gold mit Ellipsometrie, Kontaktwinkel und Elektrochemie. Dabei fanden sie, dass die Qualität, d.h. die Stabilität und die Ordnung der Schichten, höher wird, je mehr Phenylringe im Molekül vorhanden sind, d.h. je länger die Moleküle wurden. Dabei bilden Phenylthiole völlig ungeordnete Filme und die Moleküle liegen flach auf der Oberfläche. Bei Biphenylthiol- und Terphenylthiol-Filmen stehen die Moleküle nahezu senkrecht auf der Oberfläche. Der Tiltwinkel wird mit ca. 6° angegeben. Dabei gehen sie von einer dichten Packung mit einer regelmäßigen Kristallstruktur von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ Überstruktur aus, die sich aus Rechnungen zur van der Waals Wechselwirkung ergibt. Mittels Ellipsometrie Messungen erhalten sie eine

Schichtdicke für das Biphenylthiol von 10\AA für einen angenommenen Brechungsindex von $n=1,5$.

Tour et al. [Tour1995] beschreiben ebenfalls α,ω -Dithiole, speziell Biphenylthiol und Biphenyldithiol auf Gold. Zur Selbstorganisation benutzen sie Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel und untersuchten die Schichten mit Ellipsometrie, XPS und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie. Diese Moleküle stehen nahezu senkrecht mit einem Tiltwinkel kleiner als 20° auf der Oberfläche. Sie geben die optische Schichtdicke für das Biphenylthiol mit $d=10\text{\AA}$ und für das Biphenyldithiol mit $d=14\text{\AA}$ bei einem Brechungsindex von $n=1,55$ an. Die Assemblierungskinetik läuft langsamer als bei vergleichbar großen Alkanthiolen ab. Das Biphenyldithiol bildet schnell Multilagen aus, wobei aber die Autoren keinen Hinweis auf Schleifenbildung finden. Die Eigenschaften und die Ordnung ist auf Gold und Silber gleich. Ähnliche Eigenschaften wurden auch mit XPS und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie von U. Weckenmann [Weck1998] gefunden. Tao et al. [Tao1997] stellen fest, dass die Struktur und Ordnung von 4'-Biphenylthiol (BT) in großem Ausmaß von dem Substituenten in 4'-Stellung abhängt. Handelt es sich um ein unsubstituiertes Biphenylthiol, so liegt die Thiolatschwefelbindung in der sp^3 Hybridisierung vor. Dies führt auf Gold zu einer Verkipfung der Molekülachse gegen die Oberflächennormale. Dennoch reicht die Wechselwirkung nicht aus, um eine einheitliche Orientierung auf der gesamten Oberfläche zu erreichen. Ausgehend von einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur wird nur eine Oberflächenbelegung von 60% gefunden. Im Allgemeinen beobachten sie, dass der Kippwinkel kleiner ist als der von gleichgroßen Alkanthiolen. Mit Hilfe von Ellipsometrie bestimmten sie bei einem Brechungsindex von $n=1,5$ die Schichtdicke von Biphenylthiol mit $d=9,5\text{\AA}$. Die Ordnung der Filme ist um so größer je größer die Anzahl der Phenylringe im Molekül ist. Dennoch konnte die Gruppe keine STM Aufnahmen der abgeschiedenen Filme erhalten. Sie gehen von einer ungeordneten Struktur und niedriger Packungsdichte aus. Jin et al. [Jin1999] behaupten, dass sich eine geordnete $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur auf Gold für Phenylthiol bildet. Eine Aussage über die Orientierung auf der Oberfläche treffen sie nicht. Kang et al. [Kang1998] beobachten, dass die Kinetik abhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist. Moleküle mit einem permanenten Dipol werden in einem

polaren Lösungsmittel in Lösung stabilisiert, d.h. sie besitzen eine langsamere Adsorption. Eine polare, selbstorganisierte Monolage wird in polarem Lösungsmittel stabilisiert, ein polarer SAM kippt in unpolaren Lösungsmitteln gegen die Oberflächennormale, um das resultierende Dipolmoment zu minimieren. Kang et al. [Kang1998; Kang1999b] erhalten stabile reproduzierbare Filme aus unterschiedlich substituierten Biphenylthiolen bei der Adsorption aus einer Ethanol Lösung, die nahezu senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind (Kippwinkel kleiner 20°). Der Kontaktwinkel beträgt 80° . Die Schichten sind zeitlich stabil und weisen auch nach mehreren Tagen Lagerung an Luft noch die gleichen Eigenschaften auf. Die Bindung zwischen dem Gold und dem Schwefel wird als sp-hybridisiert angegeben. Sie behaupten, es gibt drei wichtige Effekte, die die Kinetik und die Ordnung der Filme bestimmen: die relative Adsorption, die sich aus der Adsorption und der Desorption zusammensetzt, die Polarität der Komponenten und die elektronischen Struktur der entstehenden Schicht. Es kommt immer zu einer abschließende elektronische Ordnung, die die Auslöschung von Dipolmomenten bevorzugt. Der Film ist nach einer Stunde zu 90% gebildet. Für die adsorbierten Schichten nehmen sie einen Brechungsindex von $n=1,462$ an. Leung et al. [Leun2000] untersuchten Schichten aus 4-Biphenylthiol aus Ethanol mit Röntgenbeugung (grazing incidence X-ray diffraction, GIXD) und Beugung niederenergetischer Atome (low energy atomic diffraction, LEAD) bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Die Autoren berichten von einer hexagonalen Phase mit einem Kippwinkel ebenfalls kleiner als 20° . Diese Phase wird aber nur sehr selten erreicht. Aus dem Verhalten der Schichten bei Änderung der Substrattemperatur folgerten sie, dass niemals eine komplette Bedeckung erreicht wurde, sondern nur sehr kleine Domänen auf der Oberfläche vorliegen. Dennoch fanden sie keine flach liegenden Moleküle auf der Oberfläche. Henderson et al. [Hend1996] findet ebenfalls keinen Kippwinkel für Biphenyldithiol, welches aus Dichlormethan abgeschieden wurde.

Von Laue et al. [vonL1996] untersuchen Biphenyl- und Terphenylkristalle mittels Festkörper-NMR. Dabei stellten sie fest, dass bei Temperaturen oberhalb von 40K die Moleküle flach, d.h. ohne eine Drehung der Ringe gegeneinander, in dem Kristall vorliegen. Dieses Ergebnis wurde von Kang et al. [Kang1999b] bei der Interpretation ihrer Beugungsergebnisse zu Grunde gelegt.

4.2.2 Charakterisierung von Biphenyldithiol- und Biphenylthiolschichten auf Gold- und auf Silberoberflächen

Zur Untersuchung der gemischten Monolagen wurden erst die reinen Schichten der beiden Ausgangssubstanzen genauer charakterisiert. Es handelt sich um Biphenylthiol (BT) und Biphenyldithiol (BDT) (Abbildung 4.4). Sie wurden von Ulrike Weckenmann an der Ruhr-Universität Bochum synthetisiert.

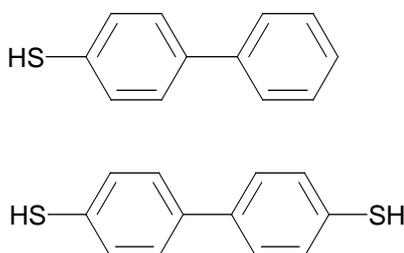


Abbildung 4.4 Strukturformel von Biphenylthiol (BT) (oben) und Biphenyldithiol (BDT) (unten)

Zur Herstellung der selbstorganisierten Schichten wurden die Substanzen mit einer Konzentration von 1mM in Ethanol gelöst. Die Immersionszeit in diese Lösung betrug 12 Stunden, wenn dies nicht anders angegeben ist. Als erstes wurden die selbstorganisierten Filme mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis für reine BT- und BDT-Filme auf Gold.

Der fortschreitende Kontaktwinkel beträgt für das BDT 70° und für das BT 83° . Beide Werte für die jeweilige Spezies stimmen gut mit den Werten für diese Moleküle aus der Literatur (70° , 85°) [Hend1996; Kang1999a] überein. Wie in Kapitel 4.2.1 dargestellt, postulieren die Autoren eine vollständige Oberflächenbedeckung und eine nahezu senkrechte Ausrichtung der Moleküle zur Substratoberfläche. Die Messungen zeigen eine große Hysterese zwischen dem fortschreitenden und zurücklaufenden Kontaktwinkel. Die Hysterese ist für das BDT mit fast 30° etwa $3\times$ so groß als für das BT mit 10° . Es kann also davon ausgegangen werden, dass die abgeschiedenen Filme von BT und BDT nicht eben und geordnet sind. Der BDT-Film weist eine schlechtere Qualität als der Film, der aus BT hergestellt wurde, auf.

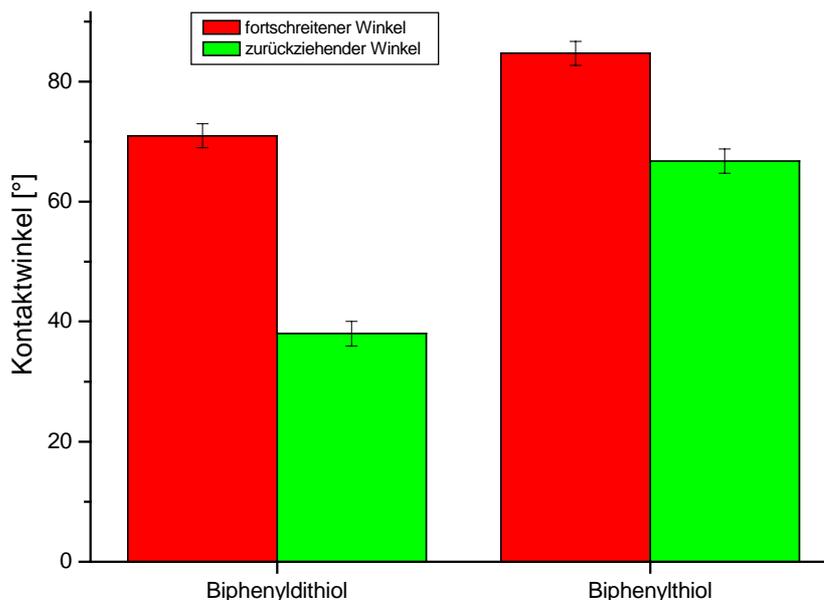


Abbildung 4.5 Kontaktwinkel von Schichten aus reinem Biphenylthiol und Biphenyldithiol gegen Wasser

Zur weiteren Untersuchung wurden SD-Massenspektren aufgenommen. Abbildung 4.6 zeigt das Spektrum von BT auf Silber.

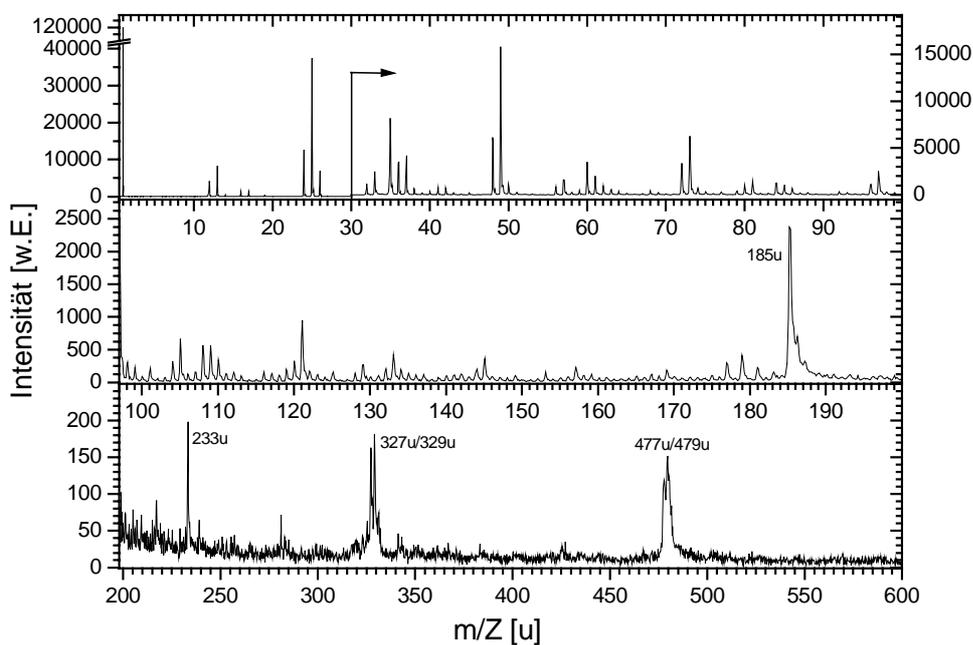


Abbildung 4.6 SD-Massenspektrum einer selbstorganisierten Schicht aus Biphenylthiol (BT) auf Silber

Es sind deutlich zusätzliche Peaks zu sehen, die auf der Referenzprobe einer reinen Silberoberfläche (siehe Kap. 4.1) nicht auftreten. In Tabelle 4.1 sind diese Peaks den dazugehörigen Molekülonenfragmenten zugeordnet.

Eines der auffälligsten Signale ist der Peak bei $m/Z=185u$. Hierbei handelt es sich um das Molekülion M des an der Oberfläche gebundenen BT. Die Schreibweise (M-H) bedeutet, dass das Molekülion abzüglich eines Protons vorliegt. Des weiteren ergibt sich ein Signal der Sulfonsäure des BT ($m/Z=233u$). Ein Teil der Moleküle liegt also oxidiert auf der Oberfläche vor. Es tritt kein Signal auf, dass sich einem Silber-Biphenylthiol Cluster zuordnen lassen würde. Dafür ist aber ein Peak vorhanden, der durch zwei Biphenylthiol an einem Silberatom zu erklären ist. Außerdem sind auf der Probe Verunreinigungen von Chlor sichtbar. Die erklärt die Signale bei $35u/37u$. Zusätzlich tritt auch noch ein Cluster aus dem Molekülion und einem Silberchlorid auf ($m/Z=327u/329u/331u$).

Tabelle 4.1 Zuordnung der Massensignale des Biphenylthiolspektrums auf Silber

m/Z (u)	Molekülionenfragment
35/37	Cl
185	(M-H)
233	$S(C_6H_4)_2SO_3$
327/329/331	AgCl(M-H)
477/479	$Ag(M-H)_2$

Zur Untersuchung des Einflusses des Substrates wurde das gleiche Molekül auf einer Goldoberfläche selbstorganisiert. Das dafür erhaltene SD-Massenspektrum ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Das Spektrum weist ebenfalls deutlich sichtbare Peaks auf die im Referenzspektrum einer reinen Goldoberfläche nicht vorliegen. Tabelle 4.2 stellt die Zuordnung der Signale zu den Molekülionenfragmenten dar.

Tabelle 4.2 Zuordnung der Massensignale des Biphenylthiolspektrums auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
185	(M-H)
197	Au
394	Au_2
567	$Au_2(M-H)$

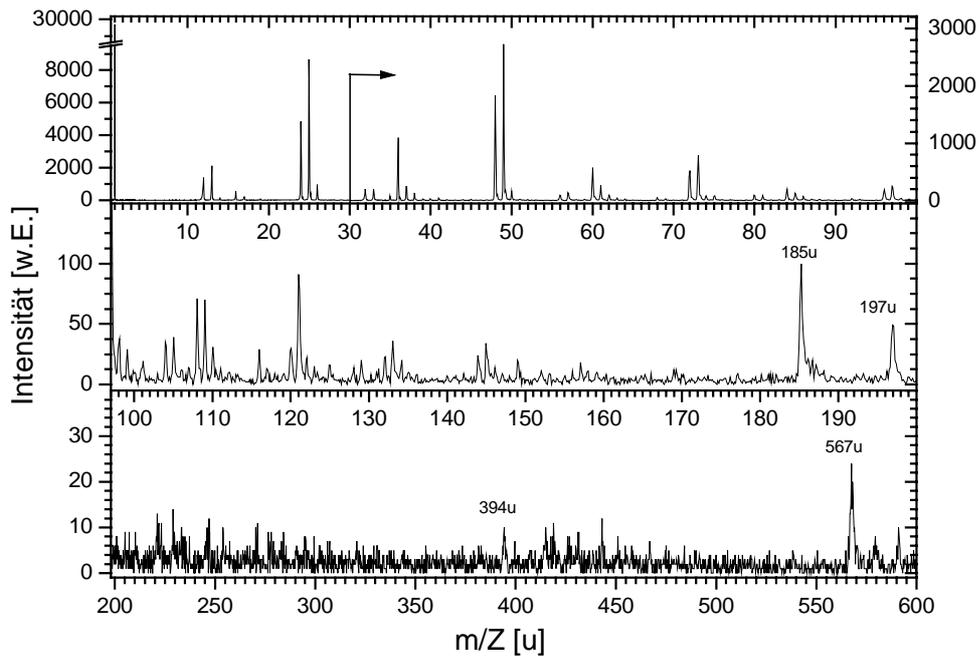


Abbildung 4.7 *SD-Massenspektrum von einer selbstorganisierten Schicht aus Biphenylthiol (BT) auf Gold*

Eines der intensivsten Signale ist wiederum der Peak des Moleküions des BT. Auf der Goldprobe liegt das Molekül nicht in oxidierter Form vor, wie die Abwesenheit des Massensignals bei 233u zeigt. Im Bereich höherer Massen ist noch ein Signal für ein Cluster aus zwei Goldatomen mit einem BT vorhanden. Des weiteren ist das Ionensignal des Goldsubstrates und das Signal des zweiatomaren Goldclusters sichtbar.

Beim Vergleich der beiden Massenspektren des BT auf Gold und auf Silber, sind deutliche Unterschiede auszumachen. Das BT bindet wahrscheinlich unterschiedlich an beide Substrate an. Es liegen einmal beim Silber das Substratmolekül mit zwei Molekülonen und bei Gold zwei Substrat-Ionen mit einem Molekülon vor. Des weiteren weist die Goldoberfläche keine Verunreinigungen auf und es liegt keine Oxidation des abgeschiedenen Moleküls vor.

Abbildung 4.8 zeigt das SD-Massenspektrum des selbstorganisierten Filmes von BDT auf Silber. Das Spektrum zeigt Unterschiede zu dem des BT in Abbildung 4.6. Das deutlichste Signal ist aber auch hier das Molekülon, welches bei $m/Z=217u$ auftritt.

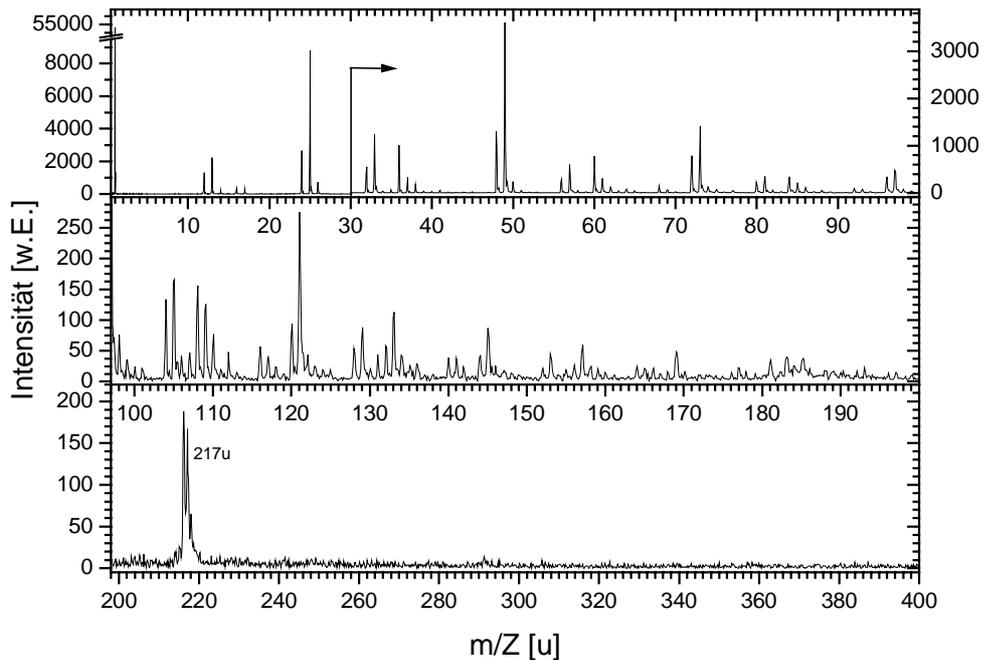


Abbildung 4.8 *SD-Massenspektrum einer selbstorganisierten Schicht aus Biphenyldithiol (BDT) auf Silber*

Es sind keine weiteren Signale bei höheren Massen zu beobachten. Im Massenbereich unterhalb von 100u treten aber Signale zugehörig zu Schwefel und zu Schwefelwasserstoff auf ($m/Z=32u/33u$). Sie sind auf der Probe des BT nicht sichtbar und ein Indiz für das Vorhandensein von freien Thiolgruppen auf der Oberfläche des Films.

Tabelle 4.3 Zuordnung der Massensignale des Biphenyldithiolspektrums auf Silber

m/Z (u)	Molekülionenfragment
32	S
33	SH
217	(M-H)

Selbst wenn keine perfekten Monolagen Ausbildung vorliegen sollte, binden die Moleküle nicht über Disulfidbindungen mit sich selbst und sie liegen auch nicht ausschließlich flach auf der Substratoberfläche. Tabelle 4.3 zeigt die Zuordnung der Signale des Massenspektrums.

Der Unterschied zwischen der Abscheidung auf Silber und der auf Gold ist beim BDT nicht so groß, wie beim BT. Das in Abbildung 4.9 gezeigte SD-Massenspektrum weist auch den Molekülionen-Peak auf.

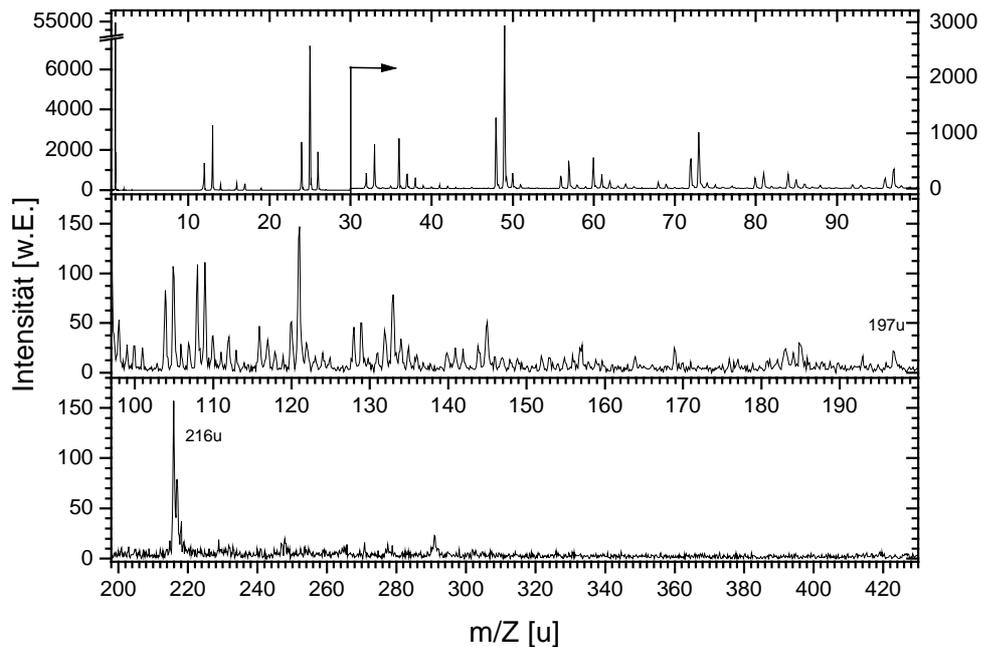


Abbildung 4.9 *SD-Massenspektrum einer selbstorganisierten Schicht aus Biphenyldithiol (BDT) auf Gold*

Das Signal des Goldsubstrates ist nur noch schwach ausgeprägt, was auf einen dichteren Film als im Falle des BT schließen lässt. Wie auch bei der Untersuchung des BT auf Gold, liegt auch hier keine Oxidation der Schicht vor.

Tabelle 4.4 Zuordnung der Massensignale der Biphenyldithiolspektrums auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
32	S
33	SH
197	Au
216	(M-H)

Um einen Einblick in die Vorgänge bei der Selbstorganisation zu bekommen wurden Experimente mit einer kürzeren Immersionszeit der Substrate in der Thiollösung durchgeführt.

Abbildung 4.10 zeigt das SD-Massenspektrum von BT auf Gold nach einer Immersionszeit von drei Stunden. Im Vergleich zu dem Spektrum nach 12h sind mehr Signale zu erkennen. Sie lassen sich alle (siehe Tabelle 4.5) mit Hilfe der eingesetzten Chemie zuordnen.

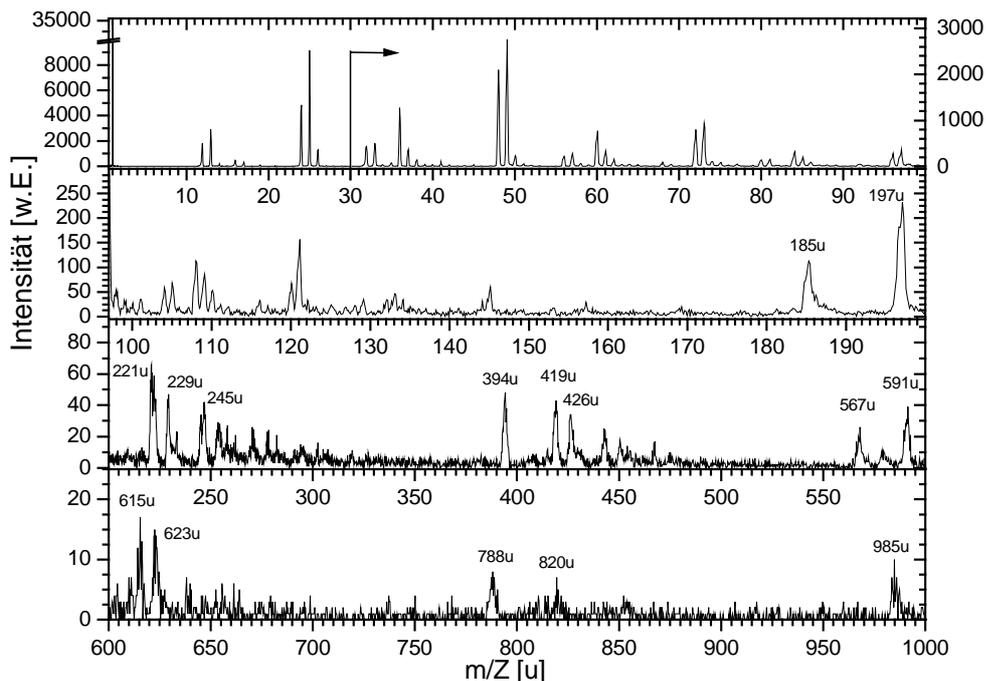


Abbildung 4.10 SD-Massenspektrum von Biphenylthiol (BT) nach 3 Stunden Selbstorganisation

Besonders auffällig ist hierbei das Goldsignal. Es sind Cluster mit der Größe von bis zu fünf Goldatomen sichtbar. Das BT-Molekül erscheint hierbei sowohl nativ, als auch als oxidiertes Spezies. Ebenso liegt eine Anbindung des Moleküls kovalent an die Oberfläche vor, was durch die Gold-Schwefel Signale ($m/Z=229u$, $426u$, $623u$ und $820u$) deutlich wird. Diese Signale könnten auch Goldoxiden zugeordnet werden, da Schwefel mit der Masse $32u$ genau der Masse von zwei Sauerstoffatomen entspricht. In der Literatur sind aber keine stabilen Goldoxide bekannt [Wohl1997]. Merkwürdig ist allerdings das Signal bei der Masse $m/Z=245u$. Es kann durch AuO_3 oder $AuSO$ erklärt werden. Woher dieses Signal stammen ist nicht bekannt, da es auf keiner anderen Probe gefunden wurden. Deshalb ist die Annahme, dass Gold in oxidierten Form auf der Probe vorliegt unwahrscheinlich und wird in der Auswertung der Spektren der Proben, die mit Thiolen präpariert wurden, nicht mehr berücksichtigt. Im Vergleich zu der längeren Selbstorganisationszeit sind hier mehr Fragmente von der Oberfläche zu detektieren. Da so viele Signale dem Substrat zugeordnet werden können, liegt keine vollständige Bedeckung vor. Der Film ist nicht dicht oder aber die Moleküle liegen flach auf dem Substrat und es ist deshalb möglich, Substratmoleküle zu desorbieren.

Tabelle 4.5 Zuordnung der Massensignale des Biphenylthiolspektrums auf Gold nach drei Stunden Selbstorganisationszeit

m/Z (u)	Molekülionenfragment
32	S
33	SH
185	(M-H)
221	Pumpenöl
229	AuS ; AuO ₂
233	S(C ₆ H ₄) ₂ SO ₃
245	AuSO ; AuO ₃
394	Au ₂
419	Pumpenöl
426	Au ₂ S ; Au ₂ O ₂
567	Au ₂ (M-H)
591	Au ₃
615	Au ₂ S(C ₆ H ₄) ₂ SO ₃
623	Au ₃ S ; AuO ₂
788	Au ₄
820	Au ₄ S ; AuO ₂
985	Au ₅

Für die Selbstorganisation von BDT auf Gold ergibt sich wiederum ein anderes Bild. Das in Abbildung 4.11 dargestellte SD-Massenspektrum zeigt eine wesentlich geringere Vielfalt an Fragmenten. Eine Oxidation des BDT ist nicht zu erkennen, was als ein Hinweis auf die Stabilität der abgeschiedenen Schicht und deren Verwendbarkeit als Modelloberfläche für weitere Untersuchungen dienen kann. Es treten in der BDT-Schicht nicht so viele Signale des Goldsubstrates auf. Es ist auch kein oxidiertes Gold sichtbar. Im höheren Massenbereich liegen im Gegensatz zu der BDT-Schicht keine Signale vor. Es können mit Hilfe der SD-Massenspektren aber keine Aussagen über die genauere Qualität oder gar die Ordnung der Schichte gemacht werden, wenn auch die

Signalintensitäten des Substrates einen Hinweis auf die Dichte der adsorbierten Schichten geben.

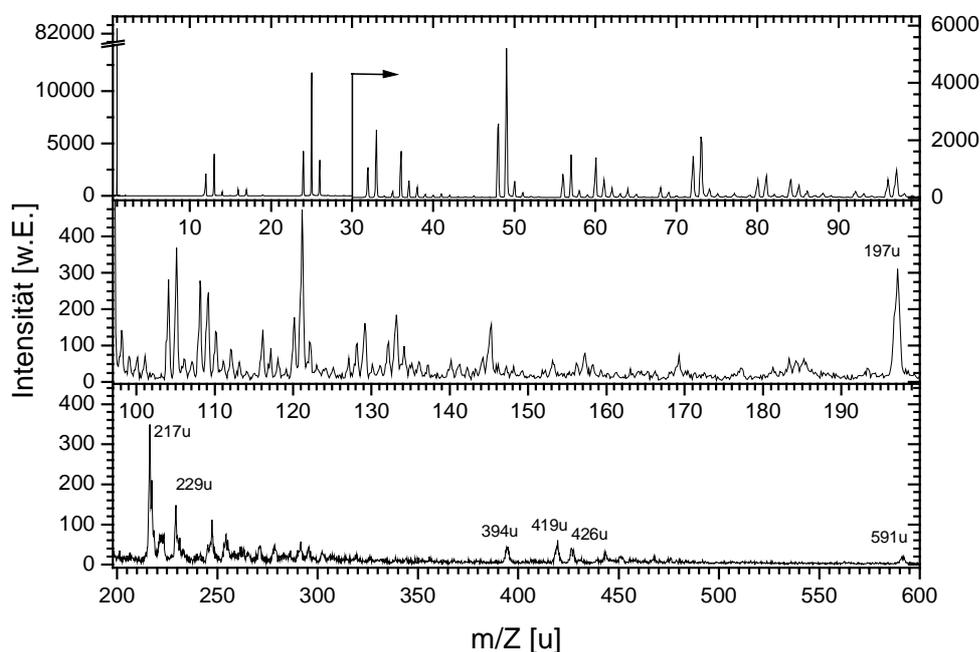


Abbildung 4.11 SD-Massenspektrum einer selbstorganisierten Schicht aus Biphenyldithiol (BDT) nach 3 Stunden Selbstorganisation

Tabelle 4.6 Zuordnung der Massensignale des Biphenyldithiolspektrums auf Gold nach drei Stunden Selbstorganisationszeit

m/Z (u)	Molekülionenfragment
32	S
33	SH
197	Au
217	(M-H)
229	AuS
394	Au ₂
419	Pumpenöl
426	Au ₂ S
591	Au ₃

Um einen weiteren Einblick in die Ausbildung der adsorbierten Schichten zu erhalten, wurden mit Hilfe der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie

Adsorptionskinetikmessungen vorgenommen. Dazu wurde die reflektierte Intensität bei einem festen Einfallswinkel gegen die Zeit aufgezeichnet. Abbildung 4.12 stellt das Ergebnis einer solchen Messung dar. Nach 10min wird Ethanol in der Küvette gegen eine 1mM ethanolische BT-Lösung ausgetauscht.

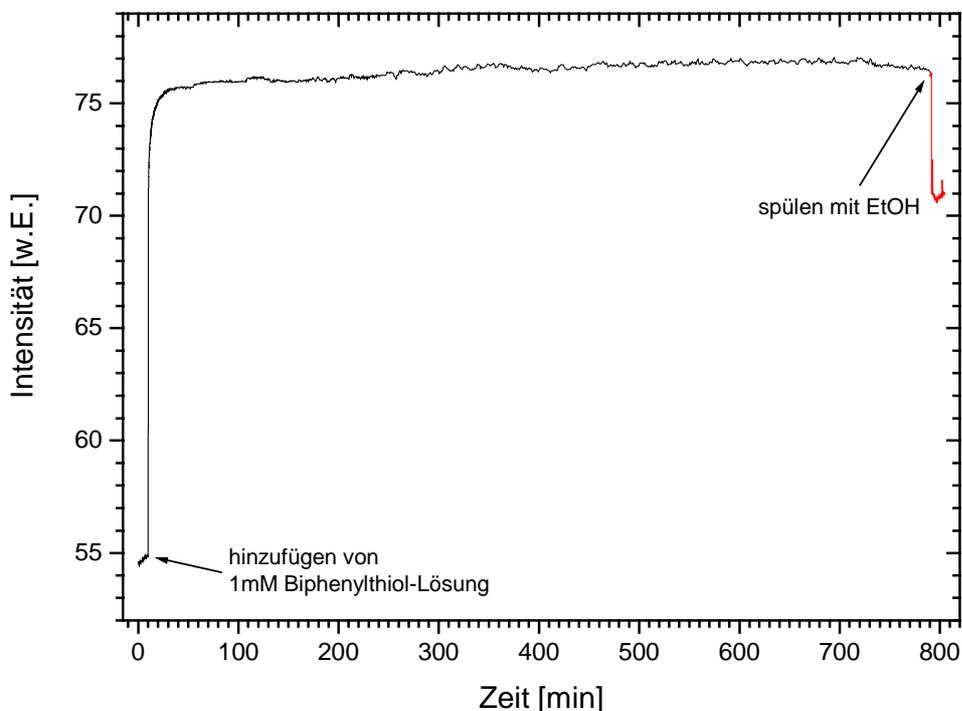


Abbildung 4.12 Adsorptionskinetik von Biphenylthiol (BT) aus 1mM ethanolischer Lösung

Es kommt zu einer sofortigen Veränderung der reflektierten Intensität hin zu größeren Werten. Schon nach einer Minute geht die Änderung der Intensität langsamer vonstatten. Nach 30min wird ein stationärer Zustand erreicht bei dem die Intensität konstant bleibt. Wird die Lösung wieder gegen reines Lösungsmittel ausgetauscht, kommt es zu einer geringfügigen Verringerung der Intensität. Am Anfang bindet das BT schnell an die Goldoberfläche an. Mit fortschreitender Zeit kommt es zu einer Organisation der Moleküle auf der Oberfläche und die Änderung der Intensität wird langsamer. Das BT liegt nur in einem geringen Maße physisorbiert auf der Oberfläche vor, was aus der geringen Intensitätsänderung beim Spülen mit dem Lösungsmittel Ethanol sichtbar wird. Wird das gleiche Experiment für das BDT gemacht (Abbildung 4.13), so läuft die Adsorptionskinetik auf einer anderen Zeitskala ab. Die allgemeine Form ist sehr ähnlich. Nur dauert der erste Adsorptionsschritt schon viel länger. Bis die

Umorganisation der Schicht abgeschlossen ist, vergehen mehrere Stunden. Es ist kein stabiles Niveau zu erkennen in dem sich die Schicht nicht mehr verändert.

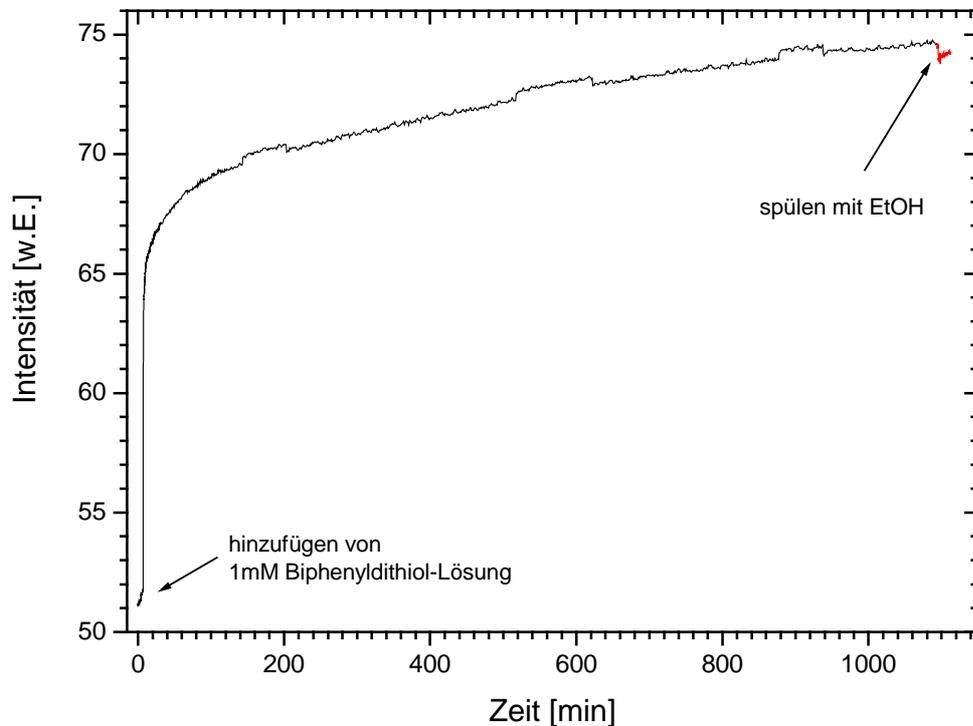


Abbildung 4.13 Adsorptionskinetik von Biphenyldithiol (BDT) aus 1mM ethanolischer Lösung

Ebenso wie bei der Ausbildung der BT-Schicht liegt bei dem BDT fast zu keiner Physisorption auf der Oberfläche vor.

Werden vor und nach der Adsorption der organischen Schicht die Plasmonenresonanzen direkt gemessen, so kann durch Anpassen der Theoriekurve (siehe Kap. 3.7) unter der Annahme des Brechungsindex der Schicht die Dicke berechnet werden. Abbildung 4.14 zeigt die Plasmonenresonanzkurve eines reinen Goldsubstrat (schwarze Kurve) und des gleichen Substrates nach der Adsorption von BT (graue Kurve).

Ist der Brechungsindex für die adsorbierte Schicht bekannt, so kann eine optische Schichtdicke ermittelt werden. Da der Brechungsindex aber nicht bekannt ist, muss ein Wert angenommen werden. Für Alkanthiole hat sich in der Literatur der Wert $n=1,5$ durchgesetzt [Ulma1991b]. Wie aus der Diskussion der Literatur in Kapitel 4.2.1 dargestellt ist, schwanken die Literaturangaben zwischen 1,462 [Kang1998] und 1,55 [Tour1995]. Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass konjugierte Systeme einen höheren Brechungsindex als

Alkanthiole aufweisen [Weis1998]. Zur Auswertung der Plasmonenspektroskopie Daten wurden in dieser Arbeit die Schichtdicken für den Brechungsindex $n=1,5$ und $n=1,55$ ermittelt.

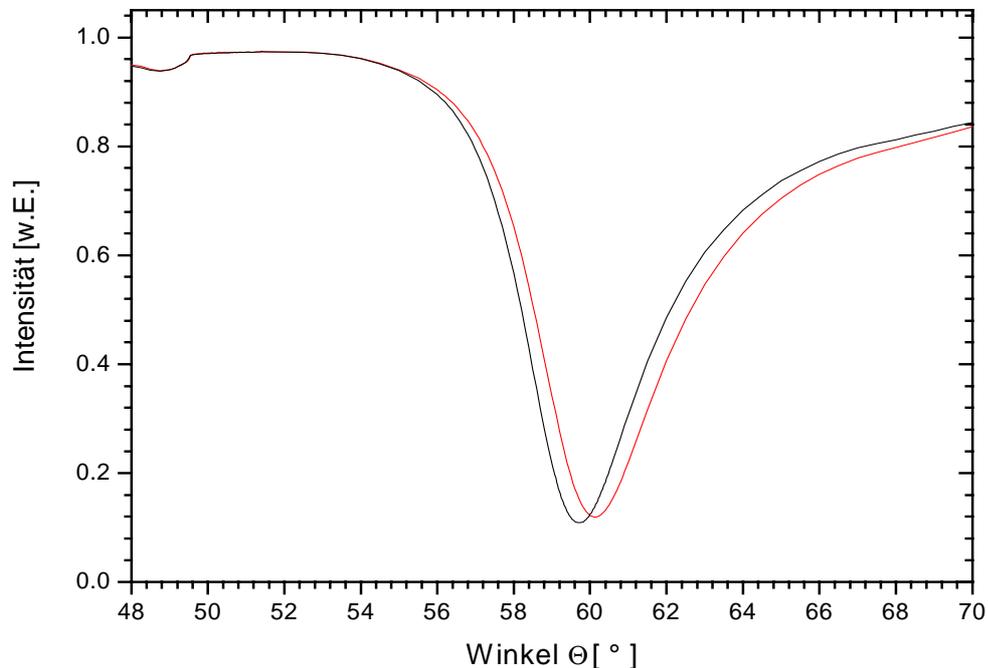


Abbildung 4.14 Plasmonenresonanzkurve eines reinen (schwarze Kurve) und mit Biphenylthiol (BT) beschichteten Goldsubstrates (graue Kurve) in Ethanol

Für das BT ergibt sich eine Schichtdicke von 22\AA ($n=1,5$). Wird der Brechungsindex auf $n=1,55$ erhöht, so ändert sich die Schichtdicke auf 14\AA . Für das BDT errechnen sich die Schichtdicken zu 42\AA ($n=1,5$) oder 31\AA ($n=1,55$).

Die aus der Literatur erwartete Schichtdicke beträgt $12,4\text{\AA}$ für das BT und $13,6\text{\AA}$ für das BDT [Tour1995]. Bei der Abscheidung der organischen Schicht kommt es also nicht zur einer Ausbildung einer Monolage, sondern es werden Multilagen erzeugt.

Ob und wie die Ordnung der selbstorganisierten Filme ist, sollte in einem Experiment mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie Messungen unter streifendem Einfall (RAIS) festgestellt werden.

Abbildung 4.15 zeigt im Vergleich das IR-Spektrum von BT in Form eines KBr-Presslings und das Spektrum, was mit Infrarot-Reflexion-Absorption-Spektroskopie auf einem Goldsubstrat erhalten wurde. Im Spektrum des

Presslings liegt das BT gleichmäßig verteilt, d.h. ohne eine Vorzugsorientierung vor. Es können also Schwingungen in allen Ebenen angeregt werden.

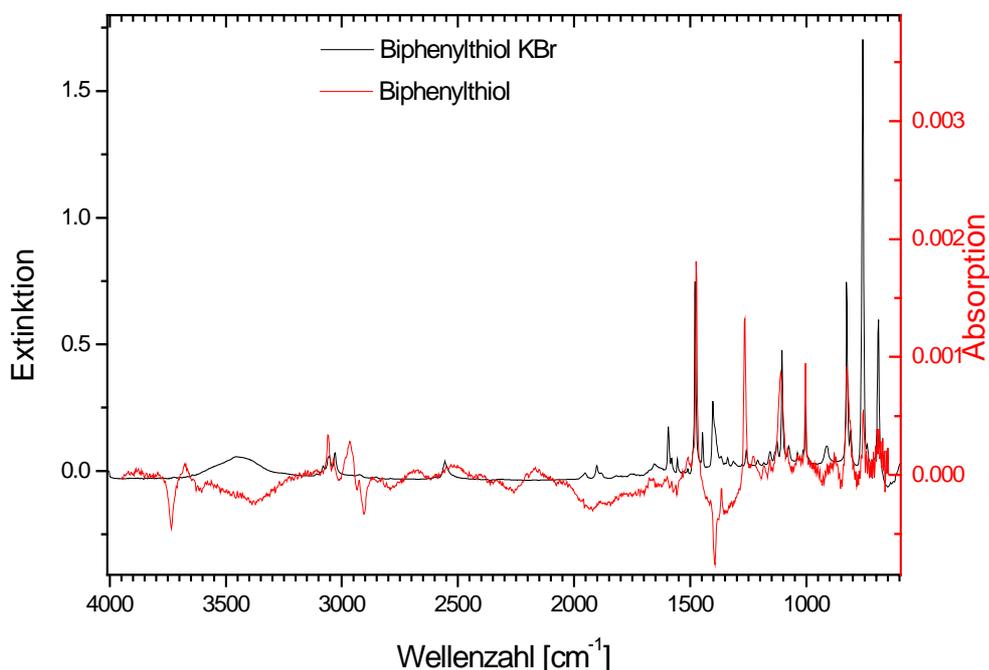


Abbildung 4.15 IR-Spektrum von Biphenylthiol (BT). Die schwarze Kurve stellt ein KBr-Spektrum und die graue Messkurve das RAIS-Spektrum dar.

Die Zuordnung der Banden für das Spektrum des Presslings erfolgt in Tabelle 4.7 [Akiy1984; Dale1957]. Die erste Spalte zeigt die Wellenzahl der auftretenden Banden. Diese Banden werden Molekülschwingungen zugeordnet. Die Zuordnung jedoch ist durch die Phenylringe und die mit diesen verbundenen Moden schwierig. Deshalb ist in der dritten Spalte die Nummer der Normalschwingung in Bezug auf das Benzol [Wils1934] angegeben und in Spalte vier, ob es sich um eine Valenz- (ν), Deformations- (δ) oder Torsionsschwingung (τ) handelt.

Tabelle 4.7 Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von Biphenylthiol (BT)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Schwingung		
3080, 3055, 3028	Ring, ip senkrecht	20, 7b	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2557	SH		$\nu(\text{SH})$
1954	Ober- oder Kombinationsschwingung der Ringe		
1902	Ober- oder Kombinationsschwingung der Ringe		
1595	Ring, ip parallel	8a	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1556	Ring, ip senkrecht	8b	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1480	Ring, ip parallel	19a	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1403	Ring, ip parallel	19b	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1256	Ring, ip senkrecht	3	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$
1105	Ring, ip senkrecht	15	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$
1074	Ring, out of plane	5	$\gamma(\text{CH})$
1005	Ring, ip parallel	18a	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$
911	Ring, out of plane	10b	$\gamma(\text{CH})$
827	Ring, out of plane	11	$\gamma(\text{CH})$
758	Ring, out of plane	11	$\gamma(\text{CH})$
691	Ring, out of plane	4	$\gamma(\text{CH})$

Zur genaueren Untersuchung ist in Abbildung 4.16 der Wellenzahlbereich von 1600 bis 600 cm⁻¹ vergrößert dargestellt. Hier lassen sich beim Vergleich des Presslingspektrums mit dem Spektrum der selbstorganisierten Schicht deutliche Unterschiede beobachten. Es ist zu erwarten, wenn die Moleküle in der Schicht senkrecht zur Oberfläche orientiert sind und eine hexagonale Phase ausbilden, dass alle Schwingungen, die außerhalb der Ebene des Moleküls (out of plane) liegen verschwinden. Des weiteren sollten nur Banden auftreten, die durch Schwingungen entlang der Molekülachse (parallel), d.h. senkrecht zur Oberfläche, verursacht werden.

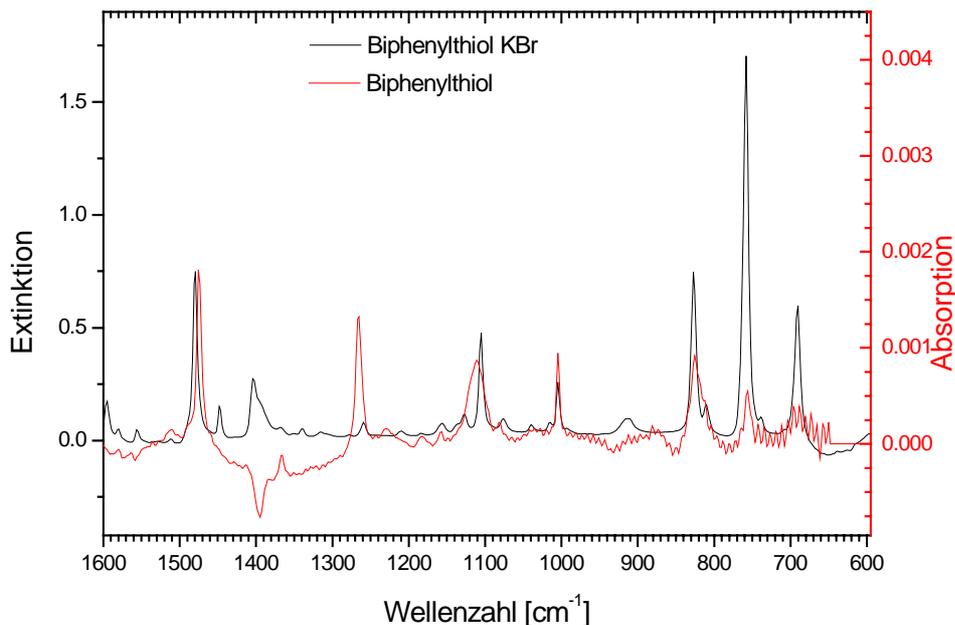


Abbildung 4.16 Detailspektrum von Biphenylthiol (BT). Vergleich KBr-Pressling mit selbstorganisierter Schicht

Es ist kein vollständiges Verschwinden der Banden zu sehen, die den Schwingungen zugeordnet werden können, die auf eine hexagonale senkrechte Ordnung schließen lassen.

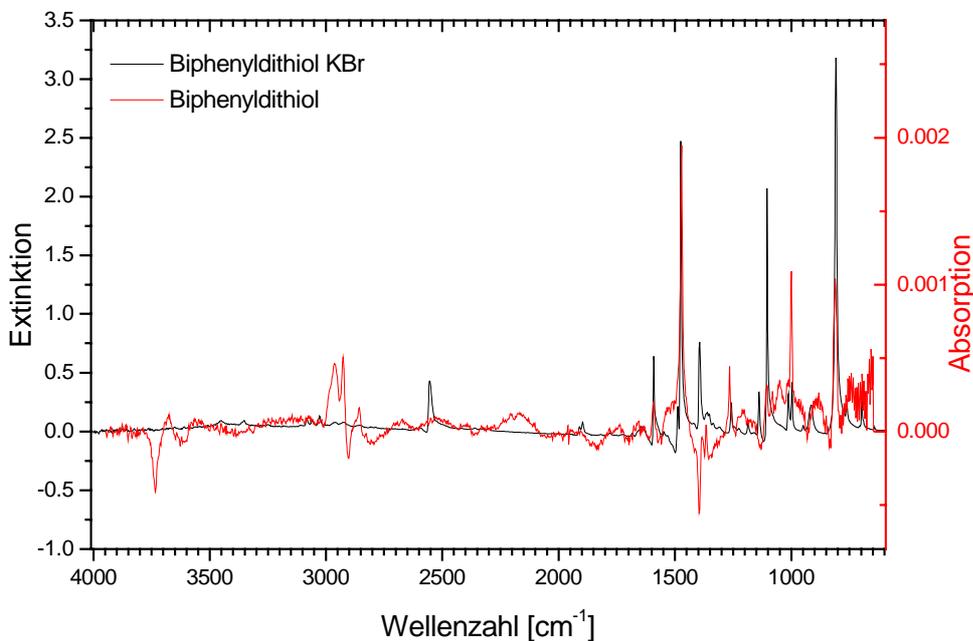


Abbildung 4.17 IR-Spektrum von Biphenyldithiol (BDT). Die schwarze Kurve stellt ein KBr-Spektrum und die graue Messkurve das Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektrum dar.

Es kommt zwar zu einer Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Banden zueinander, aber es bleiben Banden sichtbar, die auf eine ungeordnete Struktur

hindeuten. Allerdings ist keine Gleichverteilung mehr vorhanden. Es liegt eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Oberfläche vor.

In Abbildung 4.17 ist der Vergleich zwischen dem KBr-Pressling von BDT und der selbstorganisierten Schicht aus dem gleichen Molekül gezeigt. Es lassen sich wiederum die einzelnen Banden zuordnen (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8 Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von Biphenyldithiol (BDT)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Schwingung		
3083, 3059, 3028	Ring, ip senkrecht	20, 7b	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2554	SH		$\nu(\text{SH})$
1910	Ober- oder Kombinationsschwingung der Ringe		
1898	Ober- oder Kombinationsschwingung der Ringe		
1592	Ring, ip parallel	8a	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1475	Ring, ip parallel	19a	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1394	Ring, ip senkrecht	19b	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1265	Ring, ip senkrecht	3	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$
1105	Ring, ip senkrecht	15	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$
1013	Ring, ip parallel	18a	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$
999	Ring, ip parallel	18a	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$
915	Ring, out of plane	10b	$\gamma(\text{CH})$
809	1,4-Substitution der Ringe, out of plane		$\delta(\text{CH})$
762	Ring, ip parallel	12	$\gamma(\text{CH})$
698	Ring, out of plane	4	$\gamma(\text{CH})$

Zur genaueren Untersuchung wurde in Abbildung 4.18 der Wellenzahlenbereich von 1600 bis 700cm⁻¹ vergrößert dargestellt. Es ist eine Verschiebung der Banden zwischen dem Spektrum des Presslings und dem Spektrum der selbstorganisierten Schicht zu erkennen. Des weiteren verschieben sich die Intensitäten der Banden untereinander. Dies deutet auf unterschiedliche Strukturen des dünnen Filmes und des Presslings hin.

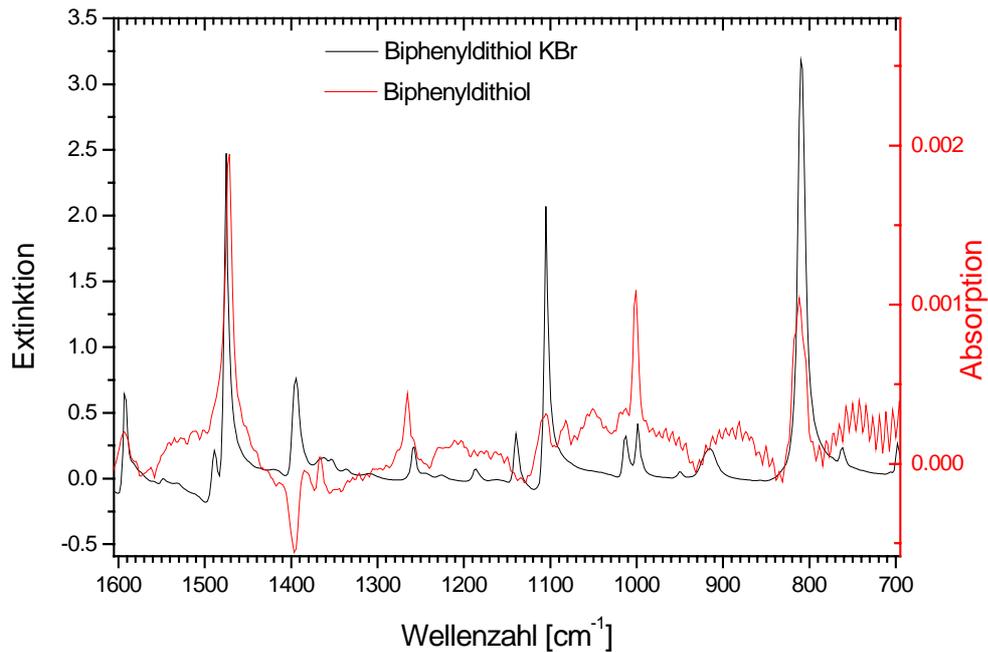


Abbildung 4.18 Detailspektrum von Biphenyldithiol (BDT). Vergleich KBr-Pressling mit selbstorganisierter Schicht

Das Spektrum des selbstorganisierten Films ist mit einem großen Untergrund behaftet, wodurch einzelne Banden nur schwer zu detektieren sind. Im Allgemeinen nimmt die Intensität der Banden, die Schwingungen senkrecht zur Molekülebene (out of plane) und auch derjenigen, die senkrecht der Molekülachse stehen, im Vergleich zu den parallelen Banden ab. Es ist eine Vorzugsorientierung der BDT senkrecht zur Oberfläche zu erkennen. Allerdings ist diese Ordnung nicht vollständig, was daraus ersichtlich wird, dass die Intensitäten der Banden nur geringer werden, sie aber nicht komplett verschwinden.

Die gemessenen und diskutierten Infrarot-Spektren deuten darauf hin, dass keine Ordnung in den selbstorganisierten Schichten vorliegt. Liegen aber die Proben nicht in Form von Monolagen vor, so kann es aber sein, dass bei Multilagen die untersten Schichten geordnet sind und die darüber abgeschiedenen ungeordnet vorliegen. Der umgekehrte Fall kann auch eintreten: die untersten Lagen weisen keine Ordnung auf, die oberen durchaus. Dieses Phänomen tritt z.B. bei Langmuir-Blodgett-Kuhn-Schichten auf [Ulma1991a].

Um weitere Informationen über die Struktur der Schichten zu erhalten, wurden AFM Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4.19 zeigt eine selbstorganisierte Schicht aus BDT auf einem Gold-Glimmer Substrat.

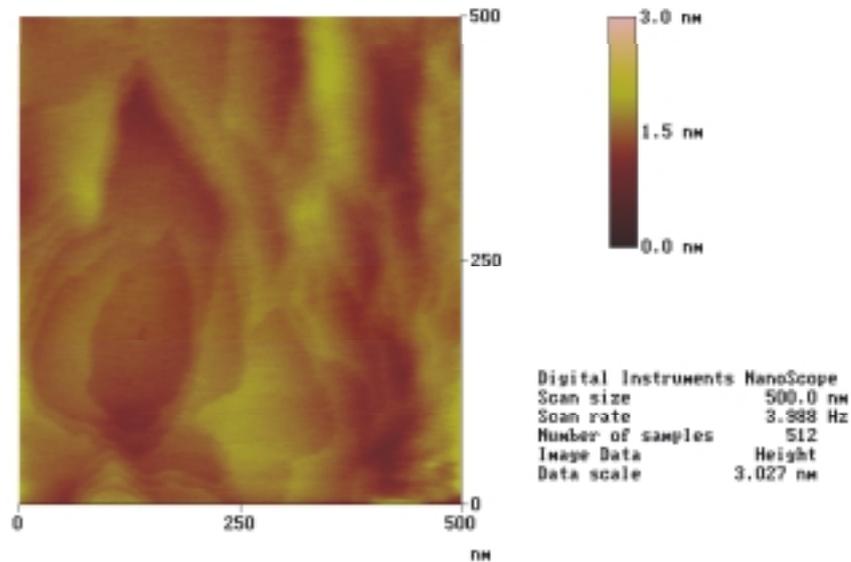


Abbildung 4.19 AFM Aufnahme von Biphenyldithiol (BDT) auf einem Gold-Glimmer Substrat

Das Bild zeigt in der dargestellten Auflösung keine deutliche Struktur einer adsorbierten Schicht. Die Topographie-Elemente, die in Abbildung 4.19 erkennbar sind, sind für atomar glattes Gold typisch [Wohl1999].

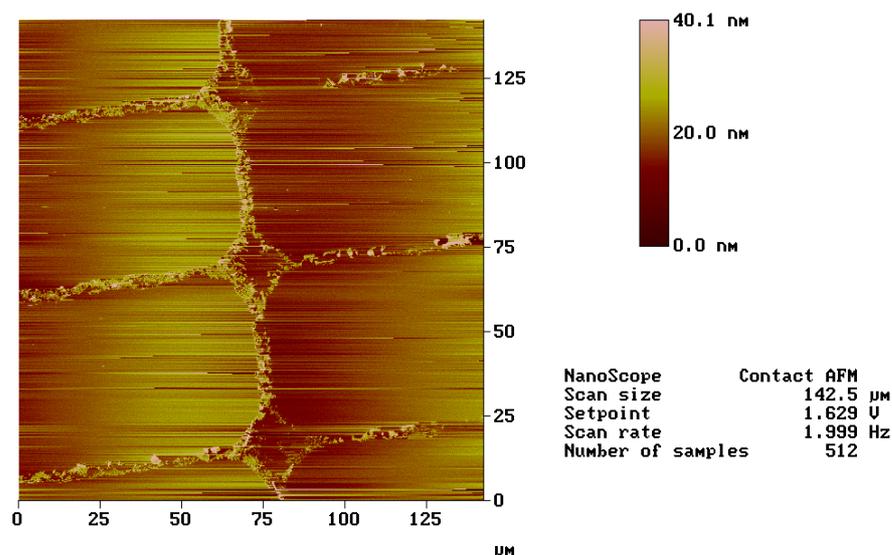


Abbildung 4.20 AFM Aufnahme einer mit Mikrokontaktdruckern hergestellten Struktur aus Biphenylthiol (BT) auf einem Gold-Glimmer Substrat

Die organische Schicht scheint glatt zu sein. Ob eine kristalline Ordnung vorliegt wurde nicht untersucht. Nun wurde versucht, eine lateral strukturierte Schicht von BT auf Gold zu erzeugen. Dafür wurde BT durch Mikrokontaktdrucken auf eine Goldoberfläche aufgebracht. Abbildung 4.20 zeigt die AFM Aufnahme dieser Struktur.

Es sind deutlich die Strukturen des Stempels auf der Oberfläche zu erkennen. Dabei ist selbst in diesem großen Ausschnitt deutlich zu sehen, dass die hellen Stege, d.h. die erhöhte Struktur nicht homogen ist. Besonders deutlich ist das in einer vergrößerten Aufnahme eines der Stege zu sehen (Abbildung 4.21).

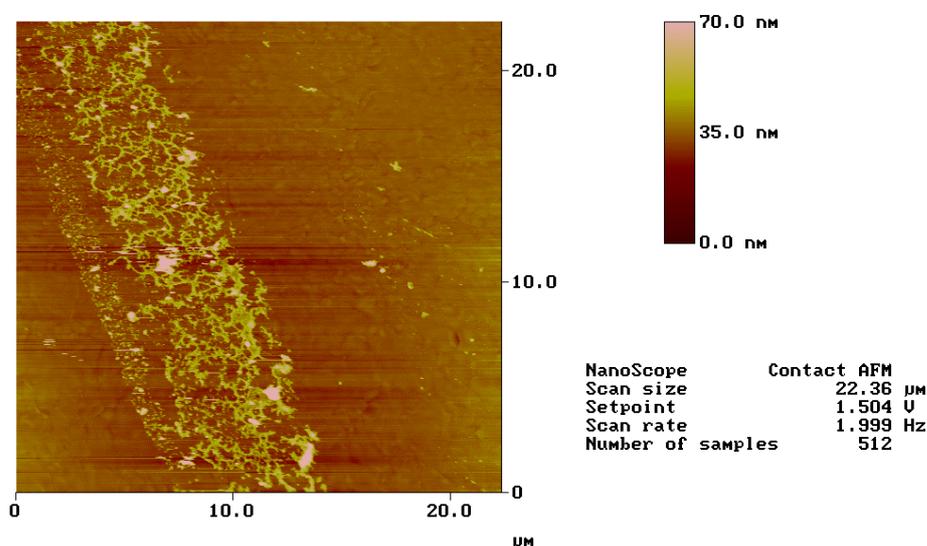


Abbildung 4.21 Ausschnitt der Abbildung 4.20 einer mit Mikrokontaktdrucken hergestellten Struktur aus Biphenylthiol (BT)

Der helle Streifen ist die Struktur, die beim Stempeln auf das Substrat übertragen wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich keine lateral homogene Schicht ausgebildet hat. Es kommt nur zu einer teilweisen Benetzung und Übertragung der Struktur. Dies ist wahrscheinlich auf die Stempeltechnik zurückzuführen, da Abbildung 4.19 dieses Entzernungsmuster nicht aufweist. Die Höhe der Strukturen liegt weit über der Größe einer Monolage. Hier haben sich Multilagen ausgebildet.

Bei der Selbstorganisation aus Lösung ist bekannt, dass Alkanthiole zweidimensionale, kristalline Strukturen bilden (siehe Kap 2.1.1). Für die Selbstorganisation von Biphenylthiolen ergibt sich in der Literatur ein

uneinheitliches Bild (siehe Kapitel 4.2.1). Die hier gezeigten Messungen zur Adsorption von BT und BDT aus Lösung deuten darauf hin, dass es zu einer nur wenig ausgeprägten Struktur kommt. Die Daten aus den massenspektroskopischen Untersuchungen deuten auf Grund der sehr hohen Intensität der Molekülionen im Vergleich zu den Signalen der verwendeten Substrate darauf hin, dass die abgeschiedenen Schichten keine Monolagen sind. Dieser Trend setzt sich auch bei der Auswertung der Daten der FT-IR-Spektroskopie durch. Eine Bestätigung findet die Vermutung durch die Oberflächenplasmonen-Spektroskopie. Mit den angenommenen Brechungsindizes sind die Schichtdicken größer als die theoretisch erwarteten. Es bilden sich Multischichten aus. Die Versuche zur Mikrostrukturierung von Oberflächen durch Mikrokontaktdruckern mit Biphenylthiol fallen schlechter aus, als ähnliche Versuche mit Alkanthiolen [Böhm1999; Wohl1999].

Ein Grund für die nicht zufriedenstellende Qualität der adsorbierten Schichten könnte das verwendete Lösungsmittel (Ethanol) darstellen. Neuere Untersuchungen zeigen, dass Filme, die aus Dichlormethan hergestellt wurden dünnere Schichten mit höherer Ordnung ergeben [Weck].

4.2.3 Gemischte selbstorganisierte Schichten

Nachdem bis jetzt nur die reinen Schichten der verwendeten Moleküle untersucht wurden, werden nun die gemischten Schichten hergestellt und genauer analysiert. Mit Hilfe von binären Mischungen aus zwei Thiolen mit verschiedenen Kopfgruppen soll die Anzahl der funktionellen und reaktiven Gruppen auf der Oberfläche kontrolliert werden. Das Ziel ist es, wenige, isoliert auf der Oberfläche vorliegende Funktionalitäten zu erzeugen. Auf diesen Funktionalitäten könnten z.B. einzelne Goldcluster abgeschieden werden.

Die reinen Substanzen zeigen deutlich unterschiedliche SD-Massenspektren mit eindeutig zuzuordnenden Molekülionenpeaks. Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch Mischungen der beiden Moleküle in Lösung bei einer Selbstorganisation auf der Oberfläche zu deutlich verschiedenen SD-Massenspektren führen sollten. Dazu wurden verschiedene Mischungsverhältnisse von BT und BDT jeweils mit einer Gesamtkonzentration

von 1mM in ethanolischer Lösung hergestellt. Die Immersionszeit betrug, wie bei den Reinsubstanzen, 12h. Abbildung 4.22 zeigt das Massenspektrum von jeweils den Reinsubstanzen (oberes und unteres Spektrum) und dem Mischungsverhältnis von 9zu1 in Lösung auf Silber. Es sind wiederum in den Spektren der reinen Substanzen die jeweiligen Molekülionenpeaks zu sehen. Bei einer Mischung treten nun beide Molekülionensignale in einem Spektrum auf. Die relativen Intensitäten der Molekülionenpeaks ändern sich mit der Variation des Molenbruches in Lösung. Je mehr der einen Substanz in Lösung vorliegt, um so höher wird die relative Intensität des Molekülpeaks und umgekehrt.

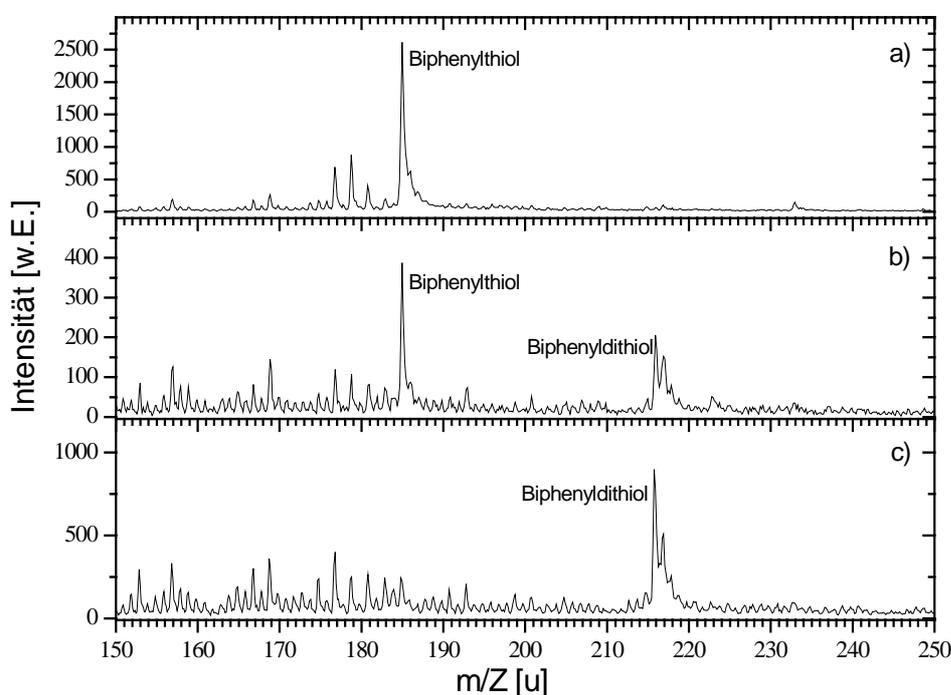


Abbildung 4.22 SD-Massenspektrum von reinen und gemischten selbstorganisierten Schichten aus Biphenyldithiol (BDT) und Biphenylthiol (BT) auf Silber. a) reines (BT), b) Mischung 9:1 c) reines (BDT)

Wenn reine und gemischten Schichten eines binären Systems untersucht werden, kann die semiquantitative Analyse der SD-Massenspektren angewendet werden [Käsh1999; Weis1998] (siehe Kap. 3.1.6). Abbildung 4.23 zeigt den Molenbruch von BDT in Lösung gegen den Molenbruch auf der Oberfläche. Ein Molenbruch $\chi_{\text{BDT}}^{\text{Lösung}}$ von null bedeutet eine reine Lösung von BT, was zu einem Molenbruch von BT von eins auf der Oberfläche der Probe führen muss. Bei einem Molenbruch $\chi_{\text{BDT}}^{\text{Lösung}}$ von eins liegt eine reine Lösung aus BDT vor, was sich als

Molenbruch von eins für das BDT auf der Oberfläche widerspiegelt. Schon bei kleinen Mengen von BDT in Lösung liegt die Spezies zu einem wesentlichen Anteil in der selbstorganisierten Schicht vor. Es kommt zu einem sehr schnellen Anstieg der Menge des BDT in der Schicht. Der Punkt bei dem die Oberfläche zur Hälfte mit BT und zur anderen Hälfte mit BDT belegt ist, liegt schon bei einem Anteil von 0,05 von BDT in Lösung. Dies ist auf den ersten Blick sehr überraschend. Bei der Selbstorganisation aus einer binären Lösung spielen verschiedene Parameter eine wichtige Rolle. Den wohl bedeutendsten Einfluss auf die Adsorption hat das Vorhandensein von zwei Bindungsstellen pro Molekül im Falle des Dithiols. Eine Bindung mit dem Substrat ist schon dann möglich, wenn das Molekül mit einem der beiden Ende die Oberfläche berührt.

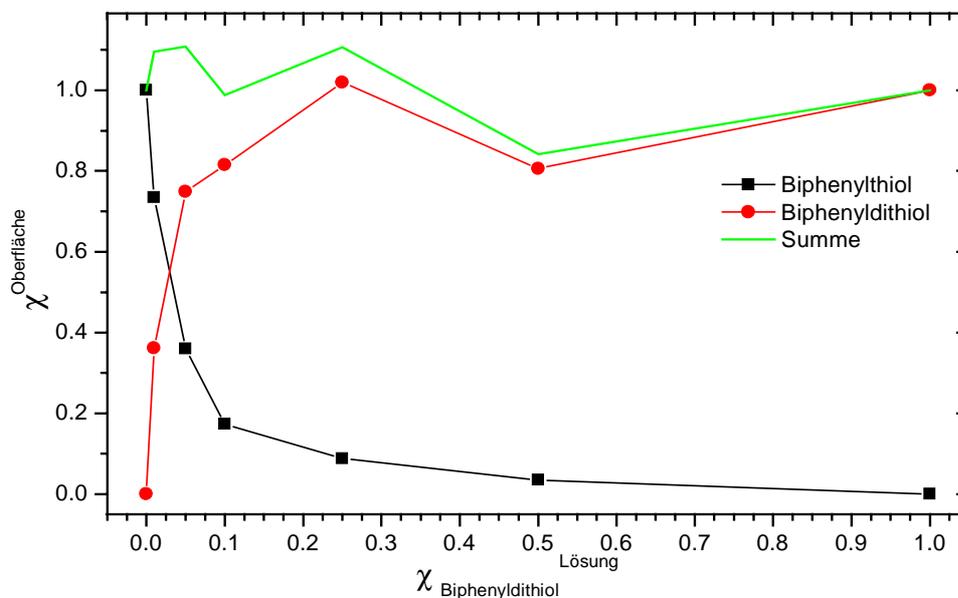


Abbildung 4.23 Molenbruch $\chi^{\text{Oberfläche}}$ von Biphenylthiol und Biphenyldithiol auf Silber gegen den Molenbruch $\chi_{\text{BDT}}^{\text{Lösung}}$ von BT in Lösung (Die hellgraue Kurve ist die Summe.)

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit für das BDT ist mindestens doppelt so groß. Wie in der Übersicht der Literatur (Kap. 4.2.1) beschrieben wurde, spielt weiterhin die Polarität des Moleküls und des verwendeten Lösungsmittel eine entscheidende Rolle bei dem Vorgang der Adsorption auf die Oberfläche. Besitzt das Molekül einen permanenten Dipol, was für das BT der Fall ist, so wird es in einem polaren Lösungsmittel stabilisiert und besitzt somit eine langsamere Kinetik. Dieser Einfluss wird hier sichtbar. Das Molekül mit dem permanenten

Dipolmoment scheidet sich langsamer ab, da es in Lösung stabilisiert wird. Das Dithiolmolekül wird bevorzugt abgeschieden.

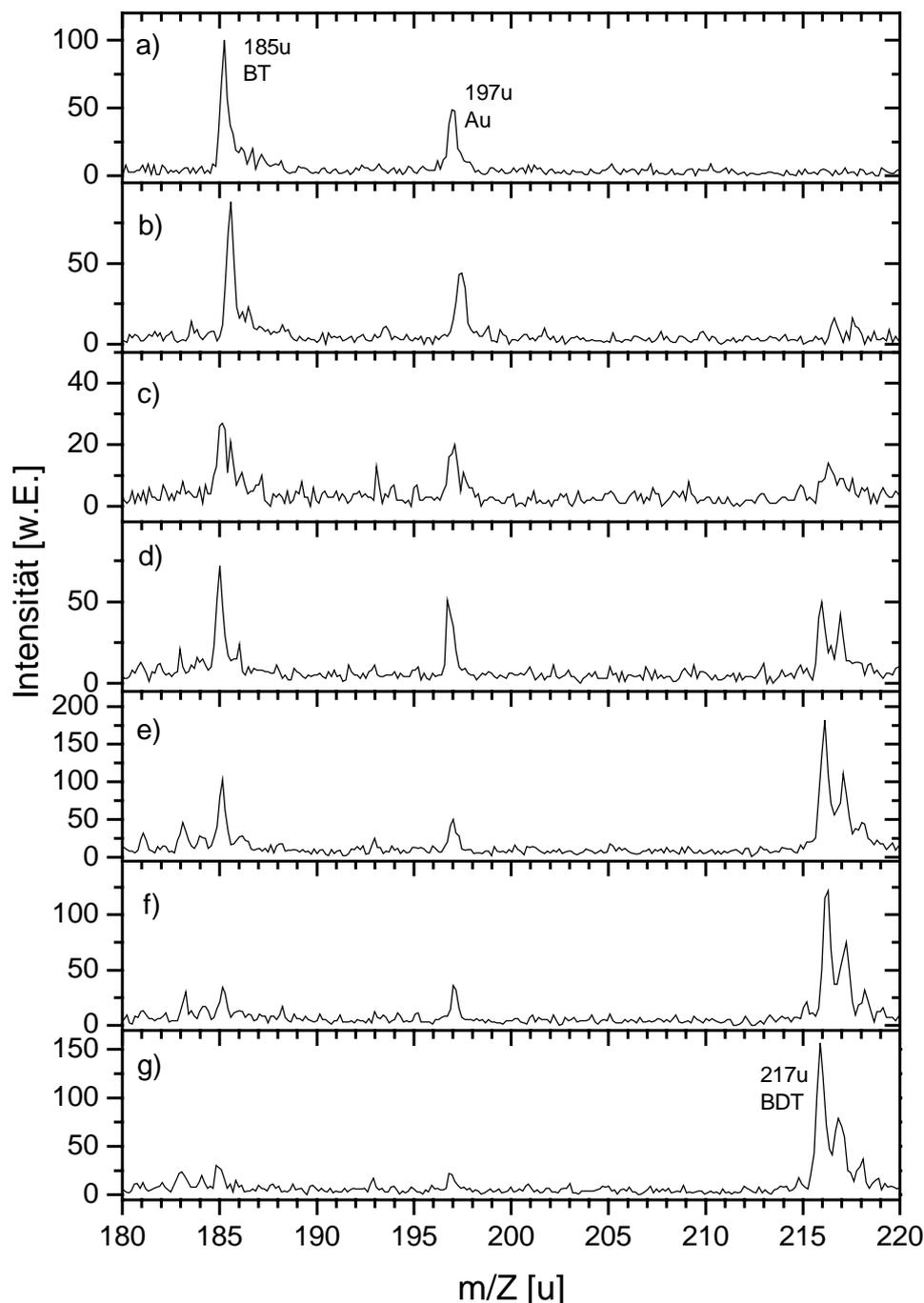


Abbildung 4.24 SD- Massenspektrum von reinen und gemischten selbstorganisierten Schichten aus Biphenyldithiol (BDT) und Biphenylthiol (BT) auf Gold. a) reines BT, b) Mischung 99:1 c) 95:1, d) 9:1, e) 75:25, f) 1:1, g) reines BDT

Der Einfluss des Substrates auf die Assemblierung einer binären Mischung wird durch ein vergleichendes Experiment auf Gold überprüft. In Abbildung 4.24 sind die SD-Massenspektren von verschiedenen Mischungsverhältnissen von BT und

BDT in Lösung dargestellt. Sie zeigen zusätzlich die Spektren der Reinsubstanzen. Dargestellt ist der interessante Massenbereich von 180u bis 220u.

Im obersten Spektrum ist deutlich der Molekülionenpeak des BT zu sehen. Des Weiteren ist das Gold Signal zu erkennen, welches vom Substrat herrührt. Bei zunehmender Erhöhung des BDT Anteils in der Lösung, tritt der kontinuierlich anwachsende Molekülpeak des BDT bei der Masse $m/Z=217u$ auf. Im Vergleich zum Goldpeak nimmt die Intensität des BT ab und die Intensität des BDT nimmt zu. Die Intensität des Goldsignals wird mit steigender BDT-Konzentration geringer. Die abgeschiedenen Schichten werden sukzessive dichter oder weisen eine andere Ordnung auf als die reine BT-Schicht. Werden nun die Peakintensitäten integriert und in normierte Intensitäten umgerechnet, so kann unter der Annahme, dass die Oberflächenbelegung der reinen Filme eins ist und die Desorptionswahrscheinlichkeit für die vorliegenden Spezies gleich sind, die Molenbrüche auf der Oberfläche errechnet werden.

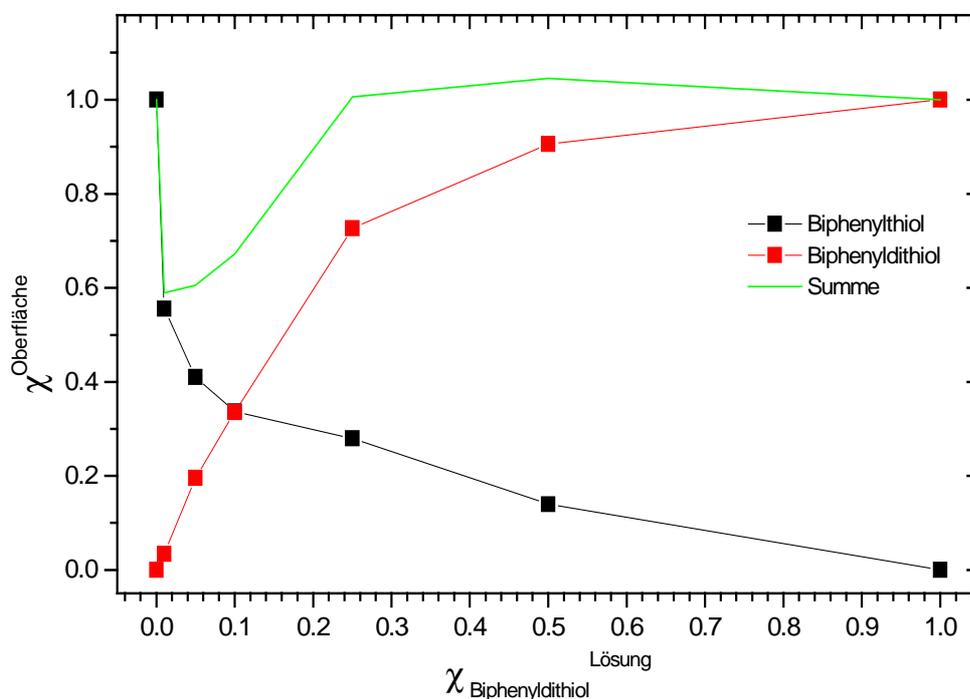


Abbildung 4.25 Molenbruch $\chi_{\text{Oberfläche}}$ von Biphenylthiol und Biphenyldithiol auf Gold gegen den Molenbruch $\chi_{\text{BDT}}^{\text{Lösung}}$ von BDT in Lösung (Die hell graue Kurve ist die Summe)

Abbildung 4.25 stellt die Molenbrüche auf der Oberfläche gegen den Molenbruch von BDT in Lösung dar. Schon bei geringen Anteilen von Dithiol in Lösung, liegt

es zu einen wesentlichen Anteil im abgeschiedenen Film vor. Es ist ein monotonen Anwachsen des Dithiols und ein monotonen Abnehmen des Thiols festzustellen. Die Summe der Oberflächenmolenbrüche ist bei geringen Anteilen von BDT deutlich unterhalb von eins. Ob der Abfall des Thiolsignals zu stark oder aber der Anstieg des Dithiols zu langsam ist, ist nicht klar. Der reine Film des BDT ist wahrscheinlich dichter gepackt als die Mischfilme und schirmt das Goldsubstrat besser ab, was durch das abnehmende Signal des Goldes zu sehen ist. Wäre das BDT im reinen Film mit mehr Molekülen pro Flächeneinheit auf der Oberfläche präsent als Moleküle in den Filmen der Mischungen vorliegen, so ist bei der Messung die Wahrscheinlichkeit erhöht, eines dieser Moleküle zu desorbieren. Damit sind die Annahmen, die zur Auswertung für die Molenbrüche nötig sind, nicht mehr streng erfüllt und es kommt zu Abweichungen.

Wenn angenommen wird, dass die Filme unterschiedliche Struktur haben, kann dies zu dem selben Ergebnis führen. Liegt eine Molekülspezies flach auf der Oberfläche, so ist die Anzahl der Moleküle pro Fläche kleiner, was dann bei den Messungen, die sensitiv auf die Menge, der auf der Oberfläche vorliegenden Moleküle oder funktionellen Gruppen ist, zu Fehlern führt. Die Annahmen, dass beide Moleküle gleich viel Platz einnehmen und genauso wahrscheinlich desorbiert werden, kann falsch sein. Liegt ein Phasenseparation der beiden Moleküle auf der Oberfläche vor, so haben sie unterschiedliche chemische Nachbarschaft, was zu einem unterschiedliche Verhalten bei Beschuss mit Molekülen führt und in ein geändertes Desorptionsverhalten zur Folge hat. Es ist mit den hier gezeigten Messungen nicht endgültig möglich, zu klären, woher die Verschiebung zu so geringen Mengen BDT in Lösung kommt.

4.2.4 Abscheidung von Gold auf binären Mischungen durch CVD

In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass mit einem organischen Gold-Precursor eine Abscheidung von Gold auf Thiolgruppen möglich ist. Dieses Wissen sollte jetzt zur Abscheidung von Gold auf den gemischten Filmen benutzt werden. Bei dem dabei verwendeten Precursor handelt es sich um das Trimethylphosphingold(I)methyl (Abbildung 4.26) [Komi1977; Pudd1987]:

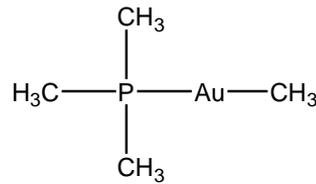


Abbildung 4.26 Der Goldprecursor Trimethylphosphingold(I)methyl

Dieses Molekül besitzt bei 70°C und einem Druck von $2,5 \times 10^{-3}$ mbar einen Dampfdruck von einigen mbar [Davi1994]. Wird dem Precursor eine reaktive Gruppe angeboten, so reagiert der, unter den oben beschriebenen Bedingungen, gasförmige Precursor mit diesen Gruppen. Thiole stellen solch eine reaktive Gruppe für den Precursor dar. Durch die Reaktion bilden sich Nukleationskeime, an denen weiterer Precursor zerfällt [Holl1994; Pudd1994]. Im Gegensatz zu den Thiolen sind Methylgruppen oder aber auch Wasserstoffgruppen für den Precursor keine reaktiven Gruppen. Sie sind eine „non-growth“-Oberfläche für den Gold Precursor. Somit kann durch Variation der Kopfgruppe gesteuert werden, ob eine Abscheidung stattfindet oder nicht [Holl1994; Pudd1994].

Diese Eigenschaft sollte im nächsten Schritt bei der Untersuchung gemischter Schichten ausgenutzt werden. Es sollte überprüft werden, ob über das Verhältnis der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche die abgeschiedene Menge von Gold und die Anzahl der Cluster kontrolliert werden kann. Dazu wurden verschiedene binäre Mischungen aus BT und BDT hergestellt und anschließend zu Filmen auf Silbersubstraten selbstorganisiert. Die so erzeugten Schichten wurden in statischen Vakuum bei einem Anfangsdruck von 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 70°C für 30min dem Goldprecursor ausgesetzt. Die gezielte Goldabscheidung wurde mit dem SD-Massenspektrometer untersucht. Es ist ersichtlich, dass auf der reinen BT-Schicht kein Gold abgeschieden wird (Abbildung 4.27). Dies entspricht der Erwartung, da die Abscheidung mit dem Precursor selektiv ist und nur Thiolgruppen als Wachstumsfläche dienen [Käsh1999; Wint2000; Wohl1999].

Allerdings wird die Schicht entweder bei der Abscheidung oder aber schon vorher in einen teilweise oxidierten Zustand überführt. Das Molekülion liegt aber auch weiterhin auf der Oberfläche vor.

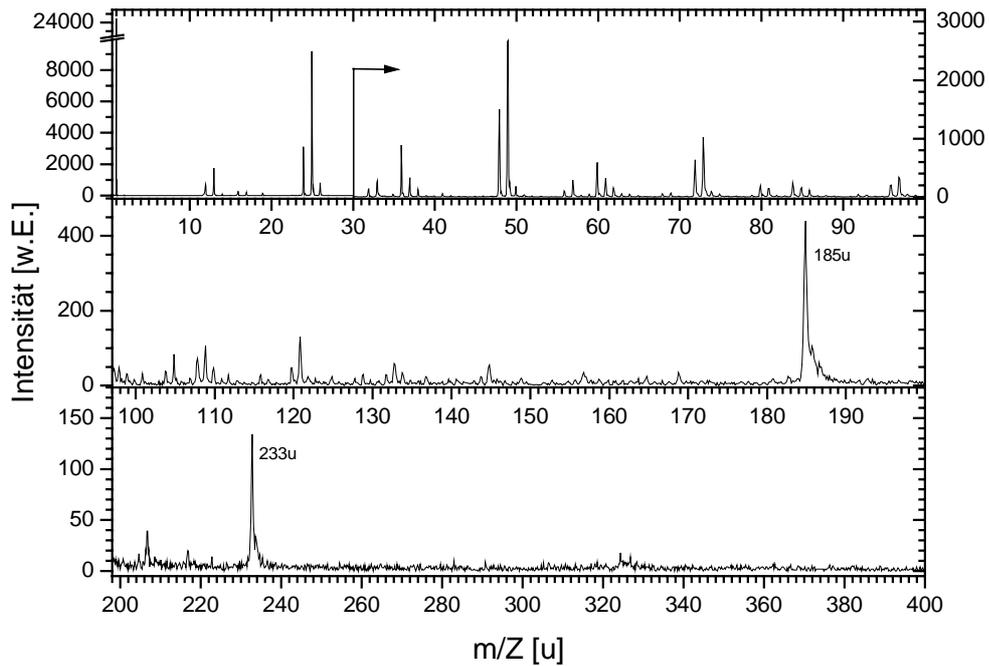


Abbildung 4.27 *SD-Massenspektrum von einer selbstorganisierten Schicht aus BT auf Silber und Abscheidung von Gold durch CVD bei 30min Reaktionszeit im statischen Vakuum*

Bei einer BDT Schicht zeigt das SD-Massenspektrum das größte relative Goldsignal (Abbildung 4.28). Auch hier erfolgt wiederum eine teilweise Oxidation der organischen Schicht.

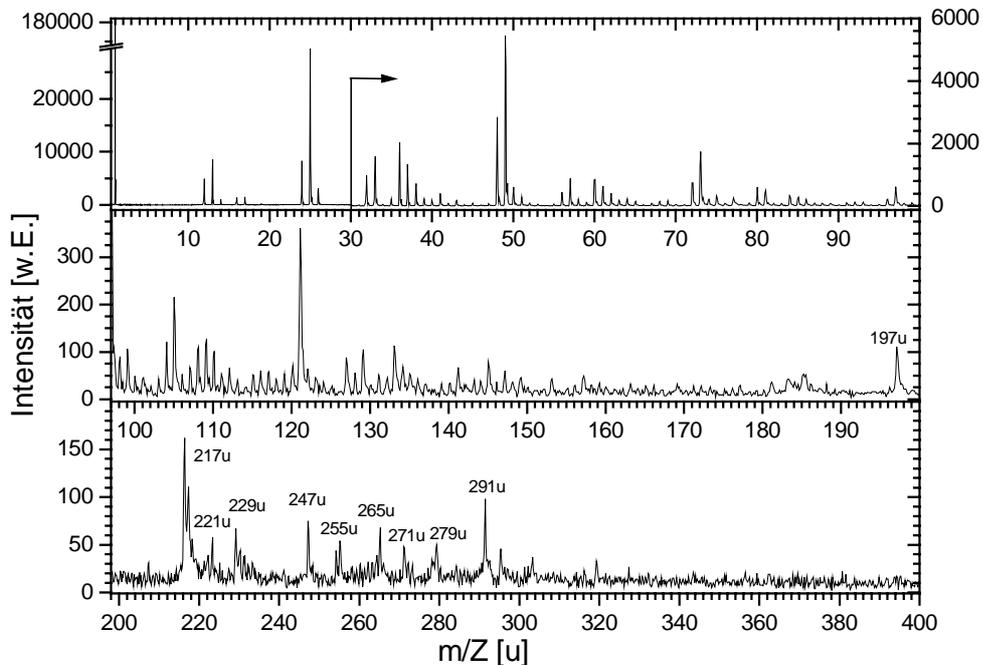


Abbildung 4.28 *SD-Massenspektrum einer selbstorganisierten Schicht aus BDT auf Silber und Abscheidung von Gold durch CVD bei 30min Reaktionszeit im statischen Vakuum*

Ein weiterer wichtiger Punkt bei diesem Spektrum ist das Signal bei der Masse $m/Z=229u$. Er lässt sich durch ein Gold-Schwefel Cluster erklären. Das Gold liegt nicht nur auf der Oberfläche vor, sondern ist auch kovalent an die freien Thiolgruppen des BDT gebunden.

Werden verschieden gemischte Schichten hergestellt und alle unter den gleichen Bedingungen dem Gold Precursor ausgesetzt, so ergibt sich ein stetige Zunahme der abgeschiedenen Goldmenge. Mit Hilfe der semiquantitativen Auswertung (siehe Kap. 3.1.6) kann die normierte Goldmenge auf der Oberfläche gegen den Molenbruch von BDT in Lösung aufgetragen werden. Dazu wird angenommen, dass auf der reinen Schicht aus BT, dies entspricht dem Molenbruch $\chi_{\text{BDT}^{\text{Lösung}}}$ von null, kein Gold abgeschieden wird. Die normierte Goldmenge wird als null festgelegt. Für den Molenbruch $\chi_{\text{BDT}^{\text{Lösung}}}$ von eins wird eine maximal abgeschiedene Goldmenge vorausgesetzt. Dieser Wert wird auf eins normiert. Abbildung 4.29 zeigt die normierte Goldmenge gegen dem Molenbruch $\chi_{\text{BDT}^{\text{Lösung}}}$.

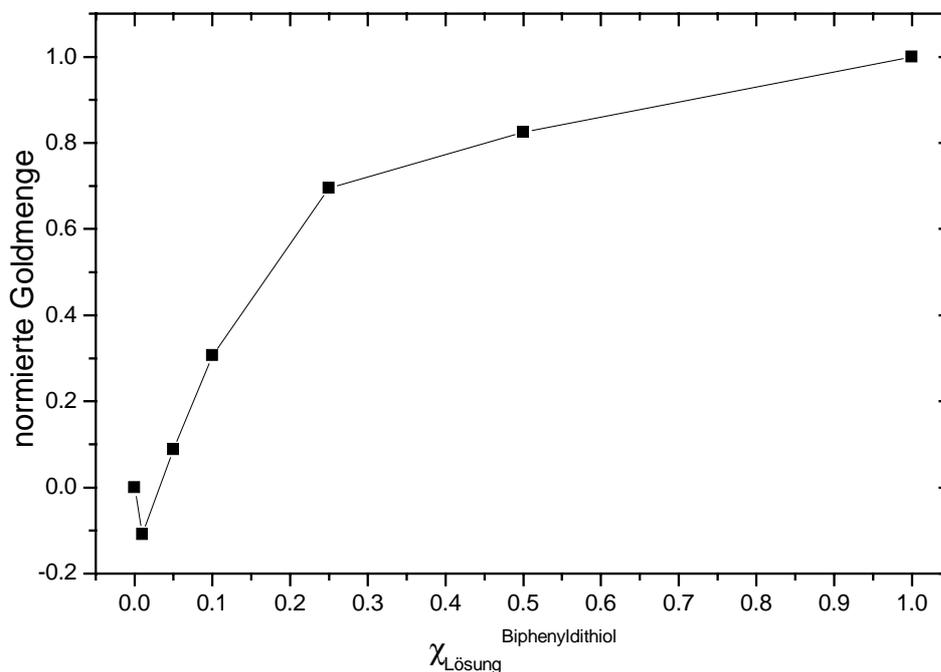


Abbildung 4.29 Normierte Goldmenge auf gemischten Monolagen aus Biphenylthiol (BT) und Biphenyldithiol (BDT) auf Silber. Die Abscheidung erfolgte aus dem statischen Vakuum für 30min.

Die Kurve zeigt einen nahezu monotonen Anstieg. Der Messpunkt beim Molenbruch $\chi_{\text{BDT}^{\text{Lösung}}}$ von 0,01 kann darauf zurückgeführt werden, dass die

Nachweisgrenze des SD-Massenspektrometers hierbei erreicht wird. Das Signal des Goldions liegt in der selben Größenordnung wie das auftretende Rauschen und der Untergrund. Bei der Berechnung der normierten Goldmengen wird ein für alle Spektren konstanter Untergrund angenommen, der aus dem SD-Massenspektrum der reinen BT-Schicht ermittelt wurde. Der Untergrund wird bei allen normierten Peakintegralen abgezogen. Ist der Untergrund größer als bei den restlichen Spektren, führt dies zu einer Verschiebung der Werte der normierte Goldmenge. Diese kann somit auch kleiner als null werden. Auf Grund der Annahmen, die für diese Auswertung nötig sind und die Ungenauigkeiten bei der Berücksichtigung des Untergrundes und der Integration der Peaks liegt der Fehler für den Molenbruch oder die normierte Goldmenge bei $\pm 0,1$. Der Messwert liegt also als im Rahmen des Fehlers.

Zur Verifizierung der Abscheidung wurden AFM Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4.30 zeigt die Aufnahme einer reinen BDT-Schicht nach der Abscheidung von Gold im statischen Vakuum bei einer Dauer von einer Stunde und der Temperatur von 70°C.

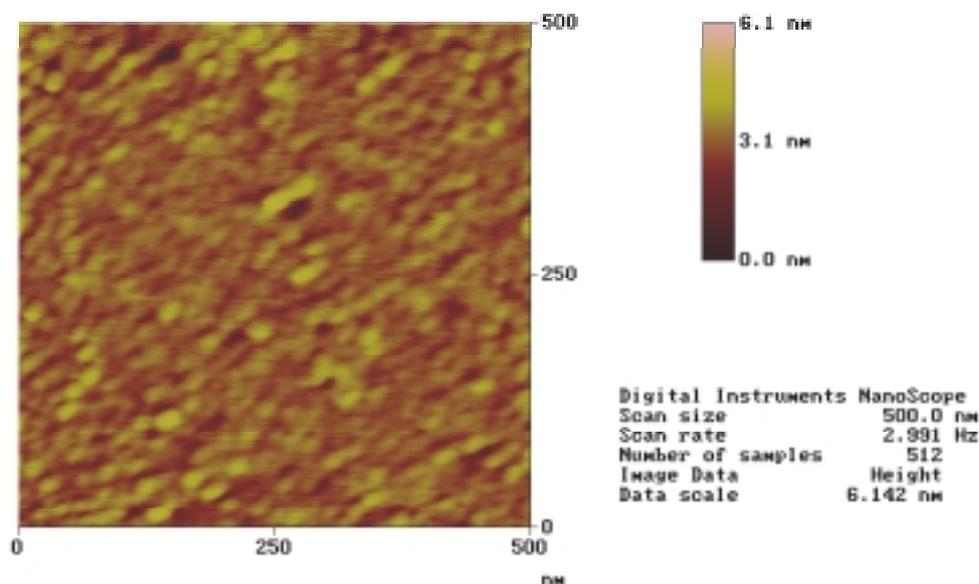


Abbildung 4.30 AFM Aufnahme Schicht aus Biphenyldithiol nach der Abscheidung von Gold durch CVD bei 60min Reaktionszeit im statischen Vakuum.

Auf der Aufnahme ist zu erkennen, dass eine nahezu homogene Schicht abgeschieden wurde. Es ist eine unebene Oberfläche mit 6nm hohen Strukturen

zu erkennen. Es liegt eine große Anzahl an Clustern vor, die zusammen gewachsen sind. Es wurde eine geschlossene Schicht aus Gold abgeschieden. Als Vergleich dazu wurde eine binäre Mischung mit dem Mischungsverhältnis von 95 zu 5 BT zu BDT hergestellt. Die anschließende Gold Abscheidung fand unter den selben Bedingungen wie bei der reinen Schicht des BDT statt. Abbildung 4.31 zeigt das gemessene AFM Bild.

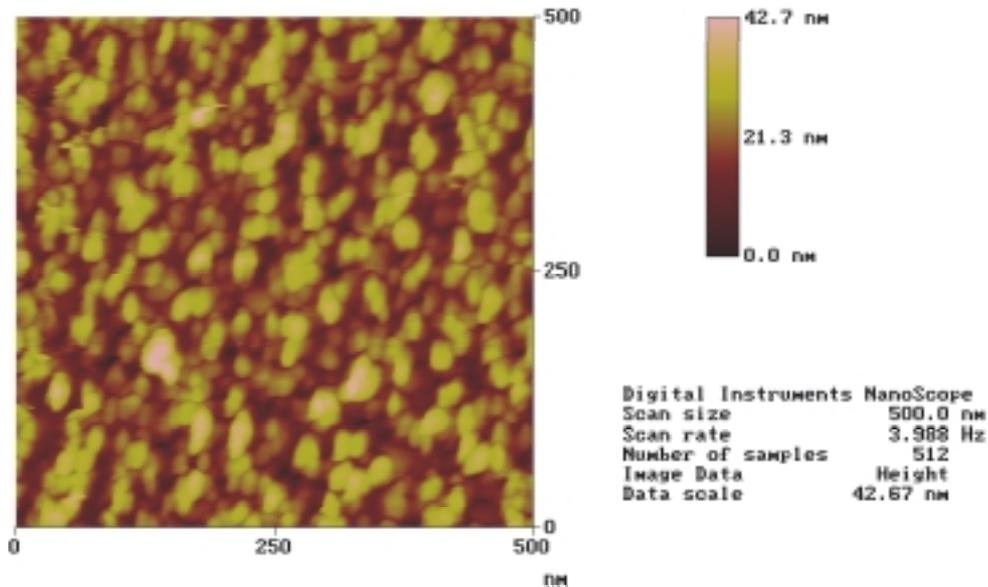


Abbildung 4.31 AFM Aufnahme einer gemischten Schicht aus Biphenyldithiol und Biphenylthiol (Verhältnis 5 zu 95 in Lösung) nach der Abscheidung von Gold durch CVD bei 60min Reaktionszeit im statischen Vakuum.

Hier sind einzelne große Cluster zu sehen. Die Höhe der Strukturen beträgt bis zu 45nm. Die Anzahl der Cluster ist aber geringer als bei der Abscheidung auf einer reinen BDT-Schicht. Die gesamte Menge es abgeschiedenen Goldes ist geringer. Aus vorhergehenden Arbeiten ist bekannt, dass die Wachstumskinetik des Goldes aus zwei überlagernden Schritten besteht [Käsh1999; Wint2000; Wohl1999]. Einmal dem Wachstum des Goldes auf den Thiolgruppen und dann das Wachstum des Goldes auf schon vorher abgeschiedenen Goldatomen. Welcher dieser Schritte allerdings dominiert ist nicht klar. Die hier gezeigten AFM Bilder sind allerdings ein Indiz dafür, dass das Gold-Thiol-Wachstum zwar favorisiert wird, aber kinetisch langsamer ist. Deshalb ist auf der reinen BDT-Schicht die Ausbildung einer geschlossenen Schicht erfolgt. Wie dick diese Schicht ist, wurde bei der AFM Probe nicht ermittelt. Auf der Mischung sind die

Thiolgruppen auf der Oberfläche mit Gold belegt und es findet eine Abscheidung der weiteren Goldatome auf der bereits gebildeten Clustern statt.

Sowohl die Messungen mit dem SD-Massenspektrometer und als auch die AFM Aufnahmen zeigen, dass es möglich ist, die Anzahl der abgeschiedenen Goldcluster auf der Oberfläche zu kontrollieren. Durch die Variation des Molenbruches der Moleküle in Lösung kann die Anzahl der Funktionalitäten gesteuert werden. Wie Abbildung 4.29 zeigt ist die Menge des abgeschiedenen Goldes sehr stark von dem Verhältnis der Moleküle in Lösung abhängig. Ein Vergleich mit den Molenbrüchen auf der Oberfläche bei der Untersuchung der gemischten Schichten (siehe Abbildung 4.25) zeigt, dass die Zunahme des Goldes sehr ähnlich der Zunahme der Thiolgruppen auf der Oberfläche entspricht.

4.3 Untersuchung gemischter Schichten aus Thiophenolen

Nachdem im ersten Abschnitt dieses Kapitels Biphenylthiole zur Untersuchung des Adsorptionsverhalten benutzt wurden, soll hier ein einfacheres System bestehend aus nur einem Phenylring betrachtet werden. Eine weitere Beding war, dass die Moleküle nur eine Gruppe tragen, die eine sehr starke Affinität zu dem Edelmetallsubstrat besitzt. Dabei sollten sie allerdings alle die gleiche Größe besitzen und im Massenspektrum jedoch eindeutig zuzuordnende Signale erzeugen.

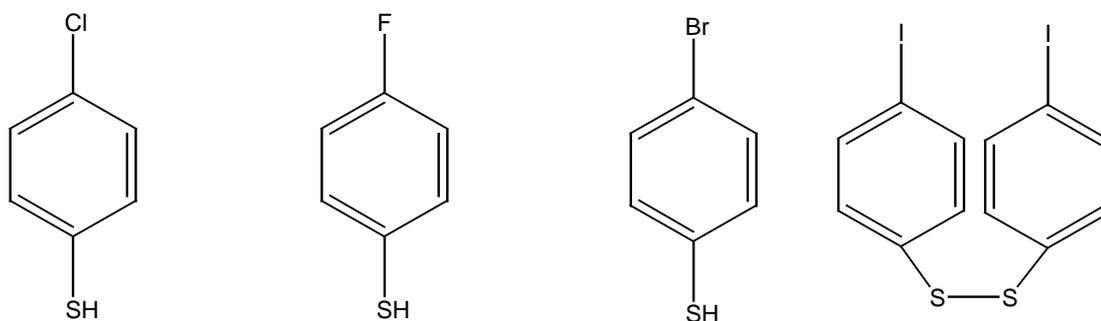


Abbildung 4.32 4-Chlorthiophenol, 4-Fluorthiophenol, 4-Bromthiophenol, Bis-4-jodophenyl-disulfid

Eine einfache, auf Grund ihrer Elektronegativität nachzuweisende Gruppe von Elementen sind die Halogene. Daher wurden für die folgenden Untersuchungen

Thiophenole benutzt, die in Parastellung durch ein Halogenatom substituiert waren. Die verwendeten Substanzen sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

Die Moleküle wurden in Ethanol mit einer Konzentration von 1mM gelöst. Anschließend wurden die Moleküle durch Selbstorganisation auf Goldoberflächen aufgebracht. Die Immersionszeit betrug für alle hier verwendeten Proben 12h.

In einem ersten Untersuchungsschritt wurden die Kontaktwinkel gegen Wasser von Schichten der reinen Substanzen und von Mischungen, deren Verhältnis in der Lösung zur Selbstorganisation eins zu eins betrug, untersucht. Abbildung 4.33 zeigt das Ergebnis dieser Messungen.

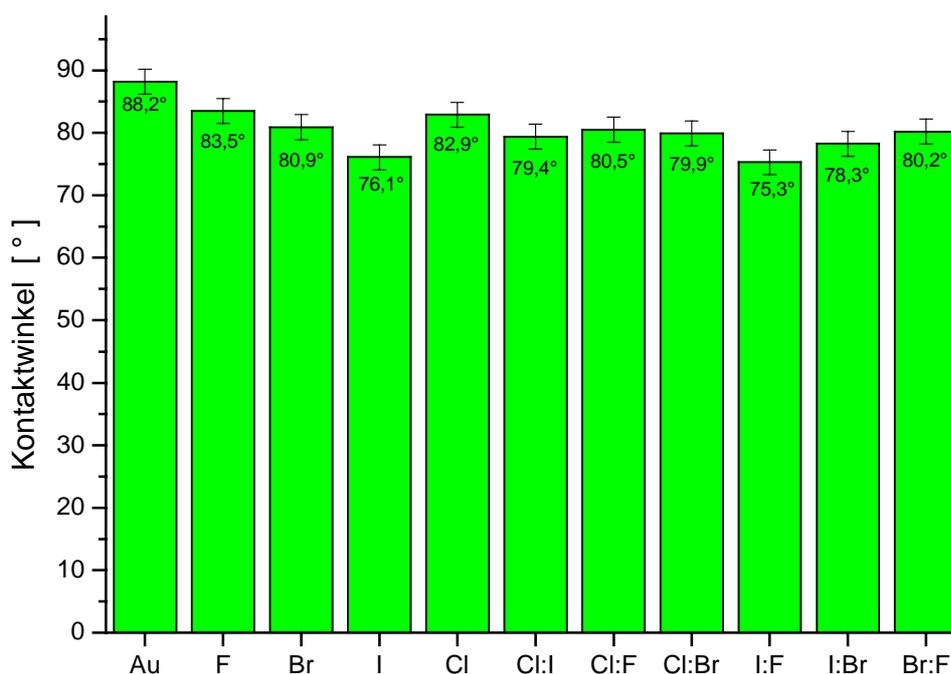


Abbildung 4.33 Kontaktwinkel der Schichten gegen Wasser hergestellt aus verschiedenen Phenylthiolen und Mischungen im Verhältnis eins zu eins in Lösung

Die Kontaktwinkel der Schichten aus den reinen Substanzen variieren trotz der unterschiedlichen Kopfgruppen nur zwischen 76° und 84°. Es sind keine Literaturwerte für selbstorganisierte Schichten aus diesen Molekülen bekannt. Für eine Monolage aus einem mit CF₃ substituierten Biphenylthiol wird ein Kontaktwinkel von 85° angegeben [Kang1999a]. Werden Mischungen dieser Moleküle in Lösung hergestellt und die sich daraus abscheidenden Filme untersucht, liegen deren Kontaktwinkel im Bereich von 80°. Eine systematische Variationen der Kontaktwinkel ist weder bei den Reinsubstanzen noch bei den

Mischungen der verschiedenen para-substituierten Thiophenolen zu erkennen. Die Messungen sind mit einem Fehler von $\pm 2^\circ$ behaftet und ergeben sich durch die Ungenauigkeit beim Einstellen und Ablesen des Winkels im Kontaktwinkelmikroskop. Auf Grund der geringen Unterschiede und der Größe des Fehlers wurde auf eine systematische Untersuchung der Kontaktwinkel für verschiedene Mischungsverhältnisse verzichtet.

Um Aussagen über die Oberflächenmischungsverhältnisse zu gewinnen, wurden die organisierten Schichten mit dem SD-Massenspektrometer untersucht. Den Ausgangspunkt stellten dabei die Schichten aus den reinen Molekülen dar.

4.3.1 4-Fluorthiophenol

Abbildung 4.34 zeigt ein SD-Massenspektrum für 4-Fluorthiophenol.

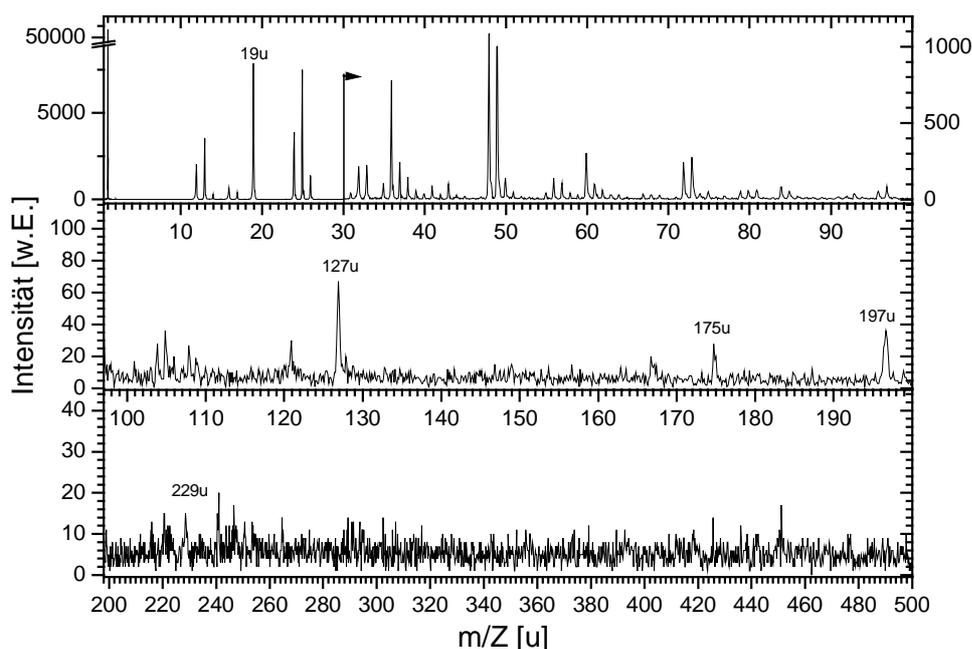


Abbildung 4.34 SD-Massenspektrum von 4-Fluorthiophenol auf Gold

Im Spektrum ist deutlich das Fluorsignal zu erkennen ($m/Z=19$ u). Des weiteren tritt ein Peak bei $m/Z=127$ u auf, der durch das Molekülion erklärt werden kann. Das Signal des Goldsubstrates ist auch nach der Selbstorganisation noch sichtbar. Alle Signale sind in Tabelle 4.9 den Molekülionenfragmenten zugeordnet.

Tabelle 4.9 Zuordnung der Massensignale des 4-Fluorthiolspektrums auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
19	F
127	(M-H)
175	F(C ₆ H ₄)SO ₃
197	Au
229	AuS

Es kann festgestellt werden, dass eine Abscheidung des 4-Fluorthiophenols auf dem Substrat stattgefunden hat. Neben dem Molekülion der reinen Substanz liegt das Molekül auch noch als Sulfonsäure vor. Ob die Moleküle senkrecht auf der Oberfläche stehen, oder aber mit dem Ringsystem flach liegen, ist nicht erkennbar. Das Signal bei der Masse $m/Z=229u$ deutet darauf hin, dass zwischen dem Gold und dem Schwefel eine kovalente Bindung vorliegt. Es ist keine Wechselwirkung zwischen der Fluorkopfgruppe und den Atomen des Goldsubstrates zu erkennen.

Zur Strukturuntersuchung der selbstorganisierten Schichten wurde die Infrarot-Spektroskopie (RAIS) unter streifendem Einfall herangezogen. Abbildung 4.35 zeigt die Messung von 4-Fluorthiophenol auf Gold.

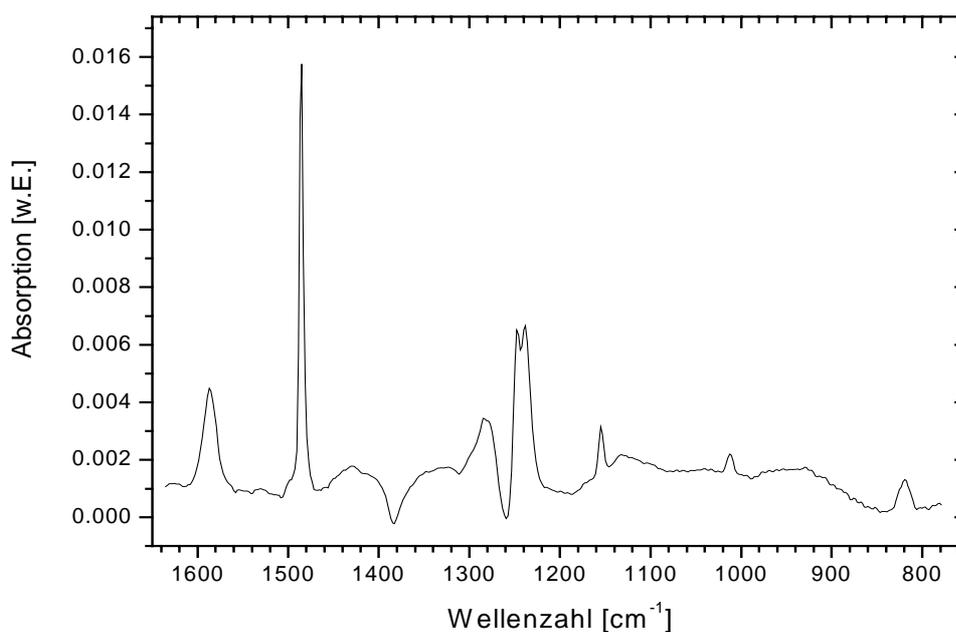


Abbildung 4.35 RAIS-Spektrum von 4-Fluorthiophenol

Außerhalb des dargestellten Wellenzahlenbereiches sind keine Banden zu sehen. Wegen der geringen Schichtdicke sind die Signale nicht sehr intensiv und somit ist die Auswertung und Zuordnung der Banden schwierig. Es sind aber Banden zu sehen, die mit Hilfe der Literatur zugeordnet werden können [Akiy1984; Dale1957; Wils1934]. Tabelle 4.10 zeigt die Zuordnung der Banden.

Aus den auftretenden Banden lässt sich keine eindeutige Aussage über die Orientierung der Moleküle der abgeschiedenen Schicht treffen. Es treten nahezu keine Schwingungen auf, deren Amplitude aus der Ebene des Moleküls (out of plane) herausgehen.

Tabelle 4.10 Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von 4-Fluorthiophenol

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Schwingung		
1587	Ring, ip senkrecht oder ip parallel	8a, 8b	$\nu_{as}(\text{CH})$
1485	Ring, ip parallel	19a	$\delta_s(\text{CH})$
1284	Ring, ip senkrecht	3	$\delta_{as}(\text{CH})$
1247	Aryl-F		$\nu(\text{CF})$
1239	Aryl-F		$\nu(\text{CF})$
1155	Ring, ip senkrecht	15	$\delta_s(\text{CH})$
1012	Ring, ip parallel	18a	$\delta_{as}(\text{CH})$
819	1,4-Substitution der Ringe, out of plane		$\delta(\text{CH})$

Ob dies damit gedeutet werden kann, dass die Moleküle senkrecht zur Oberfläche des Substrates orientiert sind, ist zweifelhaft. Wenn der Phenylring flach auf der Substratoberfläche liegt, so kann es sein, dass die Schwingungen senkrecht zur Molekülebene nicht auftreten können oder nur sehr schwach ausgeprägt sind. Dieser Effekt würde ebenso das Fehlen der dazugehörigen Banden erklären.

4.3.2 4-Chlorthiophenol

Das SD-Massenspektrum des 4-Chlorthiophenols (Abbildung 4.36) weist eine andere Fragment-Verteilung als das eben beschriebene Spektrum des 4-Fluorthiophenols auf. Als erstes fallen die zwei großen Signale bei $m/Z=35u/37u$ auf. Sie lassen sich auf Grund ihrer Intensitätsverhältnisse eindeutig als Chlor identifizieren. Dabei stimmt das Verhältnis der Intensitäten mit dem Verhältnis der Anteile der beiden Isotope des Chlors, das in der Literatur [Weas1986] mit drei zu eins angegeben wird, überein.

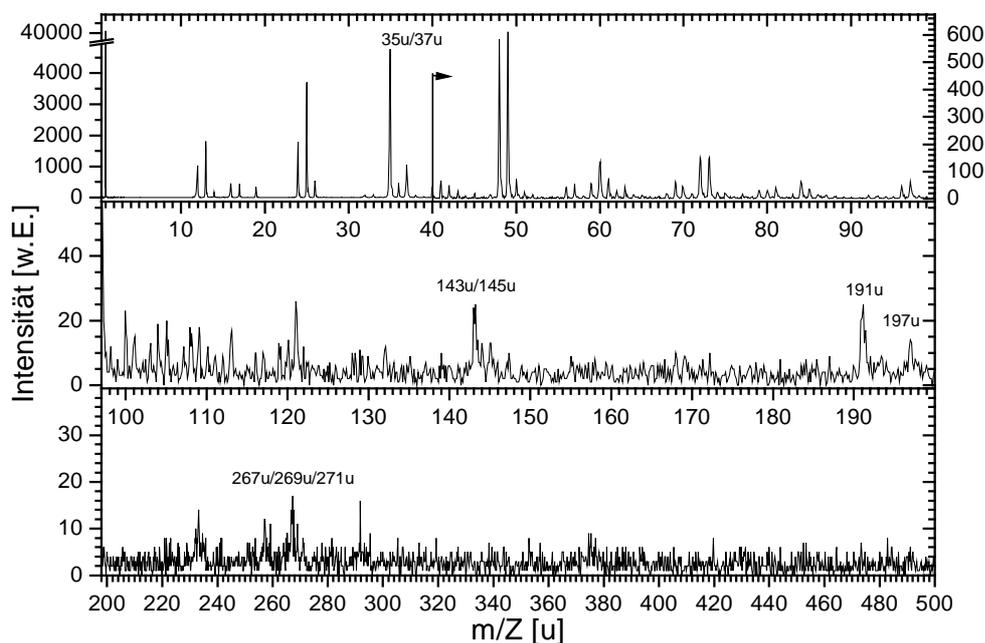


Abbildung 4.36 SD-Massenspektrum von 4-Chlorthiophenol auf Gold

Tabelle 4.11 Zuordnung der Massensignale des Chlorthiolspektrums auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
35/37	Cl
143/145	(M-H)
191	Cl(C ₆ H ₄)SO ₃
197	Au
267u/269u/271u	AuCl ₂

Das Molekülion tritt bei der Masse 143u/145u auf, wobei das Signal der Chlor-Spezies die in geringerem Anteil vorliegt, fast im Rauschen verschwindet. Neben dem eigentlichen Molekülion tritt auch die oxidierte Form auf, deren

Massensignal bei 191u liegt. Der Peak des zweiten Isotopes ist nicht mehr zu sehen. Bei 197u ist auch weiterhin der Peak, der zu dem Goldsubstrat gehört zu erkennen. Der Nachweis einer kovalenten Gold-Schwefelbindung ist schwierig, da das dazugehörige Signal im SD-Massenspektrum nur sehr schwach vertreten ist. Allerdings tritt in diesem Spektrum noch eine Peak Folge auf, die sich als Cluster aus Gold und zwei Chloratomen deuten lassen. Es liegt offensichtlich eine Wechselwirkung zwischen dem Halogenatom und Gold vor. Tabelle 4.11 zeigt die Zuordnung der Peaks in tabellarischer Form.

Zur Aufklärung, in welcher Ordnung die Moleküle sich auf der Oberfläche organisieren, wurden Messungen mit Infrarot Spektroskopie (RAIS) vorgenommen. Abbildung 4.37 zeigt ein solche Spektrum.

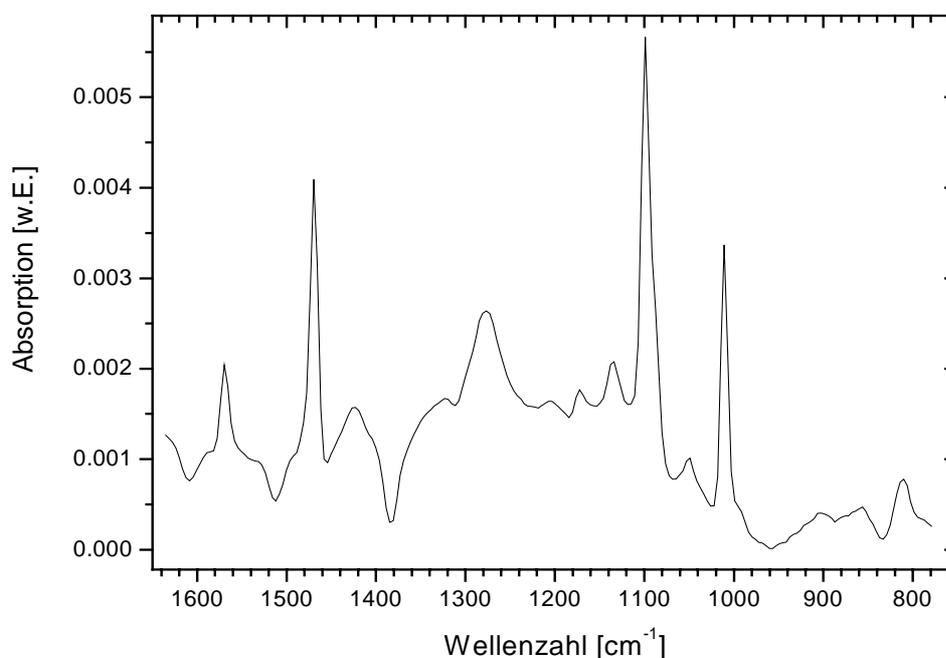


Abbildung 4.37 RAIS-Spektrum von 4-Chlorthiophenol

Auch bei dieser Probe tritt wieder das Problem mit den sehr niedrigen Intensitäten auf. Im IR-Spektrum sind eine Reihen von Banden zu erkennen, die sich, wie in Tabelle 4.12 dargestellt, zuordnen lassen.

Im Spektrum treten Banden auf, die nicht zu sehen seien sollten, wenn die Moleküle senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet wären. Das Vorhandensein der Banden bei den Wellenzahl 1569cm⁻¹, 1277cm⁻¹ und 1172cm⁻¹ zeigt an, dass die Moleküle nicht senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. Diese Banden werden durch die CH-Bindungen verursacht, wenn sie

senkrecht zur Molekülachse aber innerhalb der Molekülebene schwingen. Die Moleküle liegen nicht vollständig flach auf der Oberfläche. Ein weiterer Hinweis auf die Orientierung ist die Bande bei 811 cm^{-1} , die durch die Schwingung des Substituenten aus der Ebene des Phenylringes heraus, erzeugt wird. Die Ebene des Phenylrings steht also ungeordnet zur Substratoberfläche. Eine Aussage über die Ordnung ist deshalb nicht möglich.

Tabelle 4.12 Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von 4-Chlorthiophenol

Wellenzahl (cm^{-1})	Schwingung		
1569	Ring, ip senkrecht	8b	$\delta_s(\text{CH})$
1469	Ring, ip parallel	19a	$\delta_s(\text{CH})$
1277	Ring, ip senkrecht	3	$\delta_{as}(\text{CH})$
1172	Ring, ip senkrecht	15	$\delta_s(\text{CH})$
1135	Ring, ip parallel	8a	$\delta_s(\text{CH})$
1099	Aryl-Cl		$\nu(\text{C-Cl})$
1011	Ring, ip parallel	18a	$\delta_{as}(\text{CH})$
811	1,4-Substitution der Ringe, out of plane		$\delta(\text{CH})$

4.3.3 4-Bromthiophenol

Das SD-Massenspektrum des 4-Bromthiophenols (Abbildung 4.38) weist eine größere Zahl von Massensignalen auf. Als erstes fallen dabei die Peaks bei $m/Z=79\text{u}/81\text{u}$ auf. Genau bei diesen Massen liegen die beiden zum Brom gehörigen Isotope. Beide haben die gleiche Intensität, was dem natürlichen Isotopengemisch entspricht [Weas1986]. Die Molekülionensignale sind bei $m/Z=187\text{u}/189\text{u}$ nur sehr schwach ausgeprägt. Wesentlich dominanter ist ein Triplett bei den Massen $158\text{u}/160\text{u}/162\text{u}$, das sich aus zwei Bromatomen zusammensetzt.

Tabelle 4.13 zeigt die Zuordnung der Peaks zu den Molekülionenfragmenten.

Das Signale des Goldsubstrates liegt in ähnlicher Intensität wie das Molekülion vor. In diesem Spektrum treten aber noch weitere Signale auf. Bei der

Auswertung der Massen wird festgestellt, dass sie Clustern aus Gold und Brom zugeordnet werden können.

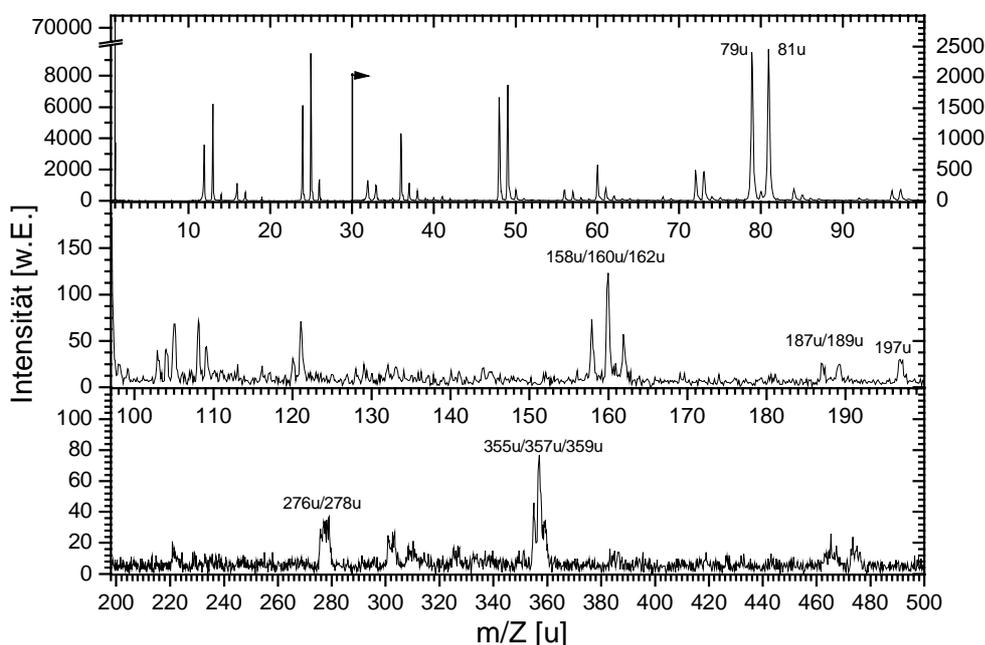


Abbildung 4.38 SD-Massenspektrum von 4-Bromthiophenol auf Gold

Es kommt bei der Selbstorganisation von 4-Bromthiophenol auf Gold zu einer Wechselwirkung zwischen dem Brom und dem Gold des Substrates. Ein Gold-Schwefel-Peak ist dagegen nicht zu beobachten. Wie die Cluster aus Brom mit Gold vorliegen, ist nicht geklärt. Entweder bindet das Brom an das Gold an oder aber die Cluster werden nach der Desorption in der Gasphase über der Probe gebildet.

Tabelle 4.13 Zuordnung der Massensignale des 4-Bromthiolspektrums auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
79/81	Br
158/160/162	Br ₂
187/189	(M-H)
197	Au
276/278	AuBr
355/357/359	AuBr ₂

Es ist bekannt, dass die Wechselwirkung der Halogenide von Fluor zu Jod mit Edelmetallen stärker wird [Gmel1980]. Damit ist davon auszugehen, dass die Cluster bereits auf der Oberfläche vorliegen und nicht in der Gasphase über der Probe durch Rekombination entstehen. Wan et al. [Wan1998] berichten von einer Dimerenbildung der Schwefelgruppen bei der Adsorption von 4-Thiophenol auf Gold. Dabei liegen die Moleküle flach auf Oberfläche und die Schwefelatome bilden ein Disulfid aus. Eine ähnliche Anordnung könnte auch bei der Selbstorganisation von Halogen-substituierten Thiophenolen vorliegen, wodurch es zu einer Wechselwirkung der Halogensubstituenten mit dem Gold kommen könnte. Die Struktur der bei der Selbstorganisation entstandenen Schicht wurde mit IR-Spektroskopie untersucht. Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 4.39 gezeigt.

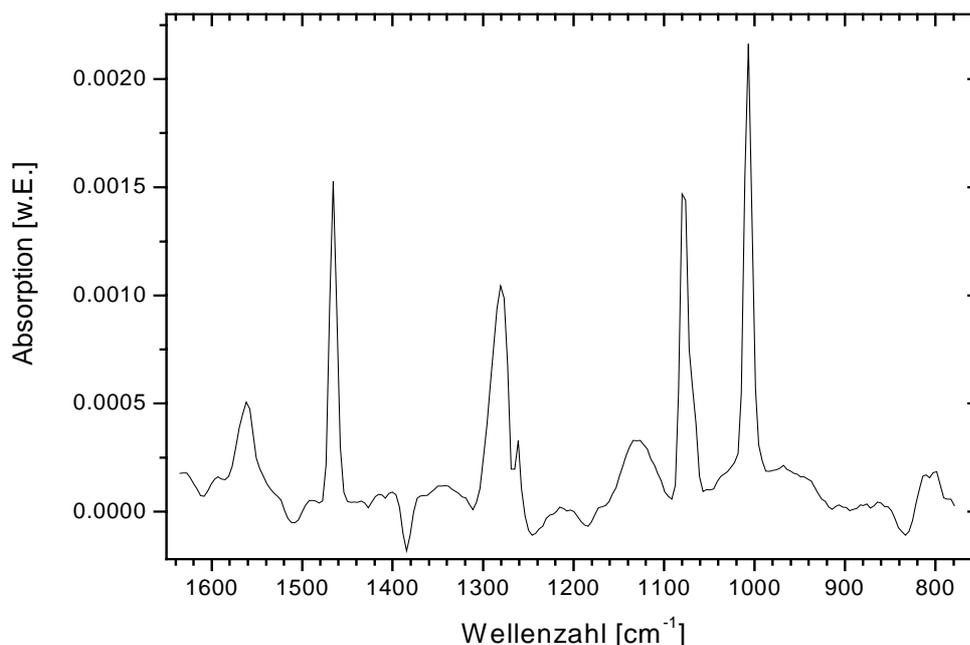


Abbildung 4.39 IR-Spektrum von 4-Bromthiophenol

Im wesentlichen fallen hier fünf starke Banden auf. Sie lassen sich wie in Tabelle 4.14 gezeigt zuordnen [Akiy1984; Dale1957; Wils1934].

Genau wie bei den beiden anderen untersuchten Substanzen ist keine Organisation und Ordnung der untersuchten Schicht zu identifizieren. Anhand der auftretenden Banden ist eine zufällige Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche zu erwarten.

Tabelle 4.14 Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von 4-Bromthiophenol

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Schwingung		
1562	Ring, ip senkrecht	8b	$\delta_s(\text{CH})$
1466	Ring, ip parallel	19a	$\delta_s(\text{CH})$
1280	Ring, ip senkrecht	3	$\delta_{as}(\text{CH})$
1132	Ring, ip parallel	8a	$\delta_s(\text{CH})$
1078	Aryl-Br		$\nu(\text{CBr})$
1007	Ring, ip parallel	18a	$\delta_{as}(\text{CH})$

4.3.4 Bis-4-jodophenyl-disulfid

Wenn schon mit dem 4-Bromthiophenol eine Wechselwirkung des Broms mit dem Gold vorliegt, sollte es bei der Selbstorganisation von Bis-4-jodophenyl-disulfid zu einer noch stärker ausgeprägten Wechselwirkung kommen, die sich durch eine weitere Anzahl zusätzlicher Signale im SD-Massenspektrum bemerkbar machen sollte. Abbildung 4.40 stellt das Massenspektrum dar.

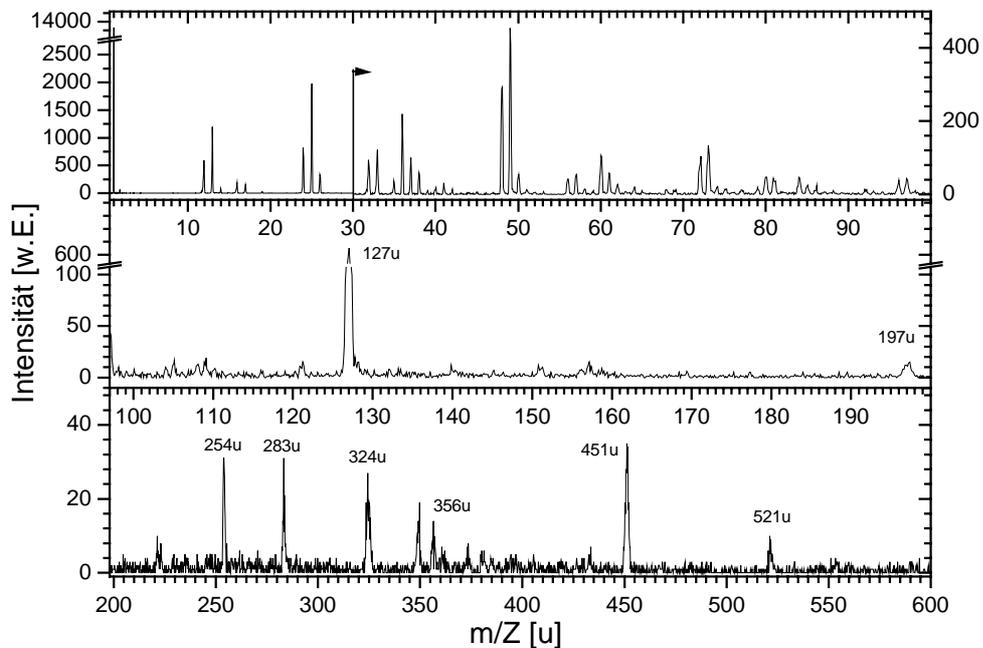


Abbildung 4.40 SD-Massenspektrum von Bis-4-jodophenyl-disulfid auf Gold

Es sind wiederum eine ganze Reihe von Massenfragmenten zu erkennen. Der auffälligste Peak ist bei $m/Z=127u$ und gehört zu dem Jodion. Seine Intensität ist

sehr groß, was darauf zurückgeführt werden kann, dass es leicht desorbiert werden kann. Auffällig sind auch die vielen Signale im Massebereich zwischen 200u und 600u. Es treten wie auch schon bei dem 4-Bromthiophenol Peaks auf, die dem Halogenatom des Substituenten zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich um I_2 . Das zu dem Molekülion gehörende Massensignal ist nicht vorhanden. Dafür tritt ein Signal auf, das als das halbe Molekül in Form der Sulfonsäure identifiziert werden kann. Dies bedeutet, dass bei der Abscheidung die Disulfidbindung aufgebrochen wird, und die Moleküle über eine Gold-Schwefel-Bindung an das Substrat anbinden. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich und wurde auch bei der Untersuchung von selbstorganisierten Monolagen von Disulfiden mit Alkanketten gefunden [Jung1998; Li1992; Nuzz1983; Tarl1992b]. Die weiteren Signale lassen sich fast ausschließlich durch Clusterbildung von Jod mit dem Goldsubstrat erklären. Es treten Cluster in den verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen auf, deren Erklärung in Tabelle 4.15 erfolgt.

Tabelle 4.15 Zuordnung der Massensignale des von Bis-4-jodophenyl-disulfid Spektrums auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
127	I
197	Au
254	I_2
283	$I(C_6H_4)SO_3$
324	AuI
356	$AuIS$ oder $AuIO_2$
451	AuI_2
521	Au_2I

Einem Peak sollte besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Bei $m/Z=356u$ erscheint ein Signal, das nicht eindeutig erklärt werden kann. Entweder handelt es sich um ein Cluster aus Gold, Jod und Schwefel oder aber ein oxidiertes Goldjodcluster. Wenn wirklich Jod, Gold und Schwefel in einem Cluster vorkommen, muss gefragt werden, woher dieses Signal stammt. Als Erklärung bieten sich an, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche vorliegen

und sich somit Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Endgruppen ausbilden können. Das Cluster durch eine Bildung von Gold-Jod-Sauerstoff zu erklären, ist ebenfalls möglich. Bei Thiolbindungen kommt es schon bei Raumtemperatur und Vorhandensein von Sauerstoff schnell zu einer Oxidation der Thiolgruppen zu Sulfonsäure [Bain1989b; Hick1989; Nuzz1987]. Hier könnte ein ähnlicher Prozess vorliegen, obwohl in keinem Massenspektrum bisher Gold gebunden an die Sulfonsäure nachgewiesen wurde. Somit ist die erste Hypothese wahrscheinlicher.

Werden die Spektren der verschiedenen Reinsubstanzen verglichen, so kann festgestellt werden, dass jedes der Moleküle ein für sich charakteristisches Muster im Massenspektrum erzeugt. Die auftretenden Signale lassen sich den jeweiligen beteiligten chemischen Elementen zuordnen. Die Wechselwirkung der Halogene mit dem Goldsubstrat wird mit steigender Ordnungszahl und damit steigender Größe der Atome größer. Damit haben sie wachsenden Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der Filme. Es deutet jedoch alles darauf hin, dass keine Ordnung, d.h. Vorzugsorientierung der Moleküle in den Filmen vorhanden ist und die Moleküle vielleicht flach auf dem Substrat liegen. Dies macht die Bildung von Clustern aus den Kopfgruppen deutlich. Außerdem werden in den Spektren keine Signale der gesamten Moleküle gebunden an Gold gefunden. Auf Grund dieses interessanten Verhaltens wurden Mischungen der Moleküle in Lösung hergestellt und die damit selbstorganisierten Filme mit dem SD-Massenspektrometer untersucht.

4.3.5 Gemischte Schichten

Im nächsten Abschnitt wird damit begonnen zuerst die Moleküle zu untersuchen, die die geringste Wechselwirkung mit dem Substrat aufweisen: 4-Chlorthiophenol und 4-Fluorthiophenol. Sie werden in Lösung gemischt und anschließend eine Selbstorganisation ausgeführt. Die so resultierenden Schichten wurden mit dem SD-Massenspektrometer untersucht.

Abbildung 4.41 zeigt ein solches Spektrum bei einer Mischung von eins zu eins in Lösung. Es sind wiederum Peaks zu beobachten, die charakteristisch für die

jeweilige Molekülspezies sind. Am deutlichsten sind hierbei die Signale der Kopfgruppen bei 19u (Fluor) und bei 35u/37u (Chlor). Die Molekülionensignale sind schwach ausgeprägt zu beobachten, was ebenfalls für die Sulfonsäuren gilt. Weiterhin sichtbar ist das Goldsignal des Substrates. In der Tabelle 4.16 ist die Zuordnung der Signale zu den Molekülionenfragmenten ersichtlich.

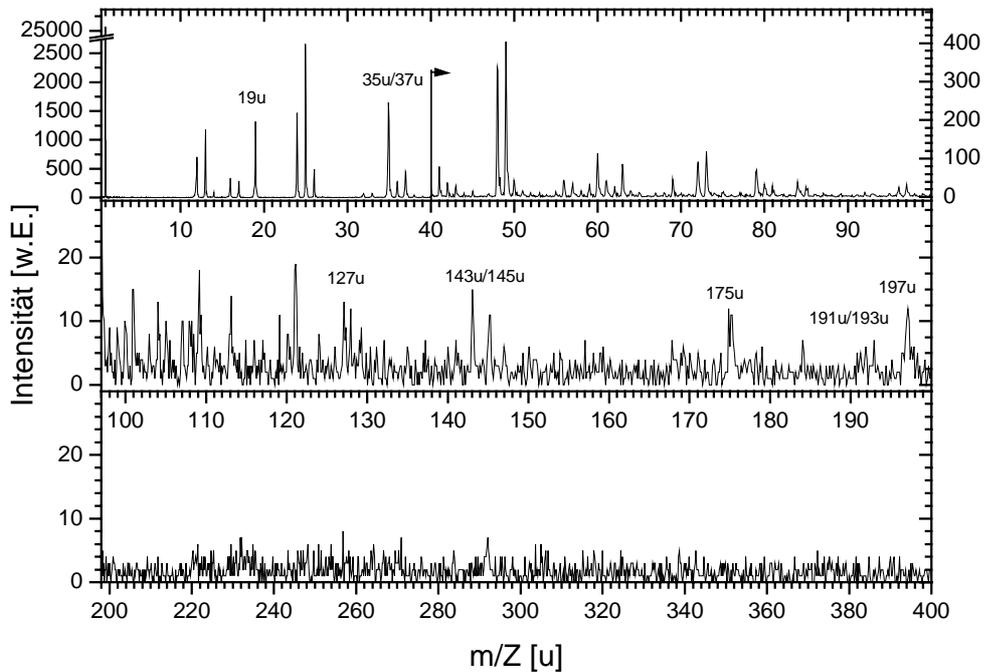


Abbildung 4.41 SD- Massenspektrum einer gemischten selbstorganisierten Schicht aus 4-Fluorthiophenol und 4-Chlorthiophenol auf Gold bei einer Mischung von eins zu eins in Lösung.

Tabelle 4.16 Zuordnung der Massensignale der gemischten Schicht aus 4-Chlorthiophenol und 4-Fluorthiophenol auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
19	F
35/37	Cl
127	(M _F -H)
143/145	(M _{Cl} -H)
175	F(C ₆ H ₄)SO ₃
191/193	Cl(C ₆ H ₄)SO ₃
197	Au

Analog diesem Beispiel wurden weitere Mischungsverhältnisse in Lösung präpariert und aus ihnen selbstorganisierte Lagen hergestellt. Mit Hilfe der semiquantitativen Analyse der SD-Massenspektren (siehe Kap. 3.1.6) kann der Molenbruch der zwei verwendeten Spezies auf der Oberfläche bestimmt werden. Abbildung 4.42 zeigt das Ergebnis.

Es kommt zu einem fast linearen Anstieg von 4-Fluorthiophenol im Film, wenn der Anteil in Lösung linear erhöht wird. Das 4-Chlorthiophenol nimmt linear mit der Abnahme in Lösung ebenfalls ab.

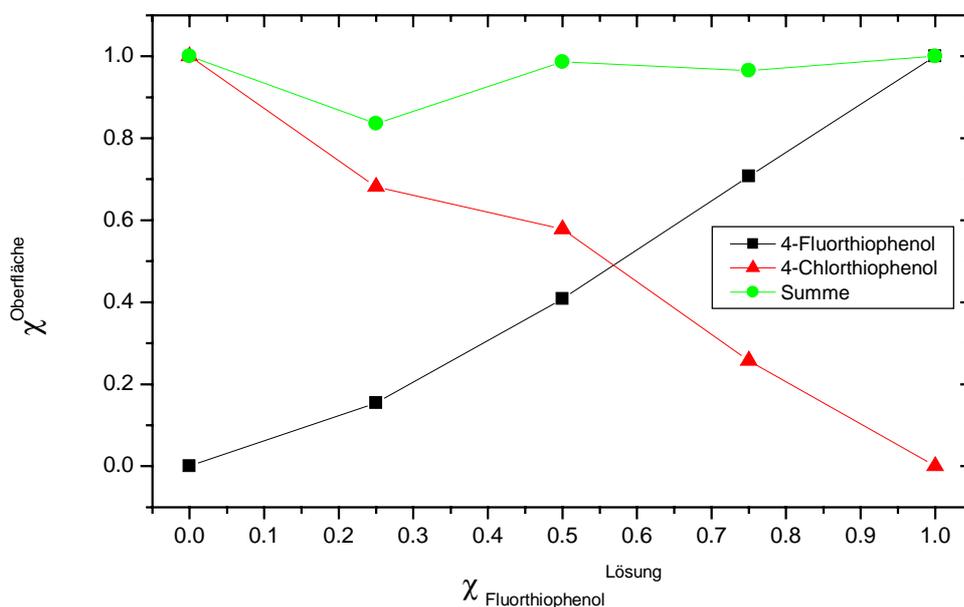


Abbildung 4.42 Molenbruch χ der Schicht gegen den Molenbruch χ von 4-Fluorthiophenol in Lösung bei einem gemischten Film mit 4-Chlorthiophenol auf Gold

Die Summe der beiden Molenbrüche bleibt im Rahmen der Fehler bei eins. Daher sind die zu dieser Auswertung nötigen Annahmen gerechtfertigt. Wenn also beide Moleküle zu je der Hälfte in der Lösung vorliegen, so werden sie auch zu je der Hälfte in der organischen Schicht eingebaut. Das gezielte Herstellen von gemischten Monolagen ist also mit den zwei Molekülspezies zu bewerkstelligen, da keines der beiden verwendeten Moleküle bevorzugt adsorbiert. Liegen zwei chemisch nahezu gleiche und in der Größe und Geometrie übereinstimmende Moleküle in Lösung vor, so wird erwartet, dass sie mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf der Oberfläche adsorbieren und desorbiert werden

können. Die beiden Moleküle zeigen das erwartete Verhalten bei der Adsorption aus Lösung.

Wie das Verhalten bei den Molekülen mit größeren Halogenkopfgruppen ist, sollte als nächstes geklärt werden. Allerdings ist auf Grund der schon bei den reinen Substanzen vorhandenen Wechselwirkung des Halogenatoms mit dem Edelmetall kein linearer Zusammenhang zu erwarten.

Als nächstes wurden die Mischungsverhältnisse von 4-Fluorthiophenol mit 4-Bromthiophenol untersucht.

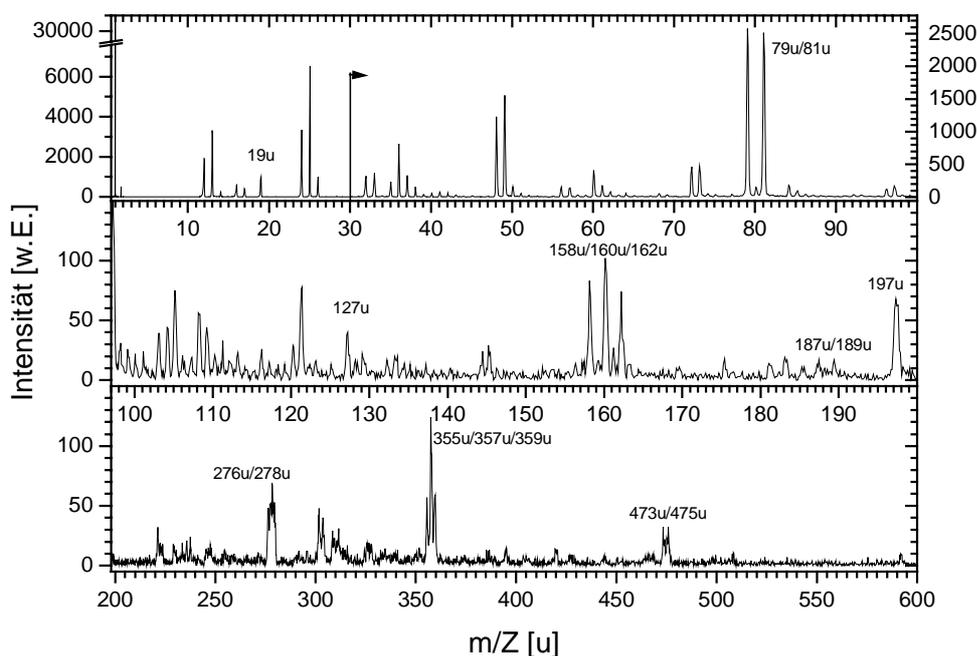


Abbildung 4.43 SD- Massenspektrum einer gemischten selbstorganisierten Schicht aus 4-Fluorthiophenol und 4-Bromthiophenol auf Gold bei einer Mischung von eins zu eins in Lösung.

Die Moleküle wurden ebenfalls mit verschiedenen Verhältnissen in Lösung gemischt. Abbildung 4.43 zeigt das SD-Massenspektrum einer Schicht mit gleichen Anteilen der Moleküle in Lösung. Es ist sehr deutlich eine Vielzahl von verschiedenen Peaks zu beobachten. Die Signale können alle, der zur Herstellung der Schicht benutzten Molekülen, zugeordnet werden. Das Spektrum der Mischung stellt eine Superposition der Spektren der Einzelsubstanzen dar. Tabelle 4.17 ist die Zuordnung der Fragmente zu den Massen. Bei der Ausbildung der Schicht kommt es zu keiner Wechselwirkung des 4-Bromthiophenols mit dem 4-Fluorthiophenol, denn es sind keine Signale im

Massenspektrum sichtbar, die sich Clustern aus beiden Molekülen zuordnen lassen.

Tabelle 4.17 Zuordnung der Massensignale der gemischten Schicht aus 4-Bromthiophenol und 4-Fluorthiophenol auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
19	F
79/81	Br
127	(M _F -H)
158/160/162	Br ₂
187/189	(M _{Br} -H)
197	Au
276/278	AuBr
355/357/359	AuBr ₂
473/475	Au ₂ Br

Wird in einem nächsten Schritt das Verhältnis der Moleküle in Lösung geändert, kann analog der Vorgehensweise bei den Biphenylen der Molenbruch auf der Oberfläche mit dem Molenbruch in Lösung verglichen werden.

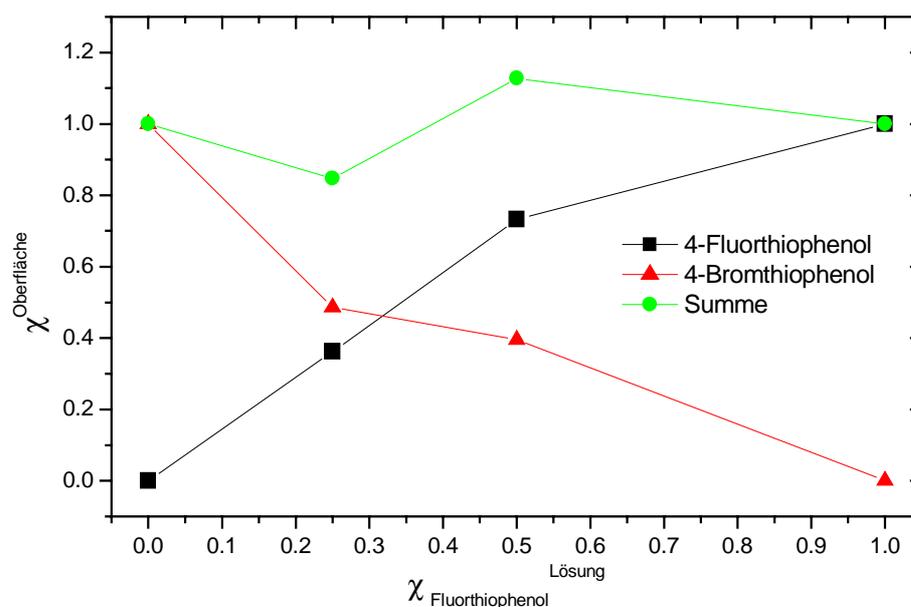


Abbildung 4.44 Molenbruch χ der Schicht gegen den Molenbruch χ von 4-Fluorothiophenol in Lösung bei einem gemischten Film mit 4-Bromothiophenol auf Gold

Die graphische Darstellung der Molverhältnisse auf der Oberfläche gegen den Molenbruch in Lösung erfolgt in Abbildung 4.44. Aufgetragen ist der Molenbruch auf der Oberfläche gegen den Molenbruch von 4-Fluorthiophenol in Lösung. Hierbei entspricht null einer reinen 4-Bromthiophenollösung und ein Molenbruch von eins einer reinen 4-Fluorthiophenol Lösung.

Der Zusammenhang zwischen dem Mischungsverhältnis in Lösung ist nicht mehr linear. Es kommt bereits bei einer geringeren Menge von 4-Bromthiophenol zu einer vermehrten Abscheidung dieser Spezies auf der Goldoberfläche. Die Summe der beiden Moleküle auf der Oberfläche bleibt dabei im Rahmen des Fehlers konstant.

Als nächstes System werden gemischte Schichten aus 4-Chlorthiophenol mit 4-Bromthiophenol untersucht. Die Vorgehensweise ist analog der vorher beschriebenen. Es wurde eine Mischung gleicher Verhältnisse der beiden Moleküle in Lösung hergestellt und anschließend auf der Oberfläche selbstorganisiert. Die so erzeugte Schicht der Mischungen wurde mit dem SD-Massenspektrometer untersucht. Das gemessene Spektrum mit gleichen Anteilen an Molekülen in Lösung ist in Abbildung 4.45 zu sehen.

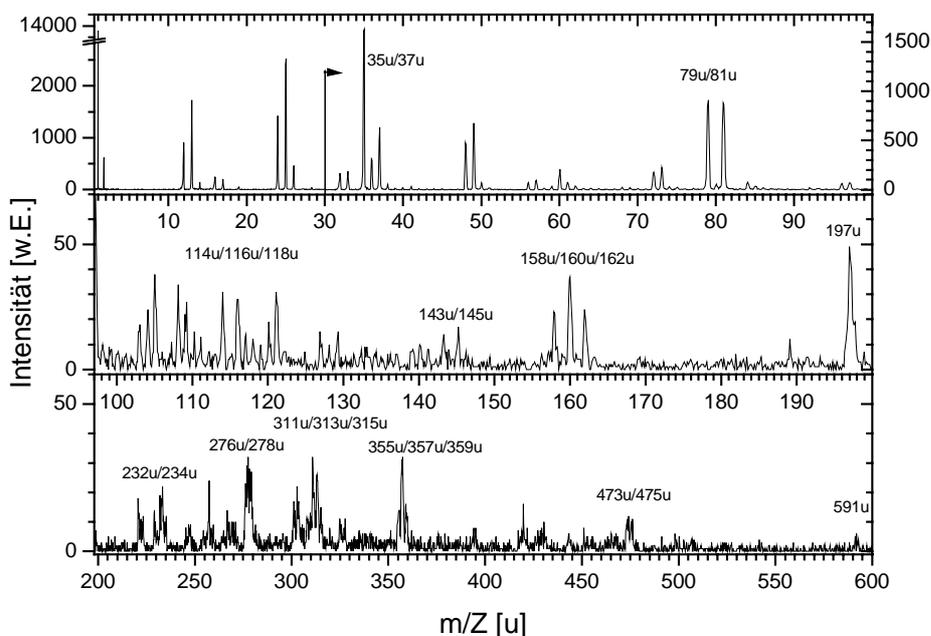


Abbildung 4.45 SD- Massenspektrum einer gemischten selbstorganisierten Schicht aus 4-Bromthiophenol und 4-Chlorthiophenol auf Gold bei einer Mischung von eins zu eins in Lösung

Es sind eine ganze Reihe von Massenfragmenten zu erkennen, die in typischen Gruppen auftreten. Diese Gruppen stammen von Isotopenmustern der verschiedenen Moleküle. Durch diese typischen Muster kann die Zuordnung der Vielfalt der Signale eindeutig erfolgen. Tabelle 4.18 zeigt die Erklärung der Massensignale.

Tabelle 4.18 Zuordnung der Massensignale der gemischten Schicht aus 4-Bromthiophenol und 4-Chlorthiophenol auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
35/37	Cl
79/81	Br
114/116/118	BrCl
143/145	(M _{Cl} -H)
158/160/162	Br ₂
197	Au
232/234	AuCl ₂
276/278	AuBr
311/313/315	AuBrCl
355/357/359	AuBr ₂
394	Au ₂
473/475	Au ₂ Br
591	Au ₃

Auffällig in dem Spektrum ist das Fehlen des Signals des 4-Bromthiophenols. Das Molekülion des 4-Chlorthiophenols ist sichtbar. Des Weiteren sind erstmals im Spektrum Signale zu sehen, die aus der Mischung von Fragmenten beider Spezies bestehen. Es treten Cluster auf, die sich der Kombination von Brom mit Chlor zuordnen lassen. Des Weiteren gibt es dieses Fragment auch noch mit einem zusätzlichen Goldatom. Ob das Phänomen durch den Desorptionsprozess auftritt, oder aber die Moleküle eine so intensive Wechselwirkung auf der Oberfläche eingehen, konnte bei den vorliegenden Messungen nicht geklärt werden. Auch hier kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Moleküle

flach auf der Oberfläche liegen und es somit zu der Wechselwirkung der Kopfgruppen miteinander kommt.

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Mengenverhältnisse der Moleküle in Lösung hergestellt und bezüglich der Molenbrüche auf der Oberfläche ausgewertet.

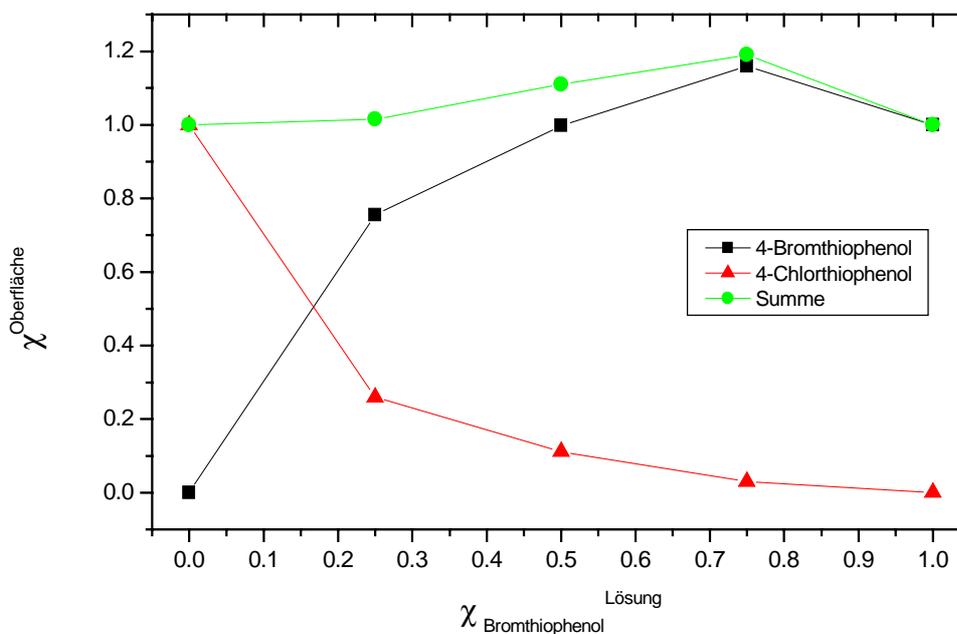


Abbildung 4.46 Molenbruch χ der Schicht gegen den Molenbruch χ von 4-Bromthiophenol in Lösung bei einem gemischten Film mit 4-Chlorthiophenol auf Gold

In Abbildung 4.46 ist das Ergebnis graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Schnittpunkt der Molenbrüche auf der Oberfläche von 4-Bromthiophenol und 4-Chlorthiophenol weiter zu geringeren Anteilen von Brom in der Lösung verschiebt. Die Summe bleibt im Rahmen der Fehler konstant bei eins.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Wechselwirkung der Moleküle untereinander auf die Mischungsverhältnisse hat, wurden jetzt 4-Bromthiophenol mit Bis-4-jodophenyl-disulfid gemischt. Die beiden reinen Schichten zeigten die größte Wechselwirkung mit dem Substrat. Daher wurde für das SD-Massenspektrum der gemischten Schicht eine Vielzahl von verschiedenen Signalen erwartet. Abbildung 4.47 zeigt das Ergebnis einer Messung einer Schicht, die aus gleichen Anteilen in Lösung hergestellt wurde.

Wie erwartet sind sehr viele Peaks zu erkennen, die besonders im Massenbereich zwischen 200u und 600u auftreten. Tabelle 4.19 zeigt die Zuordnung der Molekülionenfragmente.

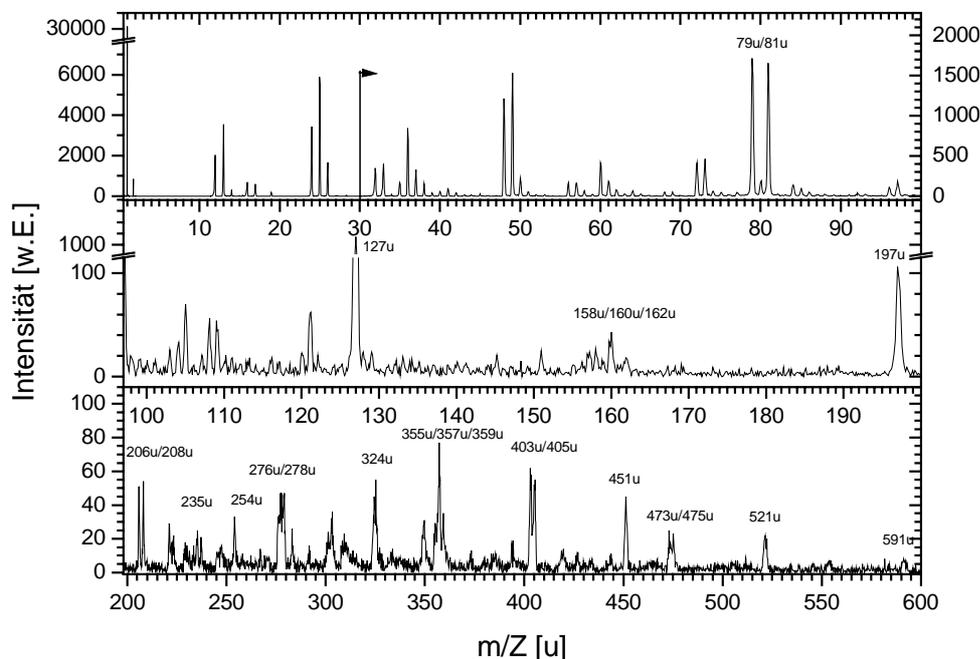


Abbildung 4.47 SD- Massenspektrum einer gemischten selbstorganisierten Schicht aus Bis-4-jodophenyl-disulfid und 4-Bromthiophenol auf Gold bei einer Mischung von eins zu eins in Lösung

Am auffälligsten dabei ist, dass das Molekülion des Bis-4-jodophenyl-disulfid und der Peak für das 4-Bromthiophenol vollständig fehlen. Das Bis-4-jodophenyl-disulfid liegt im Spektrum der reinen Substanz als Jodthiophenol auf der Oberfläche vor. Die Signale, die durch die Wechselwirkung der Halogenatome (Brom, Jod) mit dem Goldsubstrat entstehen, sind sehr ausgeprägt. Aufgrund der Vielzahl der Signale und der starken Wechselwirkung untereinander wurde keine fortgeschrittene Auswertung der Spektren zur Untersuchung der Molekülbrüche auf der Oberfläche gemacht.

Insbesondere muss bei der Betrachtung der Spektren überlegt werden, in wie weit die Annahme, dass die Desorptionswahrscheinlichkeit für die beiden Moleküle oder aber auch nur ihrer Fragmente gleich ist, noch gerechtfertigt ist. Es gibt Hinweise darauf, dass dies nicht mehr der Fall ist [mündl. Mitteilung Prof. G. Kinsel], da sich die Desorptionswahrscheinlichkeit der Halogene ändert.

Im Rahmen der erzielbaren Genauigkeit kann aber dennoch den Messungen vertraut werden.

Tabelle 4.19 Zuordnung der Massensignale der gemischten Schicht aus 4-Bromthiophenol und Bis-4-jodophenyl-disulfid auf Gold

m/Z (u)	Molekülionenfragment
79/81	Br
127	I
158/160/162	Br ₂
197	Au
206/208	BrI
235	I(C ₆ H ₄)S
254	I ₂
276/278	AuBr
324	AuI
355/357/359	AuBr ₂
403/405	AuBrI
451	AuI ₂
473/475	Au ₂ Br
521	Au ₂ I

In dieser Untersuchung ist deutlich zu erkennen, dass es mit zunehmender Größe des Halogenatoms zu einer größeren Wechselwirkung mit dem Substrat als auch mit benachbarten Atomen kommt. Die Benutzung der gemischten Schichten aus Halogenphenylthiolen zur gezielten Einstellung von Oberflächenverhältnissen ist nicht möglich. Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens aus Lösung und den sich daraus ergebenden Oberflächen sind diese Moleküle nicht geeignet. Die Ordnung der Filme konnte nicht ausgeklärt werden. Es kommt nicht zu einer senkrechten Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche. Dies wurde auch in [Saba1993] schon bereits erwähnt. Möglicherweise liegen die Moleküle vorzugsweise mit dem Phenylring

flach auf dem Substrat und können so einfacher mit den Kopfgruppen der benachbarten Atome wechselwirken.

Ein Vergleich der Moleküle mit einem und mit zwei Phenylringen zeigt, dass die Ordnung in den größeren Systemen höher ist, obwohl es auch dort nicht zur Ausbildung einer perfekt geordneten Monolage kommt. Es wäre zu erwarten, dass bei einer Erhöhung der Anzahl der Ringe es zu einer Verbesserung der Qualität der erzeugten Schichten kommt. Allerdings müsste untersucht werden, wie groß die Wechselwirkung der π -Elektronensysteme der Phenylringe untereinander im Vergleich zu der Wechselwirkung mit dem Substrat ist. Ein Stapeln der π -Elektronensysteme senkrecht, wie es bei Flüssigkristallen [Kruk1993] beobachtet wird, ist hier nicht wünschenswert.

5 Untersuchung der Abscheidung von Metallen auf organischen Schichten

Die Abscheidung von Metall auf organischen selbstorganisierten Schichten gewinnt zunehmend für die Anwendung in der Nanotechnologie an Bedeutung. Dazu sind die Eigenschaften und die Verfügbarkeit der Kopfgruppen eines selbstorganisierten Films von wesentlicher Bedeutung. Da sich in den meisten Fällen die Funktionalitäten nicht direkt beobachten lassen oder aber ihre Verfügbarkeit nicht direkt sichtbar ist, kann der Nachweis einer chemischen Veränderung auf der Oberfläche nicht direkt erfolgen. Die Untersuchung der Modifizierung einer funktionellen Oberfläche mit einem Metall durch chemische Dampfabscheidung wird in diesem Kapitel diskutiert.

5.1 Abscheidung von Palladium auf organischen Schichten durch CVD

Die Abscheidung von Palladium in Form von dünnen Metallschichten spielt eine große Rolle in der Elektronik aber auch in der magneto-optischen Speichertechnik, für Gassensoren und als Katalysatoren [Armo1995; Sara1994; Sord1996]. Bei der Herstellung wird meist auf physikalische Verfahren, wie das thermische Aufdampfen, zurückgegriffen. In den letzten Jahren kommt der Abscheidung von Metallen aus der Gasphase durch die chemische Dampfabscheidung (siehe Kap. 2.3) eine immer größere Bedeutung zu. Ein häufig verwendeter und vielfach untersuchter Precursor ist das in Abbildung 5.1 gezeigte (Hexafluoroacetylacetonato)(allyl)palladium ($\text{Pd}(\text{allyl})(\text{hfac})$) [Hier1996; Vigu1975; Yuan1994; Zhan1998]. Bei Versuchen in Lösung wurde gezeigt, dass der Precursor schon bei 0°C mit Thiolen zu Allyl-Palladium-Thiolat reagiert [Weck]. Dabei findet keine Reduktion des Palladiums zu Metall statt, sondern es liegt weiterhin als Pd^{2+} vor. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass der

Precursor nicht nur in Lösung, sondern auch auf Oberflächen mit Thiolgruppen reagiert. Im Allgemeinen ist der Precursor sehr reaktiv.

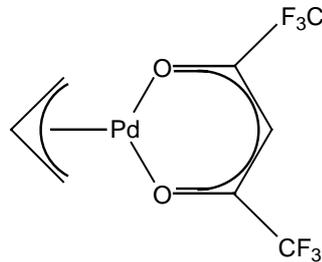


Abbildung 5.1 Hexafluoroacetylacetonato(allyl)palladium ((hfac)(allyl)Pd)

Hexafluoroacetylacetonato(allyl)palladium ist bei Raumtemperatur ein gelbliches Kristall. Seine Zersetzungstemperatur beträgt 410°C. Diese wird durch den Zusatz von 1% Wasserstoff als reaktives Gas auf 45°C herabgesetzt. [Hier1996].

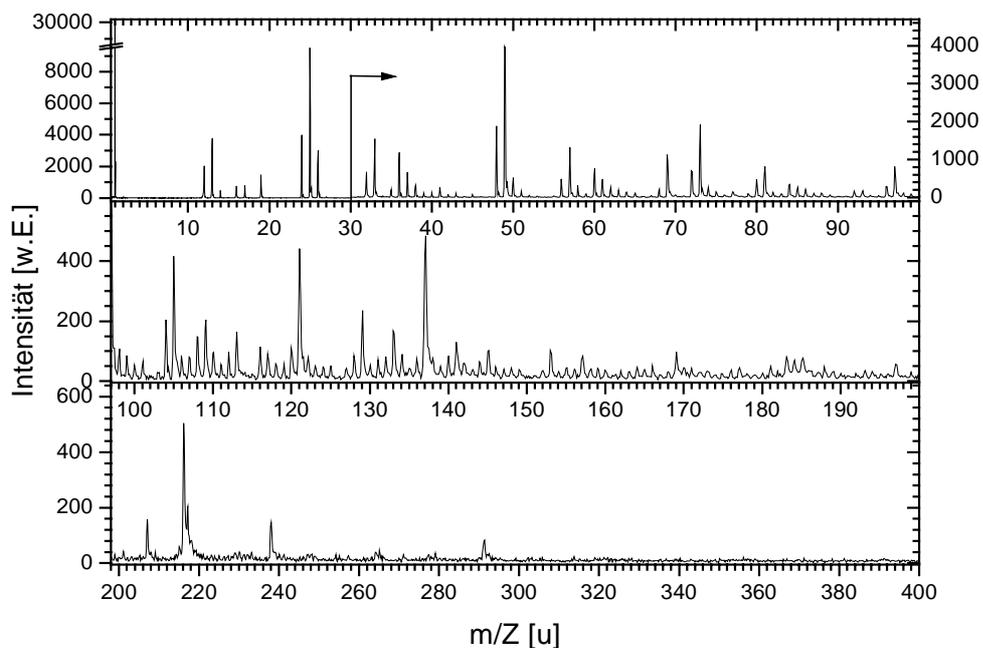


Abbildung 5.2 SD-Massenspektrum von Biphenyldithiol nach der CVD Abscheidung von Palladium bei Raumtemperatur im statischen Vakuum

Zur Untersuchung der Palladium Abscheidung auf einer selbstorganisierten Monolage wurde zuerst ein Film aus Biphenyldithiol (BDT) auf Gold präpariert. Die chemische Dampfabscheidung wurde im statischem Vakuum bei einem Anfangsdruck von ca. 10^{-1} mbar bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Ergebnis der Untersuchung durch eine Abscheidedauer von 20min erzeugten Filmes mit SD-Massenspektrometrie ist in Abbildung 5.2 zu sehen.

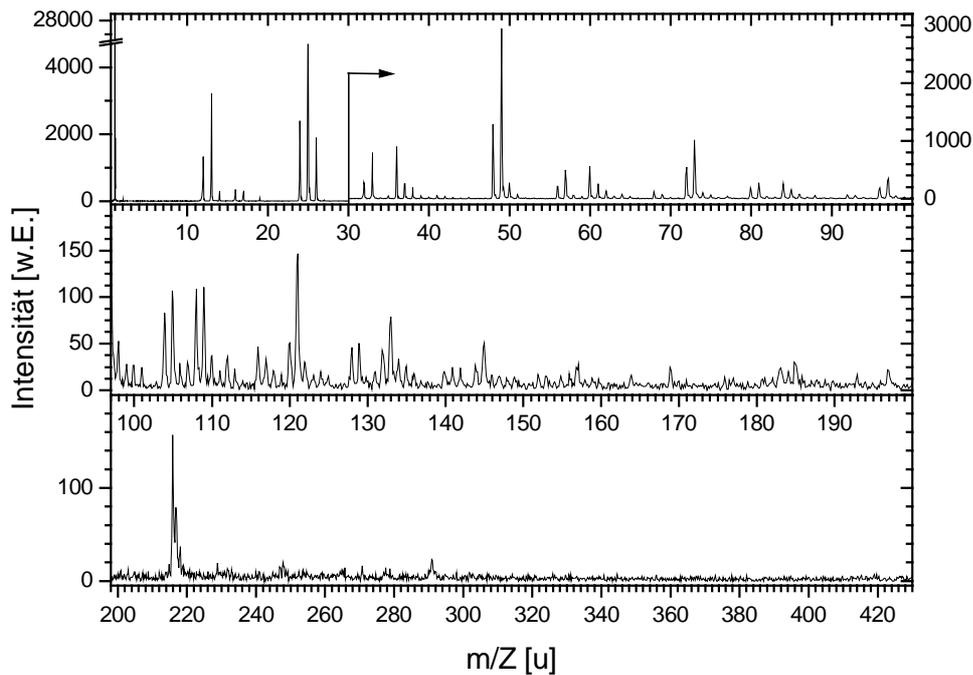


Abbildung 5.3 *SD-Massenspektrum einer selbstorganisierten Monolage aus Biphenyldithiol auf Gold*

Im Vergleich zu einem unbeschichteten Film aus BDT auf Gold (Abbildung 5.3) sind in Abbildung 5.2 deutlich zusätzliche Peaks auszumachen. Die zusätzlich auftretenden Peaks in dem Spektrum lassen sich durch Fragmentierung des Precursormoleküles erklären. Tabelle 5.1 zeigt die Erklärung der Peaks.

Tabelle 5.1 Zuordnung der Molekülonenfragmente des SD-Massenspektrums von Biphenyldithiol nach der CVD Abscheidung von Palladium bei Raumtemperatur im statischen Vakuum

m/Z (u)	Molekülonenfragmente
19	F
69	CF ₃
137	(hfac)-HCF ₃
207	(hfac)

Es werden keine Peaks beobachtet, die dem Palladium zugeordnet werden können. Palladium sollte ein Isotopenmuster mit nahezu gleicher Intensität bei der Masse 105u, 106u und 108u zeigen. Ein Grund dafür ist die im Vergleich zum Gold niedrigere Elektronenaffinität des Palladiums ($E_a=0,557\text{eV}$) [Weas1986],

wodurch die Wahrscheinlichkeit bei dem Desorptionsprozeß negativ geladene Ionen zu bilden sehr niedrig ist. Ein weiterer Grund könnte sein, dass das Palladium nicht in metallischer sondern in ionischer Form im Gegensatz zu dem Gold abgeschieden wird. Es werden keine Fragmente gefunden, die Palladium enthalten. Weiterhin scheint die abgeschiedene Schicht nicht sehr dick zu sein, da ein deutliches Signal von dem darunterliegenden SAM des Biphenyldithiol zu sehen ist. Signale bei höheren Massen treten nicht auf.

Zur genaueren Charakterisierung, ob eine Abscheidung von Palladium stattgefunden hat, wurden XPS Messungen herangezogen. Dazu wurden auf Silber zuerst selbstorganisierte Monolagen aus Biphenylthiol und aus Biphenyldithiol hergestellt. Diese im dynamischen Vakuum für 20min beschichtet. Die gemessenen Detailspektren sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Die linke Spalte stellt die Ergebnisse der Abscheidung auf dem Biphenylthiol dar. Es ist hier kein Palladium zu sehen. Es hat also keine Abscheidung auf der organischen mit H-Gruppen terminierten Schicht stattgefunden.

Die rechte Spalte zeigt die Abscheidung von Palladium auf Biphenyldithiol. Obwohl mit der SD-Massenspektrometrie keine Abscheidung nachgewiesen werden konnte, sind hier deutliche Signale zu sehen. Die Verwendung des Precursor (hfac)(allyl)Pd führt zur erfolgreichen Abscheidung von Palladium auf den Thiologruppen. Werden die Energien des Pd3d Peaks betrachtet, so liegen sie bei 337,5eV. Dieser Wert ist gegenüber dem Literaturwert [Moul1992], der 335,1eV beträgt, verschoben. Da aber die anderen Signale bei den Energien auftreten, wie sie erwartet werden, kann die Verschiebung nicht an einer falschen Energiekalibrierung liegen. Die gleiche Verschiebung wird beobachtet, wenn nicht elementares Palladium als Probe vorliegt, sondern es den Oxidationszustand +II aufweist. Die XPS-Daten zeigen, dass Pd²⁺ abgeschieden wurde. Somit kann die oben erwähnte Hypothese, dass kein elementares Palladium auf der Oberfläche vorliegt erhärtet werden. Des weiteren zeigt sich, dass mit dem Precursor (hfac)(allyl)Pd eine selektive Abscheidung vorgenommen werden kann. Thiolgruppen sind hierbei eine „growth“-Oberfläche, während Wasserstoffkopfgruppen eine „non-growth“-Oberfläche darstellen.

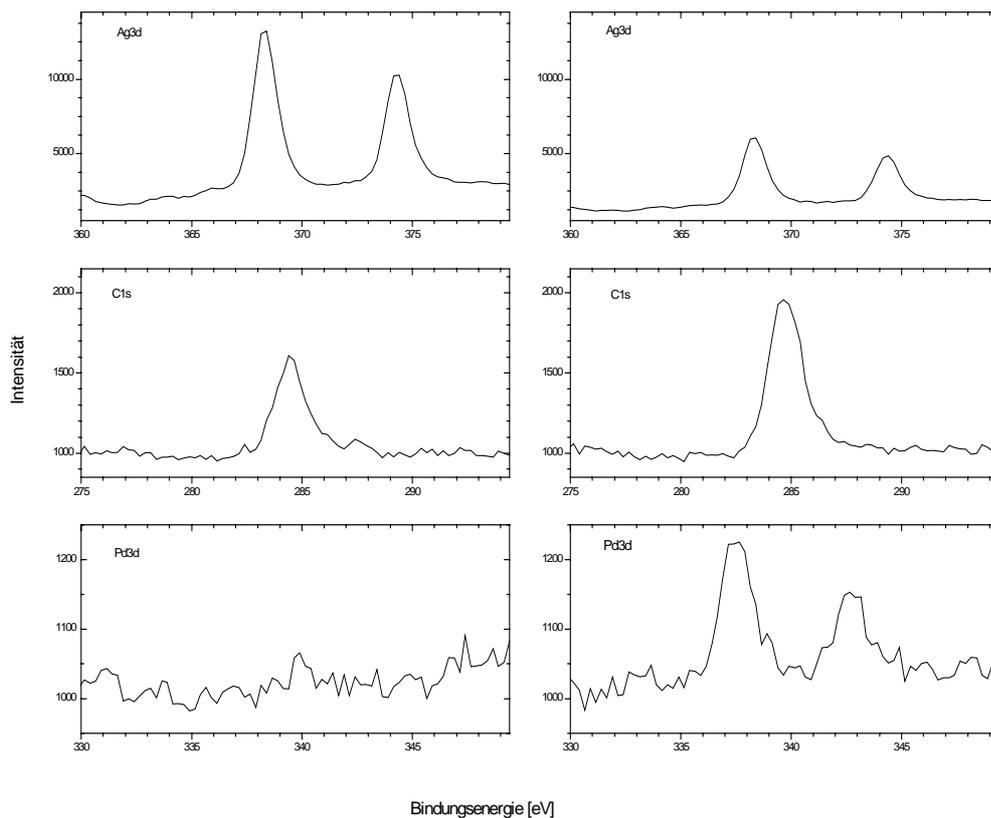


Abbildung 5.4 XPS-Detailspektren der Ag3d, der C1s und des Pd3d Signale einer CVD Abscheidung mit (hfac)(allyl)Pd auf einem Biphenylthiol SAM (links) und einem Biphenyldithiol SAM (rechts).

Um schließlich mit SD-Massenspektrometrie das XPS Ergebnis zu verifizieren, dass auf den Thiolgruppen eine Palladium Abscheidung durch chemische Dampfabscheidung stattgefunden hat, wurde versucht, in einem zweiten Selbstorganisationsschritt eine Monolage aus 4-Chlorthiophenol (Abbildung 5.5) an das Pd²⁺ anzubinden. Dazu wurde eine 1mM Lösung in Ethanol hergestellt und eine BDT-Schicht nach erfolgter Abscheidung von Palladium für 20min in diese Lösung eingelegt.

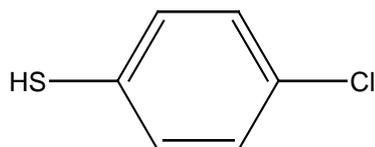


Abbildung 5.5 4-Chlorthiophenol

Das in Abbildung 5.6 gezeigte SD-Massenspektrum zeigt auch hier wieder charakteristische Signale. Besonders auffällig sind die Signale die der

Massenkombination $m/Z=35/37u$. Sie können dem Chlor zugeordnet werden. Auch treten Signale auf, die zu dem gesamten Molekül des 4-Chlorthiophenol gehören. Die Peaks bei $m/Z=191/193u$ gehören zu dem 4-Chlorbenzolsulfonat.

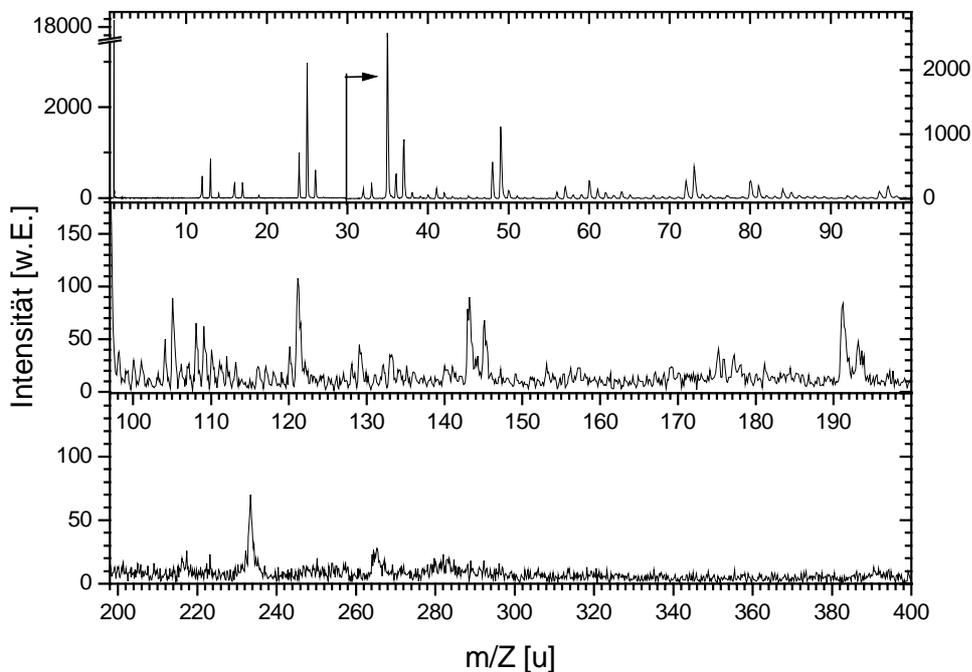


Abbildung 5.6 SD-Massenspektrum eines Biphenyldithiol SAMS nach Abscheidung von Palladium und Einlegen in eine Lösung von 4-Chlorthiophenol

Zum Nachweis, dass die Abscheidung des 4-Chlorthiophenols wirklich auch durch die vorher nicht nachgewiesene Palladium Schicht verursacht wird, wurde eine Abscheidung des 4-Chlorthiophenols auf einer reinen Biphenyldithiol-Schicht versucht. Die Probe wurde ebenso wie bei der mit Palladium beschichteten Probe 20min in die Thiollösung eingelegt. Das SD-Massenspektrum ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Die oben diskutierten Peaks, die zum 4-Chlorthiophenol gehören, treten in diesem Spektrum nicht auf. Vielmehr ist dieses Spektrum dem Ergebnis der reinen Biphenyldithiolschicht sehr ähnlich. Es liegen nur sehr geringe Verunreinigungen von Chlor vor. Molekülionenpeaks sind keine vorhanden. Die Abscheidung des 4-Chlorthiophenols erfolgte somit auf dem vorhandenen Palladium.

Obwohl es mit der SD-Massenspektrometrie nicht möglich war, die Palladiumschicht direkt nachzuweisen, ist dies indirekt und in Kombination mit

weiteren Meßmethoden möglich. Das SD-Massenspektrometer liefert also wichtige Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche.

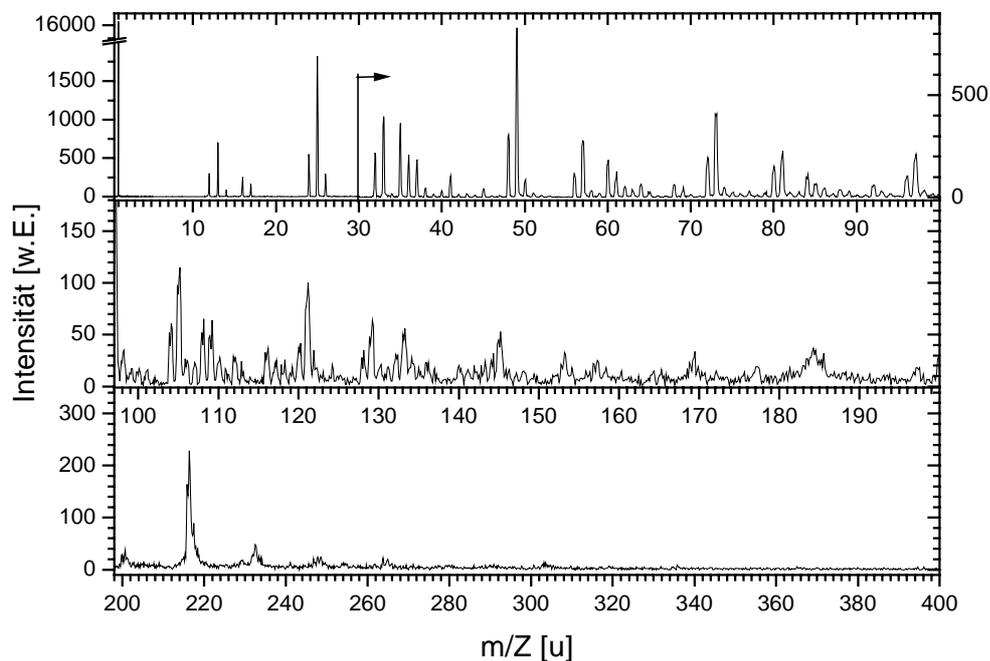


Abbildung 5.7 SD-Massenspektrum eines Biphenyldithiol SAMs nach Einlegen in eine Lösung von 4-Chlorthiophenol

Durch die Abscheidung von Palladium in einer monoatomaren Lage eröffnen sich neue Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Sensorik. Durch die kovalente Anbindung des Palladiums steht eine Schicht zur Verfügung, die für weitere Oberflächenfunktionalisierungen genutzt werden kann. Bisher gab es erste Versuche ultradünne Goldschichten auf oxidischen Wellenleiteroberflächen kovalent anzubinden [Buss1999; Krämer1998]. Dabei wurde festgestellt, dass das Gold keinen einheitlichen Film bildet, sondern als Inseln auf die Oberfläche aufwächst. Dadurch führte die Funktionalisierung mit einem weiteren Thiol nur zu einer unvollständigen Bedeckung. Mit der Abscheidung von Palladium mit dem (hfac)(allyl)Pd Precursors besteht jetzt erstmalig die Möglichkeit, eine ultradünne Schicht aus Palladium homogen auf einer Thiolschicht aufzubringen. Die Verwendbarkeit für die integriert optische Sensorik muss allerdings in weiteren Experimenten noch gezeigt werden.

5.2 Abscheidung von Kupfer auf organischen Schichten durch CVD

Die chemische Dampfabcheidung von Kupfer erfolgt mit Hilfe von zwei verschiedenen Stoffklassen. Den Cu(I)- und den Cu(II)-Precursoren, d.h. das Kupferatom liegt in dem Oxidationszustand +I oder +II vor. Die klassische Variante geht von Kupfer-II-Precursoren (meist $\text{Cu}(\beta\text{-diketonate})_2$) aus [Fark1994; Koda1994; Lee1995]. Diese scheiden unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel und als Trägergas bei hohen Temperaturen Kupferfilme ab.

Die Kupfer-I-Precursoren sind im Allgemeinen labiler, d.h. sie haben geringere Zersetzungstemperaturen, sind aber im Gegenzug auch wiederum empfindlicher gegen Sauerstoff [Hamp1995a].

Einer der am häufigsten verwendeten Kupfer-I-Precursoren ist das von T.T. Kodas und M.J. Hampden-Smith entwickelte und in Abbildung 5.8 dargestellte (Trimethylvinylsilyl)hexafluoroacetylacetonat-Kupfer ($\text{Cu}(\text{TMVS})(\text{hfac})$) [Hamp1995a]. Es ist unter dem Handelsnamen Cupra-Select (Firma Schumacher, Carlsbad USA) erhältlich.

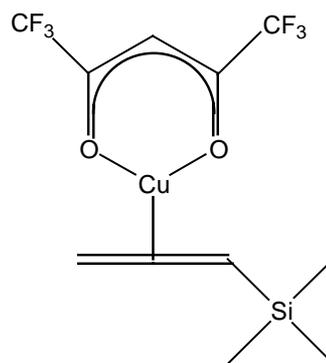


Abbildung 5.8 (Trimethylvinylsilyl)hexafluoroacetylacetonat-Kupfer ($\text{Cu}(\text{TMVS})(\text{hfac})$)

Er liegt bei Raumtemperatur (20°C) als klare, leicht gelbliche Flüssigkeit vor. Der Precursor besitzt einen Dampfdruck von 1,33mbar bei 60°C und 0,08mbar bei 20°C. Er hat somit den Nachteil, dass er thermisch sehr instabil ist und sich schon mit geringsten Spuren von Wasser, Säuren, Basen oder Sauerstoff zersetzt

[Schu]. Deshalb muss die Handhabung und Abscheidung unter Schutzgas erfolgen.

Der Precursor zersetzt sich an der Oberfläche zu einer adsorbierten Kupfer-hfac Spezies. In einer Disproportionierungsreaktion gehen zwei dieser Zwischenmoleküle in ein elementares Kupfer und das flüchtige Kupferhexafluoracetylacetonat ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$), welches im Allgemeinen von der Oberfläche wieder in die Gasphase übergeht, über (siehe Abbildung 5.22). Dabei wird das eine Kupferatom reduziert und das andere Kupferatom oxidiert und es bleibt elementares Kupfer übrig [Hamp1995a; Koda1994].

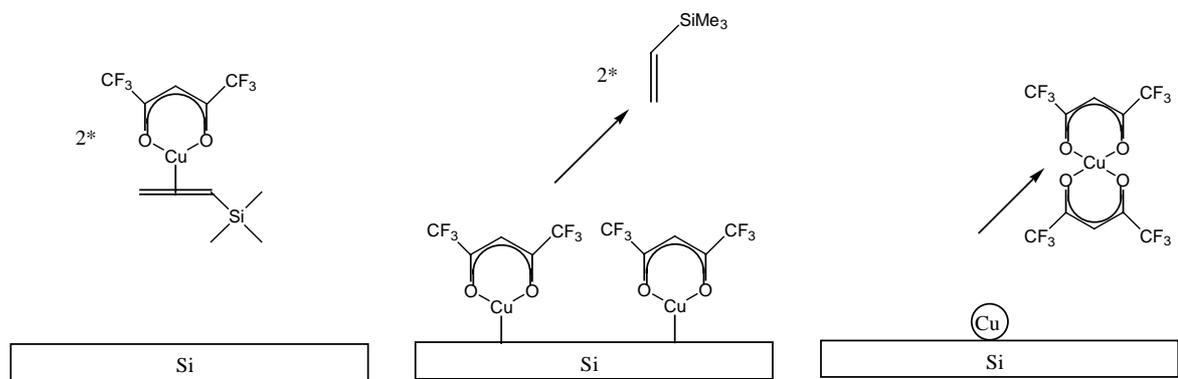


Abbildung 5.9 Abscheidungsprozess von Kupfer auf Silizium mit (Trimethylvinylsilyl)hexafluoroacetylacetonat-Kupfer

An den abgeschiedenen Kupferatomen kann dann weiterer Precursor zerfallen. Es bilden sich aber auch abhängig von der Temperatur der Abscheidung und dem dabei herrschenden Druck verschiedene Zwischenformen. Es kann zu einer Abspaltung des Kupfers kommen, wobei das hfac auf der Oberfläche gebunden vorliegt. Diese Moleküle zerfallen je nach den vorliegenden Bedingungen weiter [Koda1994].

Seine hohe Reaktivität macht diesen Precursor für Abscheidungen auf organischen Oberflächen interessant, da wie bei der Abscheidung von Gold die Nukleationskeime durch selektive, kinetisch gesteuerte Reaktionen der Precursormoleküle mit reaktiven Oberflächenfunktionalitäten, wie Thiol- oder Hydroxy-Gruppen, möglich sein sollte. Die Selektivität der Kupfer Abscheidung mit diesem Precursor hängt auf anorganischen Substraten von vielen Parametern (Druck, Temperatur, Vorbehandlung der Probe, Zusatzgase usw.) ab. Selektive Abscheidung wurde nur für spezielle Kombinationen von Reaktionsbedingungen

und Substraten gefunden [Dopp1997]. Eine selektive Abscheidung mit dem Cu(TMVS)(hfac) Precursor wurde von Jeon et al. durchgeführt [Jeon1995]. Sie strukturierten eine Al₂O₃ Schicht mit einem Octadecylsiloxan durch Mikrokontaktdrucken. Anschließend beschichteten sie die Struktur durch CVD. Sie beobachteten, dass auf den CH₃-Kopfgruppen kein Kupfer abgeschieden wurde.

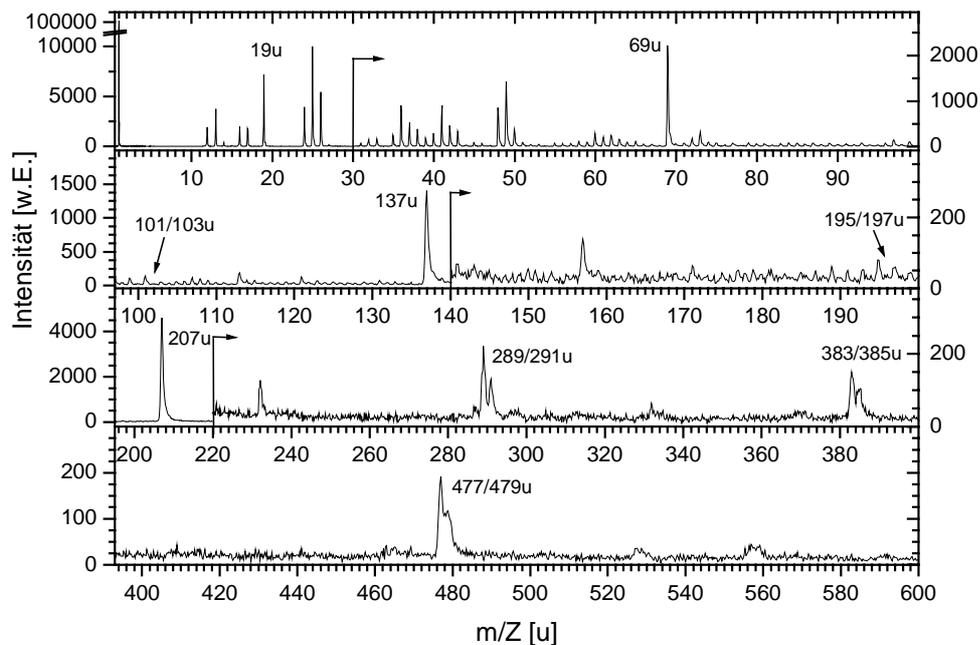


Abbildung 5.10 SD-Massenspektrum eines 1,8-Octandithiol-SAMs nach einer Stunde CVD mit Cu(TMVS)(hfac) bei 50°C im dynamischen Vakuum

Zunächst wurde in dieser Arbeit die Abscheidung von Cu(TMVS)(hfac) auf einer selbstorganisierten Schicht aus 1,8-Octandithiol untersucht. Dazu wurde der SAM in dynamischem Vakuum bei 50°C für eine Stunde bedampft. Anschließend wurde die Probe bis zur Analyse mit dem SD-Massenspektrometer unter inerten Bedingungen aufbewahrt.

Das SD-Massenspektrum (Abbildung 5.10) zeigt deutliche Unterschiede zu einer unbehandelten, selbstorganisierten Monolage aus 1,8-Octandithiol auf einem Silbersubstrat (Abbildung 5.11). Es treten Peaks auf, die sich als kupferhaltige Spezies identifizieren lassen. Wegen der deutlich niedrigeren Elektronenaffinität des Kupfers ($E_a = -1,23\text{eV}$) im Gegensatz zu Gold ($E_a = -2,31\text{eV}$) [Weas1986] können keine Signale für das Kupferanion gefunden werden. Das Spektrum wird von fluorhaltigen Fragmenten dominiert, was darauf schließen lässt, dass noch Reste des Precursors auf der Oberfläche vorliegen. Es treten keine Peaks auf, die dem

Trimethylvinylsilan (TMVS) zugeordnet werden können. Dies scheint während des Abscheidenvorgangs an der Oberfläche vollständig von der Kupferschicht zu desorbieren, was auch den Untersuchungen aus der Literatur entspricht [Lee1997; Lee1996].

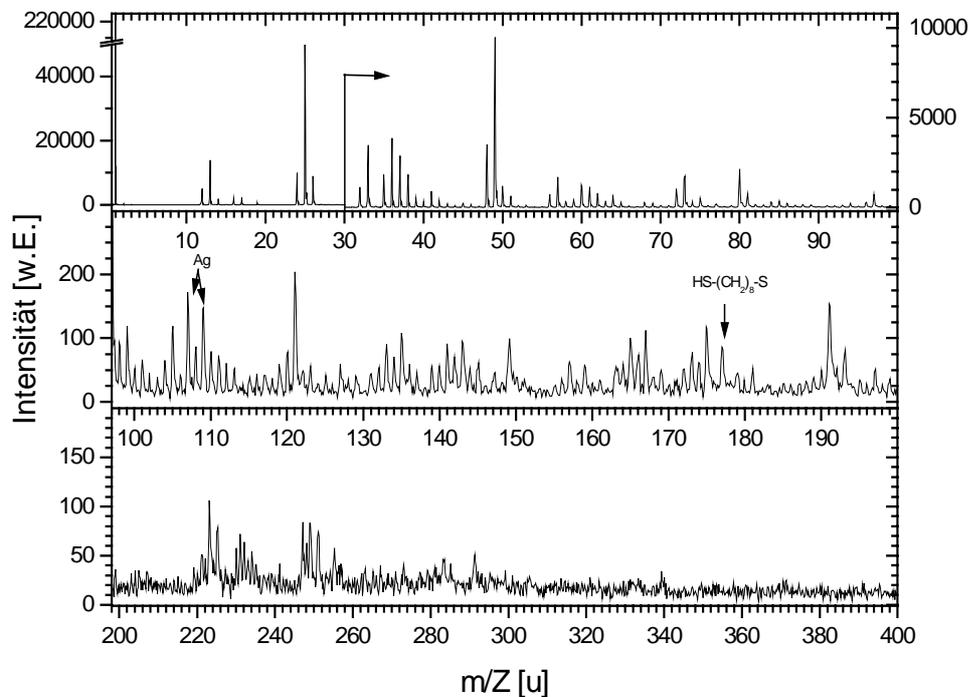


Abbildung 5.11 SD-Massenspektrum einer Monolage aus 1,8-Octandithiol

Tabelle 5.2 Zuordnung der Molekülonenfragmente der 1,8-Octandithiol Schicht nach einer Stunde CVD mit Cu(TMVS)(hfac) bei 50°C im dynamischen Vakuum.

m/Z (u)	Molekülonenfragmente
19	F
69	CF ₃
101/103	CuF ₂
137	F ₃ CCOCCO (=hfac-HCF ₃)
195/197	FCuOCF ₃ CO
207	hfac
289/291	(hfac)CuF
383/385	(hfac)CuOCF ₃ CO
477/479	Cu(hfac) ₂

Ein besonderes Augenmerk sollte darauf gerichtet werden, dass ein Massenpeak bei 477/479u auftritt. Er entspricht dem Produkt $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ der Abscheidungsreaktion und sollte eigentlich nicht mehr auf der Oberfläche vorliegen. Die anderen in dem SD-Massenspektrum auftretenden Peaks können den verschiedenen Zerfallsprodukten des $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ zugeordnet werden. Sie lassen sich durch die Ablösung und den Zerfall der Liganden erklären. Wird das Spektrum genauer betrachtet (Abbildung 5.12), so ist eine regelmäßige Abfolge von Signalen mit einer Massendifferenz von 94u zu erkennen.

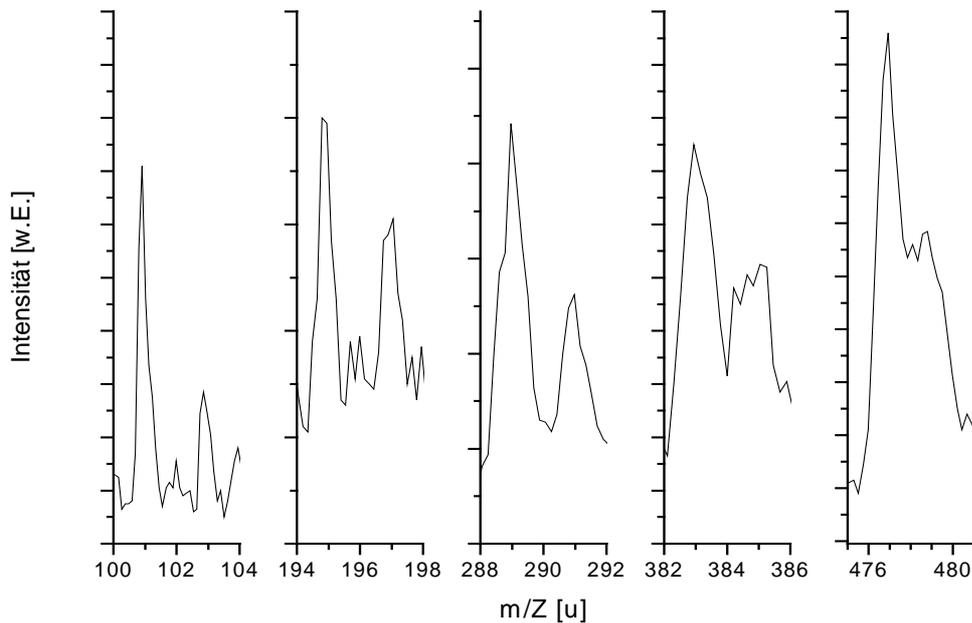


Abbildung 5.12 Massenpeaks der Zerfallsprodukte von $\text{Cu}(\text{hfac})_2$

Es treten Signale auf, die um die Masse 94u reduziert sind. Im einzelnen sind dies: 383/385u; 289/291u; 195/197u und 101/103u. Welche Teile im einzelnen abspalten oder noch auf der Oberfläche vorliegen, konnte nicht geklärt werden. Dieser Zerfallsmechanismus findet mit der Ausbildung von CuF_2 seinen Abschluss. Dieses ist das kleinste im SD-Massenspektrum nachzuweisende Fragment.

Ob der Zerfallsprozess auf der Oberfläche oder aber nach der Desorption in der Gasphase stattfindet, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Der Nachweis des Vorhandenseins von $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ deutet darauf hin, dass der in Abbildung 5.9

dargelegte Prozess zur Abscheidung nicht zur Erklärung aller Vorgänge ausreicht.

Prinzipiell wird sich die Anbindung des Kupfers an einer selbstorganisierten Monolage von dem oben beschriebenen Mechanismus unterscheiden. Eine Anbindung von Kupfer auf dem Thiol sollte kovalent sein, wobei der Nachweis einer Kupfer-Schwefel Bindung jedoch nicht erbracht werden konnte. Die ersten Schritte der Abscheidung sind bisher nicht geklärt.

Als mögliche Erklärungen für die auftretenden Fragmente kann angeführt werden, dass das auf der Oberfläche gebundene $\text{Cu}(\text{hfac})$ (siehe mittleres Bild in Abbildung 5.9) bei dem Desorptionsprozess von der Oberfläche gelöst wird und das $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ sich in der Gasphase bildet, welches dann auch wieder zerfällt. Der hohen Anteil an Fluorverunreinigungen in dem mit CVD abgeschiedenen Film kann durch die Oberflächenadsorbate erklärt werden. Wie in Abbildung 5.13 gezeigt, gibt es verschiedene je nach Reaktionsbedingungen vorliegende Oberflächenadsorbate [Hamp1995c]. Hierbei könnte noch $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ physisorbiert ebenso wie die anderen Fragmente auf der Oberfläche vorliegen. Wenn das $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ physisorbiert auf der Oberfläche vorliegt, ist es aber auch nicht auszuschließen, dass die beobachteten Fragmente bei dem Desorptionsprozess der SD-Massenspektrometrie gebildet werden.

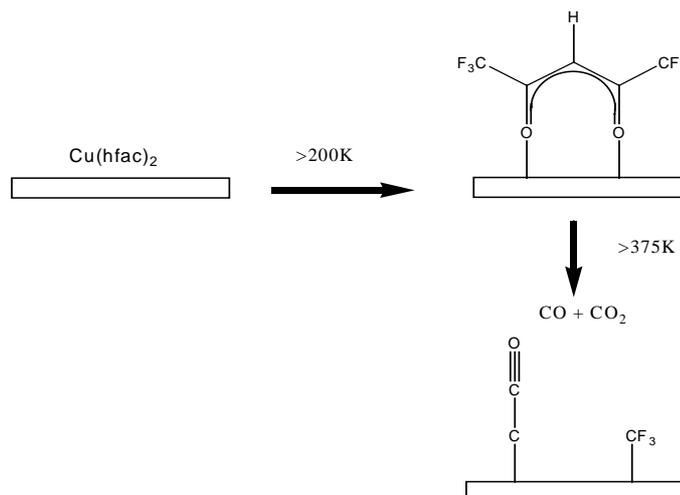


Abbildung 5.13 Zerfallsmechanismus von $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (nach [Hamp1995c])

Die Massensignale aus Abbildung 5.12 könnten durch die Fragmente und desorbierten Moleküle, die in Abbildung 5.14 dargestellt sind, erklärt werden.

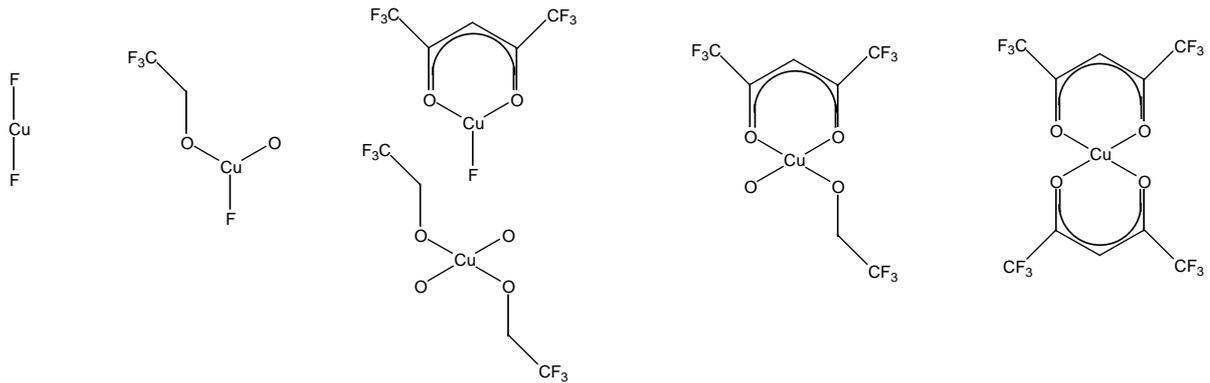


Abbildung 5.14 Mögliche auf der Oberfläche vorliegende Fragmente der Kupfer Abscheidung

Bei der Abscheidung mittels CVD ist es im Allgemeinen schwierig die Liganden von der Oberfläche vollständig zu entfernen. Es bildet sich zwar eine Schicht nahezu reinen Metalls, aber auf der Oberfläche verbleiben immer noch Reste, die unbestimmt sind. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit durchgeführten XPS Messungen.

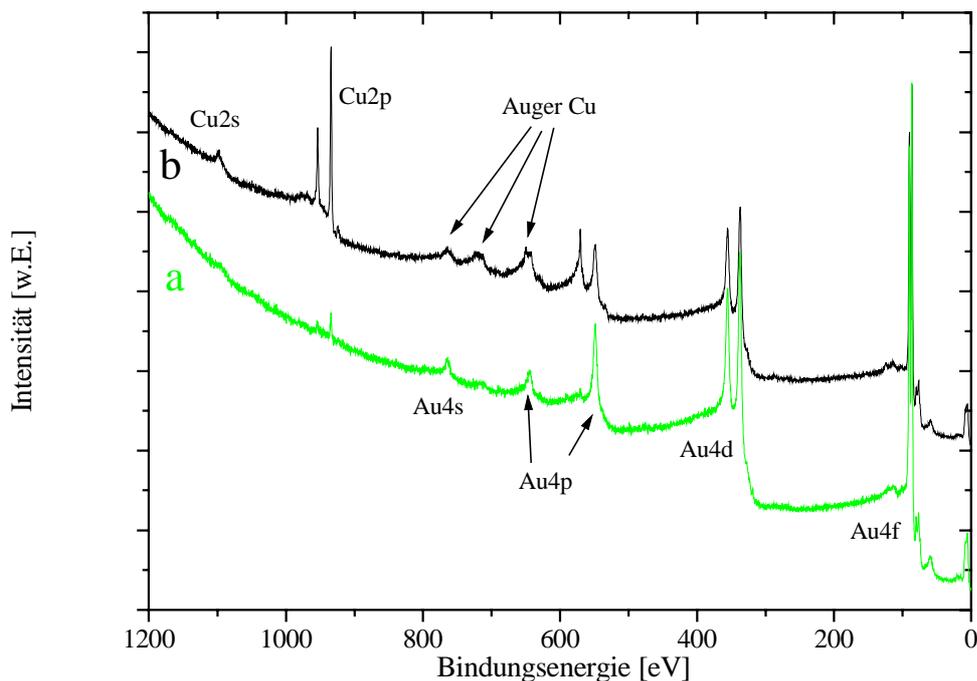


Abbildung 5.15 XPS Übersichtsspektrum eines 1,8-Octandithiol-SAMs auf Gold nach 1 Stunde CVD mit Cu(TMVS)(hfac) im dynamischen Vakuum bei 50°C nach a) 1 Minute und b) 10 Sekunden sputtern.

Bei den Messungen wurden nur Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff auf den beschichteten Proben gefunden [Wint2000]. Dies ist ein aus der Literatur [Lee1995] bekanntes Verhalten. Ein Nachweis von Kupfer mit XPS war nur

möglich, nachdem die Proben für mindestens 10s gesputtert und anschließend gemessen wurden. Abbildung 5.15 zeigt die XPS-Übersichtsspektren für eine die Kupferabscheidung mit Cu(TMVS)(hfac) nach der Sputterzeit von 10s (b) und nach 1min (a). In dem Spektrum, dass nur kurze Zeit gesputtert wurde, ist deutlich zu erkennen, dass Kupfer bei dem CVD Prozess im dynamischen Vakuum abgeschieden wurde. Die Zuordnung der Peaks in dem XPS-Spektren sind in Tabelle 5.3 zu sehen.

Tabelle 5.3 Zuordnung der Signale des XPS-Spektrums der 1,8-Octandithiol Schicht nach einer Stunde CVD mit Cu(TMVS)(hfac) bei 50°C im dynamischen Vakuum (nach [Moul1992]).

Bindungsenergie (eV)	Signale (XPS und Auger)
84/88, 335/353, 547/643, 763	Gold
570, 650, 720	Augerpeaks Kupfer
932/953	Cu2p
1097	Cu2s

Des weiteren sind neben den Kupfersignalen, die Signale des Goldsubstrates zu sehen. Weitere Peaks sind in dem Übersichtsspektrum nicht sichtbar. Nach einer Sputterzeit von 1 Minute wird die Intensität der Gold Peaks deutlich größer und die Intensität der zu dem Kupfer gehörenden Peaks wird geringer. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Kupferschicht nach einer Minute Sputterzeit fast vollständig von der Oberfläche der selbstorganisierten Monolage entfernt wurde. Zur genaueren Interpretation der XPS-Daten sind in Abbildung 5.29 Detailspektren des Au4f, des Cu2p, des Sauerstoff O1s und des Fluor F1s dargestellt. Auch hier ist wieder deutlich zu erkennen, dass bei den gewählten Bedingungen für den Precursor Cu(TMVS)(hfac) ein Kupferfilm abgeschieden wurde. Allerdings treten in den Spektren der nur 10 Sekunden gesputterten Probe Signale auf, die auf eine Verunreinigung des Films mit Sauerstoff hindeuten. Diese Beimischung verschwindet bei einer Sputterzeit von einer Minute, wobei der Film aber auch nahezu vollständig abgetragen wurde. Es sind aber weder nach 1min oder auch nach nur 10s Sputtern Signale von Fluor zu finden. Die abgeschiedenen Kupferfilme weisen also keine Beimischungen von Fluor auf.

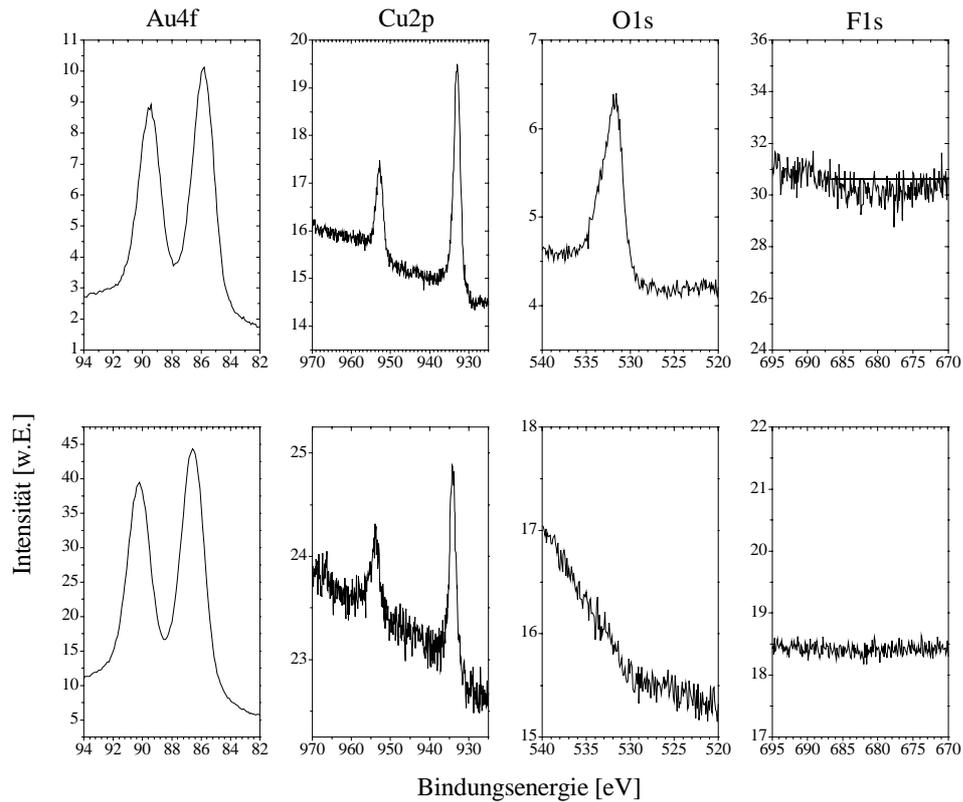


Abbildung 5.16 XPS Detailspektren des Au4f, des Cu2p, des O1s, und des F1s Signals eines 1,8-Octandithiol-SAMs auf Gold nach 1 Stunde CVD mit Cu(TMVS)(hfac) im dynamischen Vakuum bei 50°C nach 10 Sekunden (oben) und 1 Minute (unten) sputtern.

Werden die Ergebnisse der massenspektroskopischen und der XPS Untersuchung der CVD-Abscheidung zusammengefasst, kann festgestellt werden, dass mit dem Precursor (Trimethylvinylsilyl)hexafluoroacetylacetonat-Kupfer ein Kupfer Film auf einem mit SH-Gruppen terminierten SAM abgeschieden werden kann. Die abgeschiedene Schicht ist in den obersten Lagen mit Ligandenresten des Precursors belegt. Durch Sputtern können die Verunreinigungen jedoch entfernt werden. In den SD-Massenspektren gibt es keine eindeutigen Hinweise auf das Kupfer selbst, da keine Kupferionen detektiert wurden. Der Nachweis gelang nur mit XPS. Die Detektion von Sauerstoff ist mit dem SD-Massenspektrometer schwierig, da Peaks, die dem Sauerstoff ($m/Z=16u$) zugeordnet werden können auch auf den Referenzspektren einer reinen unbeschichteten Goldprobe zu finden sind [Wohl1997]. Somit ist keine Aussage darüber möglich, ob Sauerstoff vorliegt. Es werden in den Spektren jedoch keine Kupferoxide gefunden. Warum in den XPS Messungen

Sauerstoff und in den SD-Massenspektren jedoch keine oxidierte Kupferspezies zu detektieren ist, konnte nicht geklärt werden. In vorgehenden Messungen konnte mit dem SD-Massenspektrometer Aluminiumoxid nachgewiesen werden, so dass theoretisch auch die Kupferoxide zu sehen sein müssten [Käsh1999; Wint2000].

Rückschlüsse auf die chemische Struktur der abgeschiedenen Kupferschicht sind mit den SD-Massenspektren nicht möglich. Denn selbst bei Messungen an reinen Kupferschichten treten keine nennenswerten Kupfer Anionen Signale auf.

Nachdem in den vorangegangenen Untersuchungen eine mit Liganden verunreinigte Oberfläche des abgeschiedenen Kupfer festgestellt wurde, soll als nächstes untersucht werden, ob die Schicht für einen weiteren Selbstorganisationsschritt zugänglich ist.

Des weiteren kann mit diesem Experiment überprüft werden, ob die dem Fluor und den Liganden zugeordneten Signale weiterhin vorkommen, oder aber die Liganden entweder von der Oberfläche durch eine Thiolanbindung verdrängt oder die Precursorreste und -fragmente von der Oberfläche abgelöst werden.

Deshalb wurde ein 1,8-Octandithiol SAM nach der Abscheidung von Kupfer direkt in eine Lösung von Biphenylthiol eingelegt. Das Ergebnis der massenspektroskopischen Untersuchung ist in Abbildung 5.17 zu sehen. Keines der fluorhaltigen Fragmente kann mehr nachgewiesen werden. Sogar der Peak bei der Masse $m/Z=19u$ ist verschwunden, was gleichbedeutend mit dem Verschwinden des Fluors von der Oberfläche ist. D.h. alle Liganden des Precursormoleküls sind von der Oberfläche dissoziiert. Statt dessen treten Peaks bei der Masse $m/Z=185u$; $m/Z=233u$ und $m/Z=279/281u$ auf. Sie lassen sich als das Biphenylthiolat, das Biphenylsulfonat und das Biphenylthiolat-Kupfer identifizieren.

Damit wurde mit der Spontane-Desorption-Massenspektrometrie und den Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie Messungen die erfolgreiche Abscheidung von Kupfer auf einer organischen mit Thiol funktionalisierten, selbstorganisierten Schicht nachgewiesen.

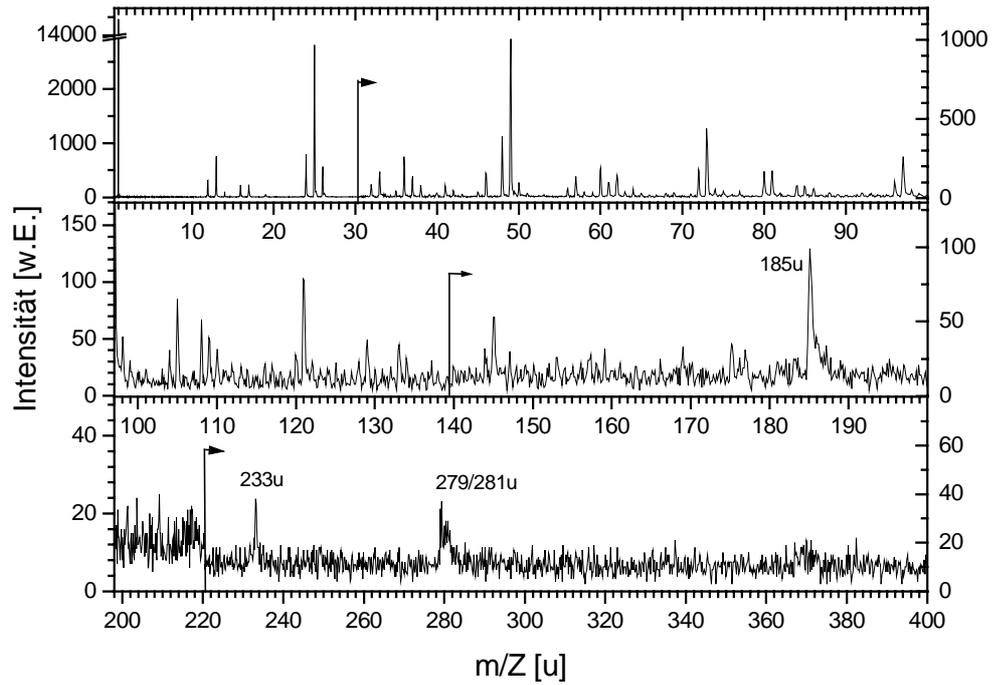


Abbildung 5.17 *SD-Massenspektrum eines 1,8-Octandithiol SAMs nach Abscheidung von Kupfer und Einlegen in eine Lösung von Biphenylthiol*

6 Verfolgung von chemischen Reaktionen in einem dünnen Film

Um die Möglichkeiten der SD-Massenspektrometrie aufzuzeigen, wurden Versuche zur Verfolgung von chemischen Reaktionen in ultradünnen Polymerfilmen unternommen. Dazu wurden von R. Sterthaus Langmuir-Blodgett-Kuhn Schichten (LBK-Schichten) aus dem von ihm synthetisierten Copolymer

Poly[N-(3-methacrylpropyl)-3,4-dimethylmaleinsäureanhydrid-co-*tert.*butylmethacrylat] ($P[tBMA_1-co-DMIMA_{0,11}]$) hergestellt (Abbildung 6.1) [Ster2001]. Langmuir-Blodgett-Kuhn Schichten sind Monolagen oder Multilagen, die von einer Luft-Wasser-Grenzfläche auf ein Substrat übertragen werden [Ulma1991a]. Dabei besitzen die zu übertragenden Moleküle eine hydrophyle und eine hydrophobe Gruppe, so dass sie an der Luft-Wasser-Grenzfläche eine Monolage bilden können. Zur näheren Einzelheiten sei hier auf die Literatur verwiesen [Blod1935; Lang1917; Ulma1991b].

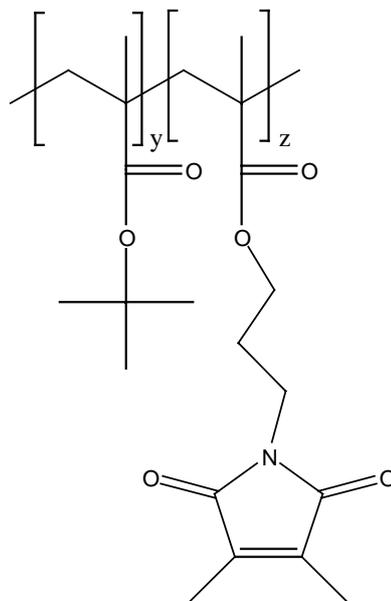


Abbildung 6.1 *Poly[N-(3-methacrylpropyl)-3,4-dimethylmaleinsäureanhydrid-co-*tert.*butylmethacrylat] ($P[tBMA_1-co-DMIMA_{0,11}]$)*

Das Copolymer kann unter Bestrahlung mit UV-Licht eine Vernetzungsreaktion durchlaufen und bildet ein Netzwerk aus. Das Netzwerk wird in einem nächsten Schritt durch Gasphasenhydrolyse in Chlorwasserstoffgas in ein anionisches Elektrolytnetzwerk überführt [Eske1998; Meie1999; Meng1998].

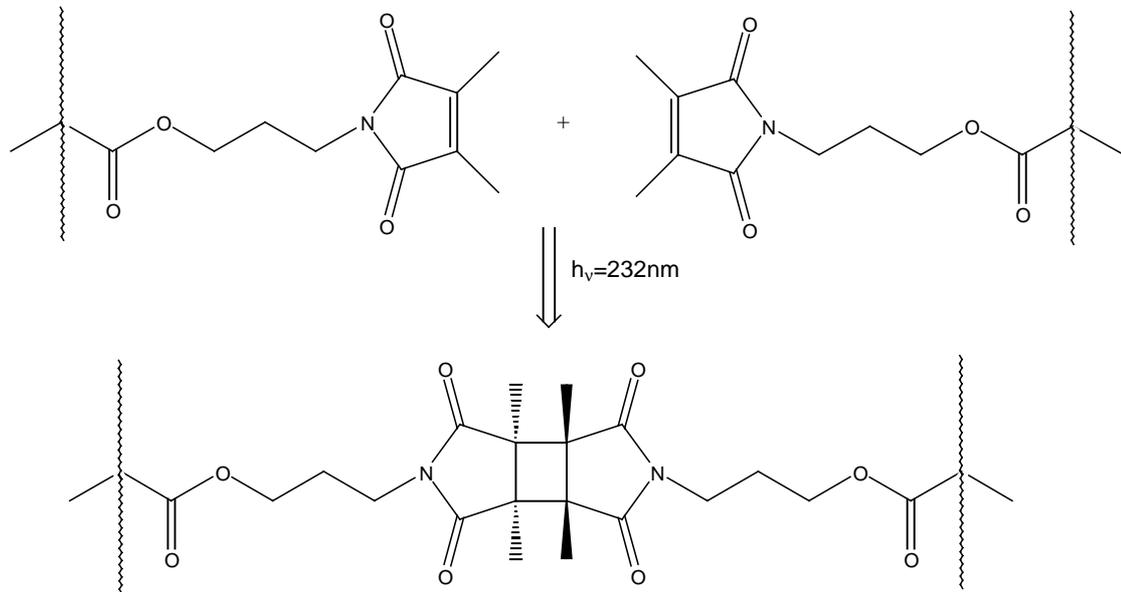


Abbildung 6.2 Photovernetzung durch [2+2]-Cycloaddition der Maleinimidylgruppen am Methacrylrückgrat

Nach der Filmpräparation mittels LBK-Technik, wurde er durch Belichtung mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von 232nm vernetzt. Die Photoreaktion ist eine [2+2]-Cycloaddition der Dimethylmaleinimidylgruppen am Methacrylatrückgrat des Copolymers (Abbildung 6.2). Dabei reagieren nur Gruppen, die in der korrekten topochemischen Position zueinander stehen [Berg1984; Berg1983; Fint1985; Zwei1983].

Ein Massenspektrum von zwanzig LBK-Schichten des Copolymeren vor der Photovernetzung ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

In diesem Spektrum lassen sich deutlich Peaks identifizieren, die dem Copolymer P[tBMA₁-co-DMIMA_{0,11}] zugeordnet werden können. Das Signal bei 57u stammt von der tert.butyl-Gruppe (C(CH₃)₃) und das Signal bei m/Z=15u von der Methylgruppe (CH₃) oder dem Stickstoff. Stickstoff als Peakursache ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da nur negativ geladene Ionen detektiert werden.

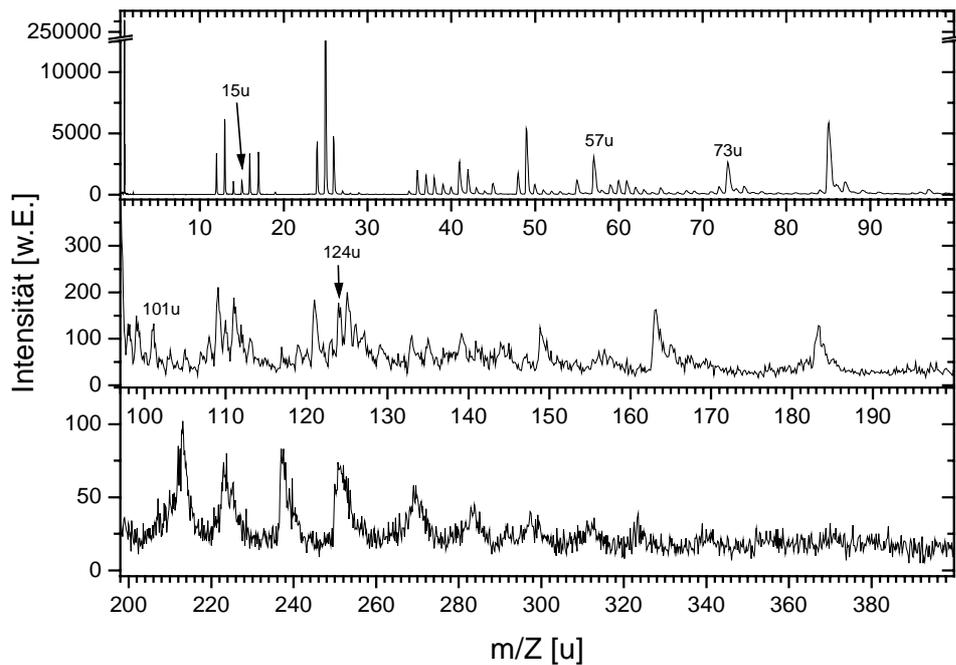


Abbildung 6.3 SD-Massenspektrum von 20 Lagen $P[tBMA_1-co-DMIMA_{0,11}]$

Tabelle 6.1 Zuordnung der Molekülionenfragmente des SD-Massenspektrums von 20 Lagen $P[tBMA_1-co-DMIMA_{0,11}]$

m/Z (u)	Molekülionenfragment
15	CH_3 , (N)
57	$C(CH_3)_3$; tert.butyl-Gruppe
73	$OC(CH_3)_3$
101	$COOC(CH_3)_3$
124	Imidring

Nach der Bestrahlung mit UV-Licht für eine Dauer von 2 Stunden wurde ein weiteres Massenspektrum aufgezeichnet (Abbildung 6.4). Es zeigt keine wesentlichen Unterschiede zur unvernetzten Probe. Alle Peaks, die zur Identifikation des Copolymeren benutzt wurden, tauchen in nahezu ungeänderter Form auch in dem vernetzten Film wieder auf. Eine Bestätigung der Vernetzung konnte mit den Ergebnissen der SD-Massenspektrometrie nicht erfolgen. Es wird beobachtet, dass die Intensität der Peaks bei höheren Massen abnimmt.

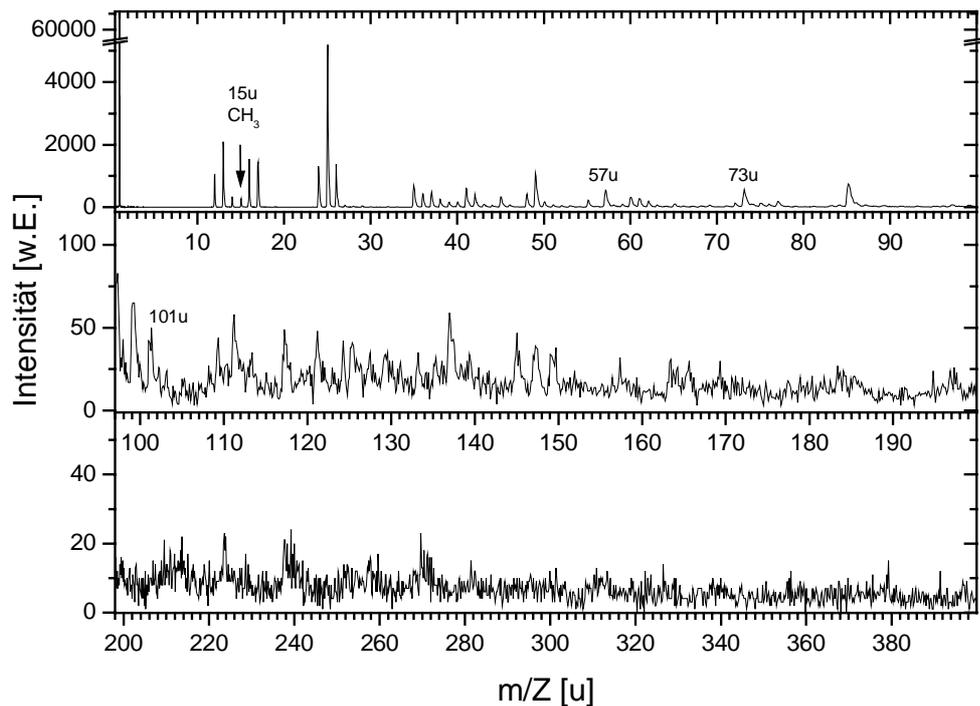


Abbildung 6.4 SD-Massenspektrum von 20 Schichten $P[tBMA_1\text{-co-DMIMA}_{0,11}]$ nach der Photovernetzung

Die Anzahl der größeren Fragmente des Polymeren, die desorbiert werden, wird also geringer. Entweder liegen die Fragmente nun in geänderter Form vor oder aber die Struktur des Filmes hat sich durch die Vernetzung geändert, wodurch die Desorptionswahrscheinlichkeit für die Fragmente abnimmt.

Um die erfolgte Vernetzung des Copolymeren $P[tBMA_1\text{-co-DMIMA}_{0,11}]$ zu untersuchen und den Nachweis einer möglichen Änderung der Struktur des Filmes zu erbringen, wurden Wellenleitermoden-Spektroskopie Experimente durchgeführt. Dazu wurde ein Wellenleiter aus Tantalpentoxid mit Hexamethyldisilazan hydrophobisiert. Anschließend erfolgte die Filmpräparation analog dem bisher beschriebenen Verfahren. Ein Modenspektrum des mit 20 Schichten des Copolymeren beschichteten Wellenleiters vor der Photovernetzung ist in Abbildung 6.5 gezeigt.

Nachdem die Photovernetzung erfolgte, wurde wiederum ein Modenspektrum (Abbildung 6.6) aufgezeichnet. Es ist eine deutliche Verschiebung der Maxima zu beobachten (schwarze Kurve vor, graue Kurve nach der Vernetzungsreaktion).

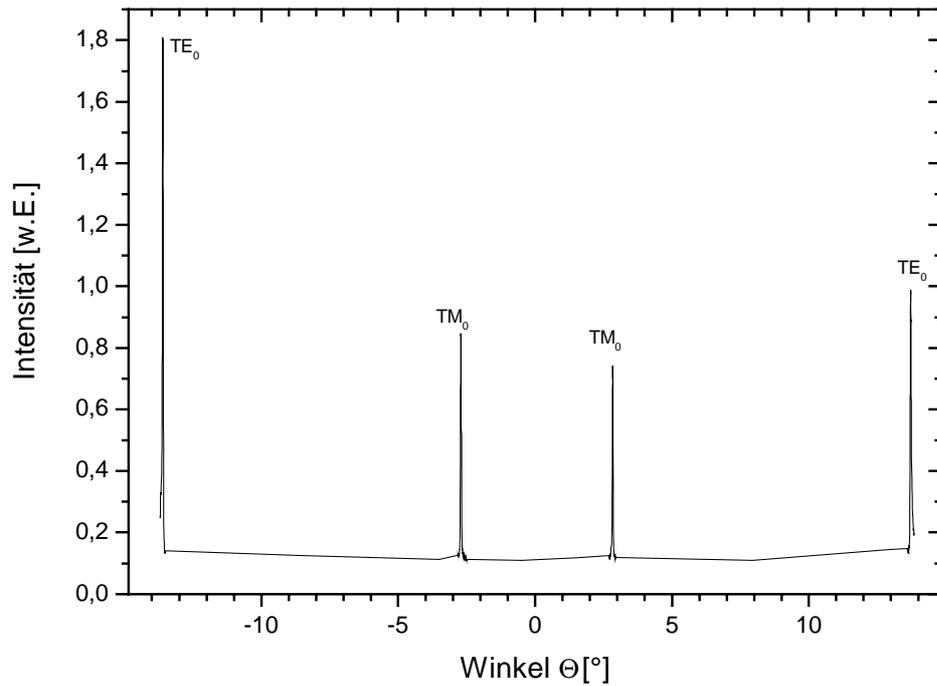


Abbildung 6.5 Wellenleitermodenspektrum eines Tantalpentoxidwellenleiters, der mit 20 Schichten des Copolymeren $P[tBMA_1\text{-co-DMIMA}_{0,11}]$ beschichtet wurde.

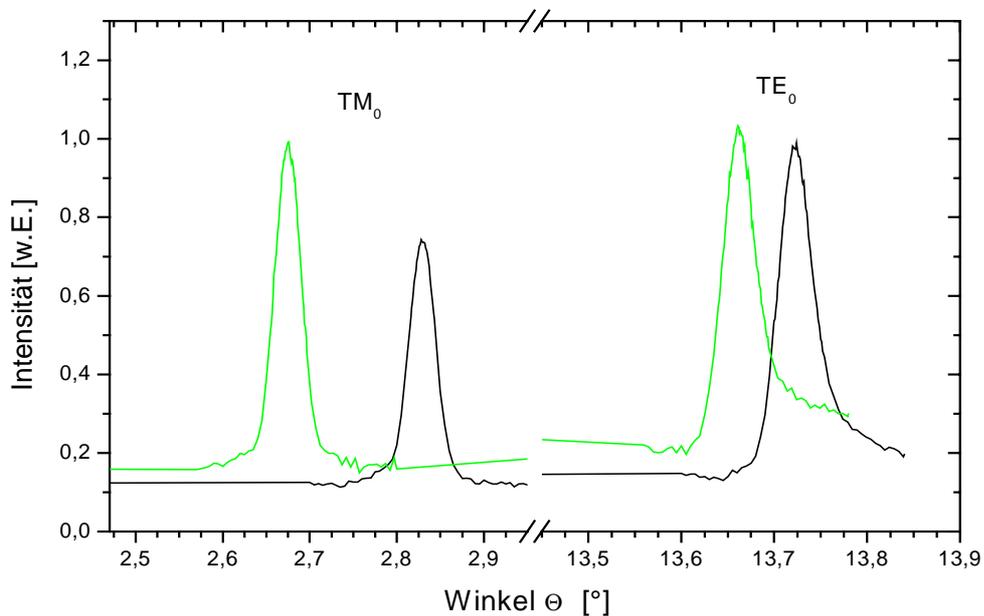


Abbildung 6.6 Winkelposition der Moden vor (schwarze Kurve) und nach der Photovernetzung (graue Kurve)

Die Verschiebung der Moden zu kleineren Winkeln deutet auf eine Veränderung der optischen Eigenschaften des $P[tBMA_1\text{-co-DMIMA}_{0,11}]$ Films hin. Die Auswertung zeigt, dass die effektiven Brechungsindizes der Moden kleiner

werden. Bei der Vernetzungsreaktion ändern sich dem zu Folge die Eigenschaften des Films. Eine genaue Diskussion erfolgt später in diesem Kapitel.

Die Vernetzungsreaktion wurde von R. Sterthaus mittels UV-Vis Spektroskopie nachgewiesen [Ster2001]. Er findet, dass die zu der Dimethylmaleinimidylgruppe gehörende Absorptionsbande verschwindet und die Vernetzungsreaktion ist nach 2 Stunden abgeschlossen.

Zur Hydrolyse (Verseifung) wird der Film bei 80°C einer gesättigten Chlorwasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt. Die abgespaltene tert.butyl-Gruppe verläßt den Film als gasförmiges Isobuten. Es bleibt eine Carboxylgruppe übrig und es entsteht Polymethacrylsäure (PMAA) (Abbildung 6.7).

Zur zeitabhängige Untersuchung der chemischen Reaktion wurden Reaktionszeiten von t=0min, 30min, 60min, 90min und 240min gewählt. Es wurde jeweils ein Spektrum einer Probe nach diesen Zeitintervallen aufgenommen. Exemplarisch sind in Abbildung 6.8 die Messungen des unverseiften Films und Filmen nach der Reaktionszeit von 60min und 240 min gezeigt.

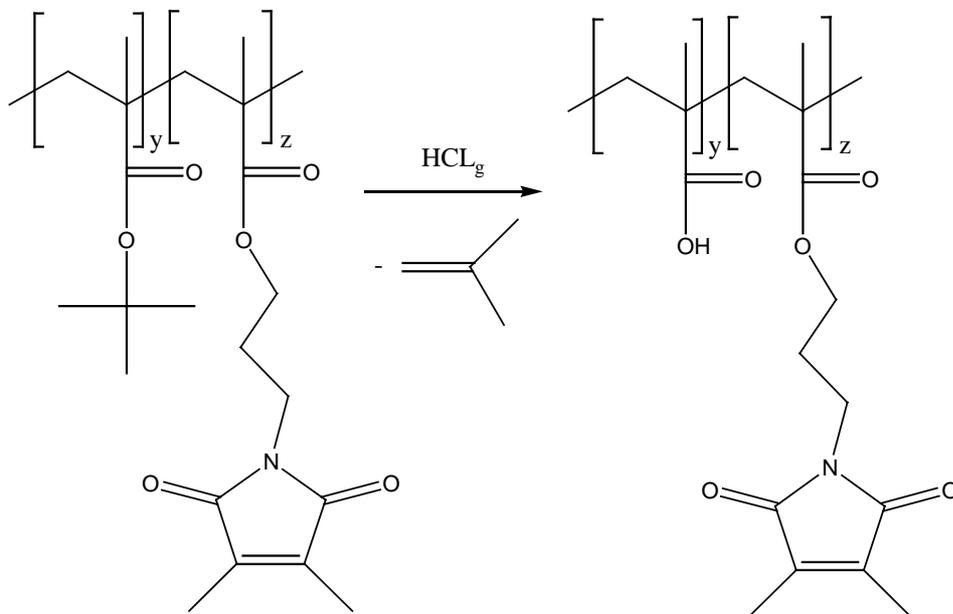


Abbildung 6.7 Hydrolyse des Copolymeren bei Exposition des Filmes in gasförmige HCl unter Abspaltung von Isobuten

Die Intensität der Peaks, die der tert.butyl-Gruppe zugeordnet werden, nimmt ab. Ebenso ist zu beobachten, dass das Signal bei $m/Z=15u$ verschwindet. Das Signal bei der Masse $m/Z=57u$ verschwindet ebenfalls nahezu vollständig.

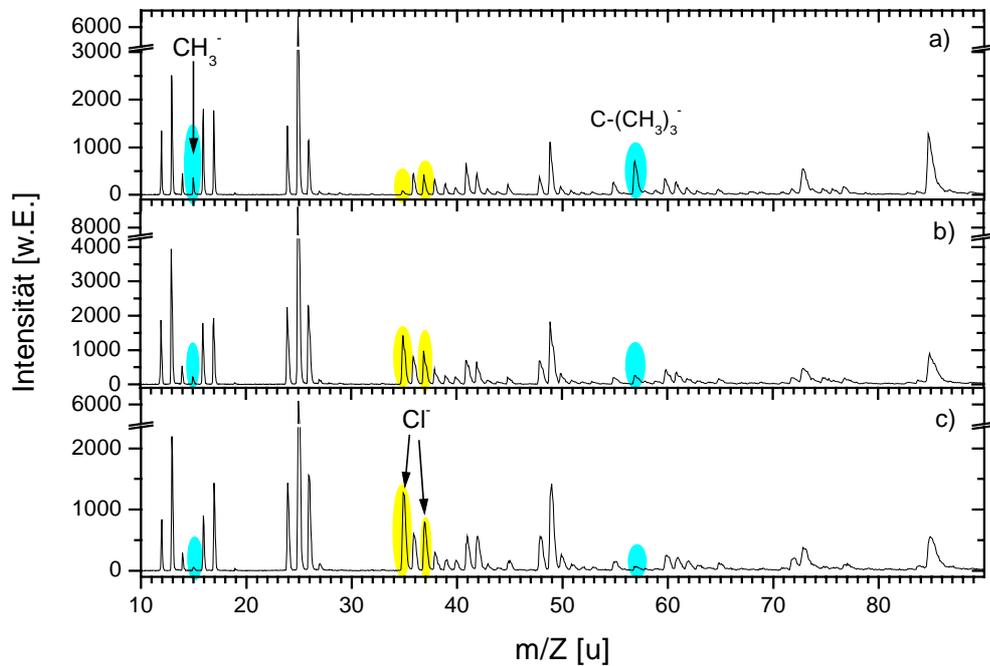


Abbildung 6.8 SD-Massenspektrum von 20 Lagen $P[tBMA_1-co-DMIMA_{0,11}]$ a) vor der Verseifung b) 60min Verseifungsreaktion c) 240min

Unerwartet treten zusätzliche Peaks bei der Masse $m/Z=35/37u$ auf. Diese passen genau zu dem Isotopenmuster, das von Chlor erzeugt wird. Das Verhältnis der Signale bei $m/Z=35u$ und $m/Z=37u$ entspricht genau dem natürlichen Isotopenverhältnis von drei zu eins [Weas1986]. In den verseiften Filme ist Chlor zu finden, was von dem Reaktionsschema her nicht erwartet wird. In welcher Form oder an welcher Stelle das Chlor in dem Film vorliegt kann durch die SD-Massenspektren nicht geklärt werden. Dies wäre unter Umständen mit Hilfe eines Tiefenprofils bei einer SIMS Messung möglich.

Wird eine genauere Analyse der Spektren mit Hilfe der Integration der Peaks durchgeführt, so kann eine zeitabhängige Intensitätskurve erstellt werden. Abbildung 6.9 zeigt deutlich die zeitliche Abnahme des CH_3 und des $C(CH_3)_3$ Signals. Die Erklärung der unterschiedlich starken Abnahme der normierten Intensitäten kann über die Änderung der Schichtstruktur erfolgen. Da der Copolymerfilm durch LBK Technik auf das Substrat aufgezogen wurde, liegt im

Film eine Orientierung vor. Außerdem sind im Film außer an der tert.butyl-Gruppe weiter CH_3 -Gruppen vorhanden.

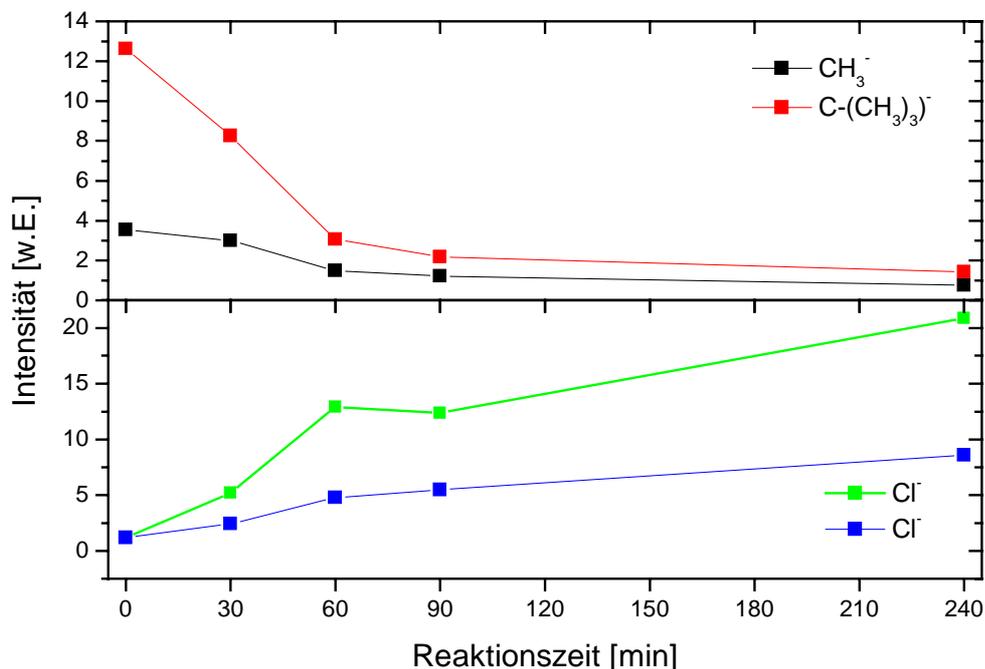


Abbildung 6.9 Ausbeute ausgewählter Fragmentpeaks mit der Reaktionszeit der Verseifung

Wenn nun die tert.butyl-Gruppe zur Oberfläche hin ausgerichtet ist, wird diese bei der Untersuchung mit der SD-Massenspektrometrie bevorzugt analysiert. Bei der Reaktion verschwinden aber nur die tert.butyl-Gruppen komplett, ohne die anderen CH_3 -Gruppen des Moleküls zu beeinflussen. Sie werden auch weiterhin in den SD-Massenspektren nachgewiesen.

Zur weiteren Untersuchung der Hydrolyse wurden Wellenleitermoden-Spektroskopie Experimente durchgeführt. Sie zeigen, dass sich bei dieser Reaktion die Lage der Moden zu kleineren Winkeln (Abbildung 6.10) verschiebt. Die Auswertung der Koppelbedingungen ergibt, dass die effektiven Brechungsindizes kleiner werden.

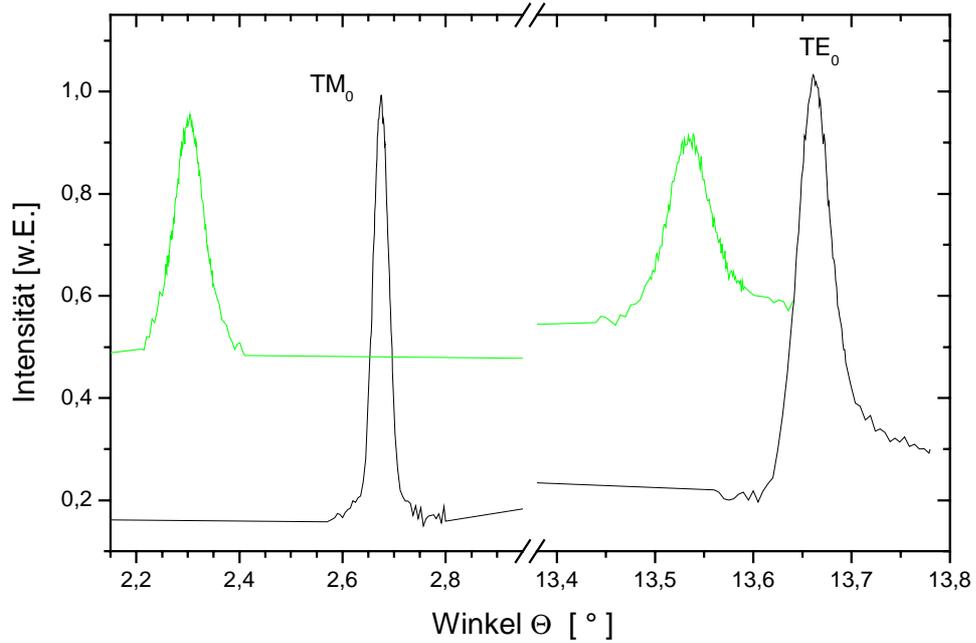


Abbildung 6.10 Verschiebung der Wellenleitermoden nach der Verseifungsreaktion in gasförmigen Chlorwasserstoff

Werden die Wellenleitermodenexperimente zusammengefasst, so ergibt sich für die effektiven Brechungsindizes folgendes Bild (Abbildung 6.11).

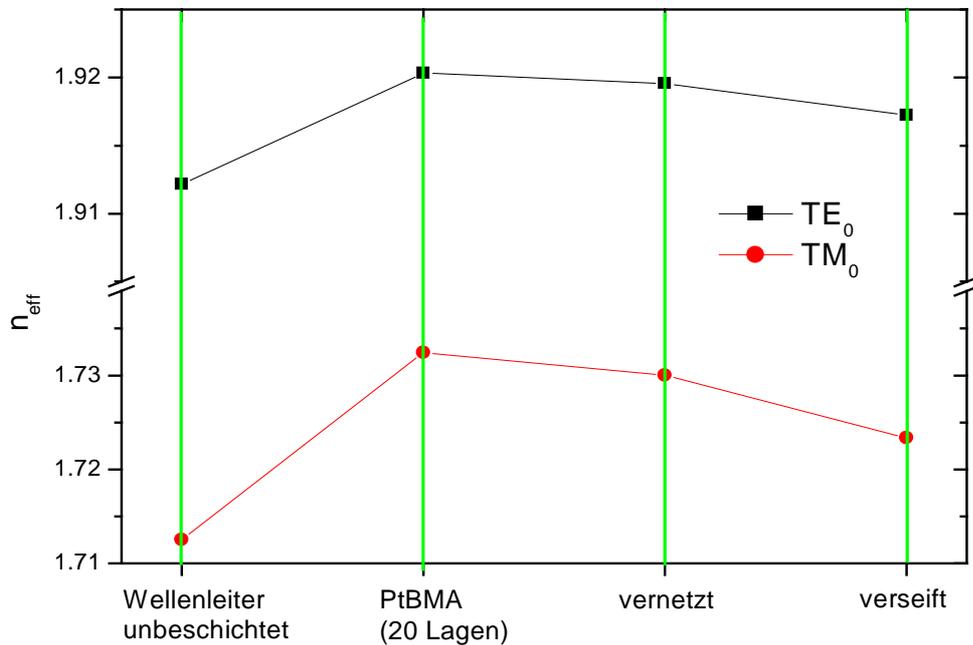


Abbildung 6.11 Effektive Brechungsindizes während der Herstellung des Polyelektrolytnetzwerkes

Unter der Annahme, dass die Schichten homogen und optisch isotrop sind, können durch den Transfer Matrix-Algorithmus Aussagen über die Schichtdicke

und den Brechungsindex gemacht werden (siehe Kapitel 3.6). Tabelle 6.2 zeigt die so erhaltenen Zahlenwerte.

Tabelle 6.2 Auswertung der Wellenleitermodenexperimente

	Wellenleiter unbeschichtet	PtBMA (20 Lagen)	PtBMA vernetzt	PtBMA verseift
α (TE)	13.1817°	13.6625°	13.6173°	13.4794°
α (TM)	1.6280°	2.7697°	2.6304°	2.2484°
$\Delta\alpha$ (TE)		0.4808°	-0.0452°	-0.1379°
$\Delta\alpha$ (TM)		1.1418°	-0.1394°	-0.3820°
n_{eff} (TE)	1.9122	1.9203	1.9196	1.9172
n_{eff} (TM)	1.7125	1.7324	1.7300	1.7234
Δn_{eff} (TE)		0.0082	-0.0008	-0.0023
Δn_{eff} (TM)		0.0199	-0.0024	-0.0067
d (nm)	162.653	16.580	13.667	6.854
n	2.209	1.463	1.485	1.582

Die Tabelle zeigt die Winkel α , die Winkelverschiebung zu der vorherigen Messung $\Delta\alpha$, die effektiven Brechungsindizes n_{eff} , die Änderung der effektiven Brechungsindizes Δn_{eff} jeweils für die zwei verschiedenen Polarisierungen (TE, TM), die Schichtdicke d in nm und den Brechungsindex n. Mit dem verwendeten Aufbau ist es möglich die Lage der Moden bis auf 0,003° zu bestimmen. Daraus ergeben sich für die effektiven Brechungsindizes einen Fehler von $\pm 0,0005$, für die Schichtdicken eine Abweichung von $\pm 1 \text{ \AA}$ und für den Brechungsindex $\pm 0,005$. Es ist deutlich die Änderung der Parameter der Schicht zwischen den einzelnen Präparationsschritten zu erkennen.

Die Schichtdicke von 166Å für 20 Lagen des Copolymeren entspricht etwa den theoretischen Erwartungen mit ca. 10Å pro Monolage. Bei der anschließenden Vernetzung kompaktiert der Film, was sich in einem höheren Brechungsindex und einer kleineren Filmdicke bemerkbar macht. Die Änderungen der Schichtdicke und des Brechungsindex sind bei der folgenden Verseifungsreaktion

noch wesentlich größer. Die Dicke nimmt um ca. 50% ab und der Brechungsindex erhöht sich um fast 0,1. Der Brechungsindex steigt auf $n=1,58$ für das Polymer und liegt in dem Rahmen, der für die meisten Polymer erwartet wird (PMMA $n=1,5$, PS=1,6). Allerdings sind die Annahmen für die Auswertung der Winkelverschiebungen für LBK Film nicht streng gültig. Normalerweise sind LBK-Schichten hochgeordnet und deshalb nicht isotrop. Aber durch die Vernetzung und die Hydrolyse verändert sich die Struktur der Filme. Es kann sogar zu einer teilweisen Entnetzung der Filme vom Substrat kommen [persönliche Mitteilung R. Sterthaus]. Vielmehr sollten sie als Anhaltspunkte für das Verständnis der Prozesse der einzelnen Schritt dienen. Jedoch lieferten Röntgenreflektogramme, die von R. Sterthaus [Ster2001] aufgenommen wurde, Filmdicken in ähnliche Größenordnungen und die beobachteten Änderung der Dicken bei den einzelnen Schritten gehen in genau die gleiche Richtung. Daher sind die mit Wellenleitermoden-Spektroskopie bestimmten Schichtparameter als Anhaltspunkte für das Verständnis der Prozesse der einzelnen Schritte plausibel. Um die mit der SD-Massenspektrometrie gewonnenen Ergebnisse zu verifizieren, wurden IR-Spektroskopie Messungen durchgeführt. Abbildung 6.12 zeigt Ergebnisse diese Messungen an 100 Lagen des Copolymeren P[tBMA₁-co-DMIMA_{0,11}].

In Tabelle 6.3 ist die Zuordnung der Banden ersichtlich. Die tert.butyl-Gruppe weist eine Doppelbande bei $\nu=1368\text{cm}^{-1}$ und $\nu=1394\text{cm}^{-1}$ auf. Hierbei handelt es sich um die charakteristische Deformationsschwingung. Die Intensität der Schwingung nimmt mit zunehmender Dauer der Hydrolyse in dem Chlorwasserstoffgas ab. Und die Schwingung bei $\nu=1368\text{cm}^{-1}$ verschwindet vollständig. Die bei ca. 1700cm^{-1} auftretende Absorptionsbande setzt sich aus der Carbonylbande und der Schwingung des Imidringes zusammen. Die Carbonylbande bei $\nu=1702\text{cm}^{-1}$ verschiebt sich bei der Verseifung zu niedrigeren Wellenzahlen, da die tert.butyl-Gruppe abgespalten wird. Somit ändern sich die Masse, die an dieser Bindung hängt. Die Carbonylgruppe hat dadurch eine andere Wechselwirkungskonstante. Der Peak scheint somit verbreitert, was aber nur auf die Verschiebung zurückzuführen ist. Es ist deutlich eine Schulter auf der linken Flanke der Bande sichtbar, die zu der Imidschwingung gehört.

Aufgrund der entstehenden Carboxylgruppen im Film tritt bei 3000cm^{-1} eine breite Bande auf, die durch die OH-Valenzschwingung verursacht wird.

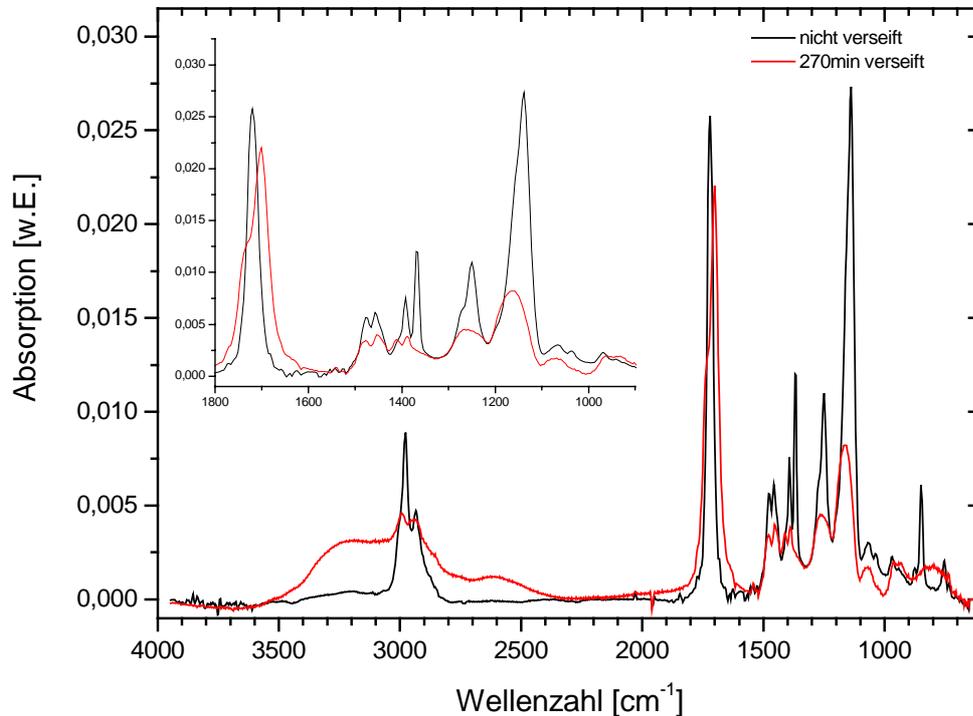


Abbildung 6.12 FT-IR-Spektrum von $P[tBMA_1\text{-co-DMIMA}_{0,11}]$ vor (schwarze Kurve) und nach erfolgter Hydrolyse (graue Kurve).

Tabelle 6.3 Zuordnung der Banden des IR-Spektrums des Copolymeren $P[tBMA_1\text{-co-DMIMA}_{0,11}]$ [Günz1983; Hess1991]

Wellenzahl (cm^{-1})	Schwingung
2979, 2937	$\nu(\text{CH}_2)$
1724	$\nu(\text{C}=\text{O})$; $\nu(\text{Imid})$
1480, 1459	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
1394, 1368	$\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
1252	$\nu(\text{C-O})$
1139	$\nu(\text{C-O})$ Valenz

Nach dem Verseifen tritt eine breite Bande bei der Wellenzahl $\nu=2600\text{cm}^{-1}$ auf. Sie kann einem Aminhydrochlorid zugeordnet werden. Dies wäre auch eine mögliche Erklärung des Auftretens von Chlor in den SD-Massenspektren. Das Chlor ist also möglicherweise an das Amin der Imidgruppe angelagert.

Werden die Intensitäten der Absorptionsbanden der tert.butyl-Gruppe gegen die Hydrolysedauer aufgetragen, so ergibt sich Abbildung 6.13.

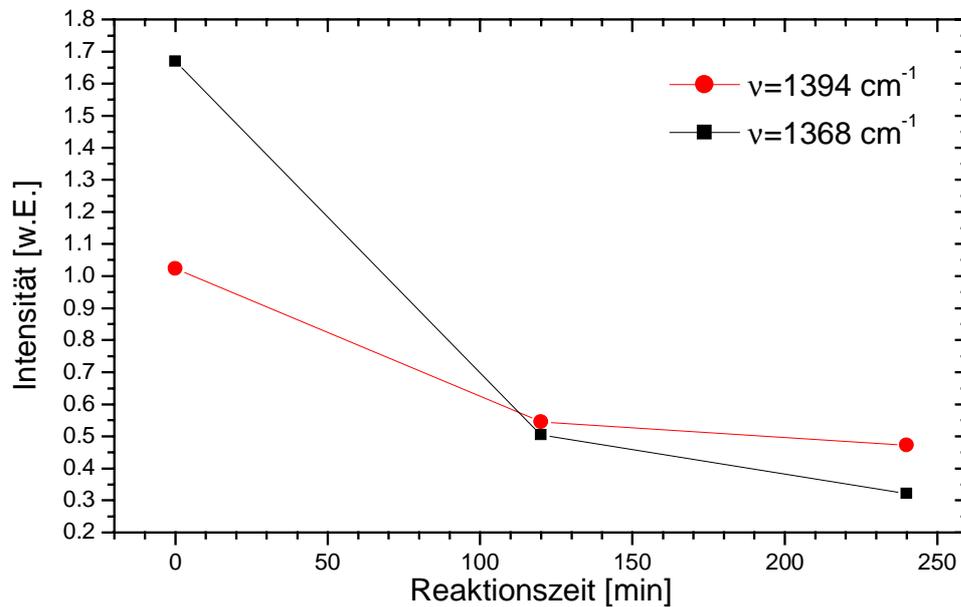


Abbildung 6.13 Intensität ausgewählter IR-Banden in Abhängigkeit der Hydrolysedauer des Copolymeren

Es kommt zu einer Abnahme der Intensität, deren zeitlicher Verlauf ähnlich den Daten der SD-Massenspektrometrie ist.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten also die Ergebnisse der SD-Massenspektrometrie über den zeitlichen Verlauf der Verseifungsreaktion bestätigt werden.

7 Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war es, selbstorganisierte Schichten aus steifen benzolhaltigen Thiolen herzustellen und zu charakterisieren. Diese selbstorganisierten Schichten sollten als optimale Substrate zur Abscheidung von Metallen durch CVD dienen.

In einem ersten Schritt wurden Schichten aus Biphenylthiol (BT) und Biphenyldithiol (BDT) auf Edelmetalloberflächen hergestellt. Die Abhängigkeit der Eigenschaften der Schicht von dem verwendeten Substrat und von der Dauer der Selbstorganisation wurde mit der Spontane-Desorption-Massenspektrometrie untersucht. Die Untersuchung der Schichtdicke erfolgte mit Oberflächenplasmonen-Spektroskopie. Die Frage der Struktur der Schichten wurde versucht, mit Hilfe der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie zu klären.

Die Messungen zeigen, dass sich Schichten aus BT und BDT gebildet haben. Allerdings kommt es nicht zur Ausbildung von Monolagen, sondern die Moleküle bilden Multilagen aus. Dabei besitzen die Schichten eine Vorzugsorientierung der Moleküle senkrecht zur Oberfläche. Das BDT weist freie Thiolgruppen auf der Oberfläche auf.

Durch AFM Aufnahmen wurde gezeigt, dass BDT auf atomar glattem (111)-Gold eine glatte Schicht ausbildet. Bei der lateralen Strukturierung von Goldoberflächen durch Mikrokontaktdruck kam es aber zur Entnetzung und Multilagenbildung in der Schicht.

Nach der Charakterisierung der reinen Schichten wurden binäre Mischungen aus BT und BDT hergestellt und auf Goldoberflächen abgeschieden. Es konnte gezeigt werden, dass zwischen dem Konzentrationsverhältnis in der binären Lösung und dem Verhältnis der Oberflächenkonzentration keine einfache Proportionalität besteht.

Die so hergestellten binären Schichten wurden als Substrate zur Abscheidung von Gold benutzt. Dazu wurde mit Hilfe der MOCVD-Technik Gold auf den Filmen abgeschieden. Durch SD-Massenspektrometrie und AFM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Menge des abgeschiedenen Goldes durch die Anzahl der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche kontrolliert werden kann.

In dem nächsten Schritt wurden die einfacheren Halogen-substituierten Phenylthiole untersucht. Es zeigt sich, dass die Wechselwirkung der Moleküle mit Gold zunimmt, je größer die Halogenkopfgruppe wird. Es kommt zu einer immer stärker werdenden Anbindung der Halogene an das Gold des Substrates. Gemischte Schichten aus den para-substituierten Phenylthiolen zeigen, abhängig von der Stärke der Wechselwirkung mit dem Substrat, unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse auf der Oberfläche.

Ein weiterer Schwerpunkt stellte die Untersuchungen zur Abscheidung von Metallen auf selbstorganisierten Schichten dar. Zur Metallisierung der organischen Oberflächen wurde wiederum auf die MOCVD zurückgegriffen. Neben der schon vorgestellten Abscheidung von Gold wurde die Abscheidung von Palladium und von Kupfer untersucht.

Mit Hilfe des SD-Massenspektrometers konnte durch die Detektion einer zweiten selbstorganisierten Schicht auf dem durch CVD abgeschiedenen Palladium ein indirekter Nachweis des Palladiums erbracht werden. Die Abscheidung findet spezifisch auf Thiolgruppen statt. Mit XPS-Messungen wurde eindeutig gezeigt, dass auf der organischen Schicht Palladium nicht als Metall, sondern in dem Oxidationszustand +II vorliegt.

Ebenfalls konnte für die Abscheidung von Kupfer ein indirekter Nachweis mit dem SD-Massenspektrometer erbracht werden. Mit XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen der CVD eine Abscheidung stattfindet.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden der Verlauf einer chemischen Reaktion in einem ultradünnen Polymerfilm beobachtet. Dazu wurden die Vernetzungsreaktion und die Hydrolyse des Copolymer P[tBMA₁-co-DMIMA_{0,11}] mit dem SD-Massenspektrometer untersucht. Der Verlauf der Hydrolyse in Abhängigkeit der Reaktionszeit konnte durch Vergleich von normierten Intensitäten der chemisch reagierenden tert.butyl-Gruppe detektiert werden. Ein Vergleich mit Daten, die mit FT-IR-Spektroskopie gewonnen wurden, bestätigte

die erhaltenen Ergebnisse. Mit Hilfe der Wellenleitermoden-Spektroskopie wurden das Verhalten der Brechungsindex und die Schichtdicke untersucht.

Literaturverzeichnis

- [Adam1981] Adams, M. J. (1981). *An Introduction to Optical Waveguides*, John Wiley & Sons, Chichester.
- [Adam1982] Adamson, A. (1982). *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York.
- [Adam2000] Adamsons, K. (2000). "Chemical surface characterization and depth profiling of automotive coating systems." *Progress in Polymer Science*, 25(9), 1363-1409.
- [Akiy1984] Akiyama, M. (1984). "Conformational-Analysis of Para-Terphenyl in Solution State By Infrared Band Intensities." *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 40(4), 367-371.
- [Alla1985a] Allara, D. L., and Nuzzo, R. G. (1985a). "Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 1. Formation, Dynamics, and Physical Properties of n-Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface." *Langmuir*, 1, 45-52.
- [Alla1985b] Allara, D. L., and Nuzzo, R. G. (1985b). "Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface." *Langmuir*, 1, 52-66.
- [Andr1985] Andrade, J. D. (1985). *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, Plenum Press, New York.
- [Andr1995] Andres, R. P., Bein, T., Dorogi, M., Feng, S., Henderson, J. I., Kubiak, C. P., Mahoney, W., Osifchen, R. G., and Reifenger, R. (1995). "'Coulomb Staircases" at Room Temperature in a Self-Assembled Molecular Structure." *Science*, 272, 1323-1325.
- [Armo1995] Armor, J. N. (1995). "Membrane Catalysis - Where Is It Now, What Needs to Be Done." *Catalysis Today*, 25(3-4), 199-207.

- [Arnd1988] Arndt, T. (1988). "Fourier Transform Infrarot Spektroskopie zur Charakterisierung von ultradünnen Polymerschichten," Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- [Bain1989a] Bain, C. D., Evall, J., and Whitesides, G. M. (1989a). "Formation of Monolayers By the Coadsorption of Thiols On Gold - Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent." *Journal of the American Chemical Society*, 111(18), 7155-7164.
- [Bain1989b] Bain, C. D., Troughton, E. B., Tao, Y.-T., Evall, J., Whitesides, G. M., and Nuzzo, R. G. (1989b). "Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold." *Journal of the American Chemical Society*, 111, 321-335.
- [Bain1988] Bain, C. D., and Whitesides, G. M. (1988). "Formation of 2-Component Surfaces By the Spontaneous Assembly of Monolayers On Gold From Solutions Containing Mixtures of Organic Thiols." *Journal of the American Chemical Society*, 110(19), 6560-6561.
- [Bain1989c] Bain, C. D., and Whitesides, G. M. (1989c). "A Study By Contact-Angle of the Acid-Base Behavior of Monolayers Containing Omega-Mercaptocarboxylic Acids Adsorbed On Gold - an Example of Reactive Spreading." *Langmuir*, 5(6), 1370-1378.
- [Bain1989d] Bain, C. N., and Whitesides, G. M. (1989d). "Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Varying the Length of the Alkyl Chain." *Journal of the American Chemical Society*, 111, 7164-7175.
- [Bala1990] Balachander, N., and Sukenik, C. N. (1990). "Monolayer Transformation by Nucleophilic Substitution: Applications to the Creation of New Monolayer Assemblies." *Langmuir*, 6(11), 1621-1627.
- [Bazu1993] Bazuev, G. V., and Kurbatova, L. D. (1993). "The Chemistry of Volatile Beta-Diketonates and Their Application in Synthesis of High-Temperature Superconducting Thin-Films." *Uspekhi Khimii*, 62(10), 1037-1046.
- [Benn1975] Benninghoven, A. (1975). "Developments in Secondary Ion Mass-Spectroscopy and Applications to Surface Studies." *Surface Science*, 53(DEC), 596-625.

- [Benn1994] Benninghoven, A. (1994). "Chemische Analyse von anorganischen und organischen Oberflächen und von dünnen Schichten mit der statischen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)." *Angewandte Chemie*, 106, 1075-1096.
- [Benn1976] Benninghoven, A., Jaspers, D., and Sichtermann, W. (1976). "Secondary-Ion Emission of Amino-Acids." *Applied Physics*, 11(1), 35-39.
- [Benn1982] Benninghoven, A., Lange, W., Jirikowsky, M., and Holtkamp, D. (1982). "Investigations On the Mechanism of Secondary Ion Formation From Organic-Compounds - Amino-Acids." *Surface Science*, 123(1), L721-L727.
- [Berg1984] Berger, J. (1984). "Light-Sensitive Elastomers Modified By 4-(N-Dimethylmaleimido)- Benzenesulphenyl Chloride." *Polymer*, 25(11), 1629-1632.
- [Berg1983] Berger, J., and Zweifel, H. (1983). "New Photoreactive Polymers Bearing Dimethyl Maleimide Side Groups 1. Radical Homopolymerization and Copolymerization of "N-(5-Methyl-3-Oxa-4-Oxo-Hexen-5-Yl) Dimethylmaleimide." *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 115(JUL), 163-181.
- [Betz1994] Betz, G., and Wien, K. (1994). "Energy and Angular-Distributions of Sputtered Particles." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 140, 1-110.
- [Binn1986] Binning, G., Quate, C. F., and Gerber, C. (1986). "Atomic Force Microscope." *Physical Review Letters*, 56, 930-933.
- [Bish1996] Bishop, A. R., and Nuzzo, R. G. (1996). "Self-Assembled Monolayers: Recent Developments and Applications." *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1, 127-136.
- [Blod1935] Blodgett, K. (1935). *Journal of the American Chemical Society*, 35, 1007.
- [Böhm1999] Böhm, I., Lampert, A., Buck, M., Eisert, F., and Grunze, M. (1999). "A Spectroscopic study of Thiol Layers Prepared by Contact Printing." *Applied Surface Science*, 141, 237-243.
- [Bolb1988] Bolbach, G., Beavis, R., Della Negra, S., Deprun, C., Ens, W., Lebeyec, Y., Main, D. E., Schueler, B., and Standing, K. G. (1988).

- “Variation of Yield With Thickness in SIMSm and PDMS - Measurements of Secondary Ion Emission From Organized Molecular Films.” *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions With Materials and Atoms*, 30(1), 74-82.
- [Bolb1992a] Bolbach, G., Plissonnier, M., Galera, R., Blais, J. C., Dufour, G., and Roulet, H. (1992a). “Secondary Ion Mass-Spectrometry Studies of Mixed Arachidic Acid and Barium Arachidate Langmuir-Blodgett-Films.” *Thin Solid Films*, 210(1-2), 524-526.
- [Bolb1992b] Bolbach, G., Viari, A., Galera, R., Brunot, A., and Blais, J. C. (1992b). “Organic Film Thickness Effect in Secondary Ion Mass-Spectrometry and Plasma Desorption Mass-Spectrometry.” *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 112(1), 93-100.
- [Brig1998] Briggs, D. (1998). *Surface Analysis of Polymers by XPS and static SIMS*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [Brig1995] Briggs, D., and Seah, M. P. (1995). *Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley Sons, Chichester.
- [Brow1984a] Brown, A., and Vickerman, J. C. (1984a). “Static SIMS, FABMS and SIMS Imaging For Surface-Analysis of Technologically Important Materials.” *Vacuum*, 34(10-1), 1021-1021.
- [Brow1984b] Brown, A., and Vickerman, J. C. (1984b). “Static SIMS, FABMS and SIMS Imaging in Applied Surface-Analysis.” *Analyst*, 109(7), 851-&.
- [Bumm1996] Bumm, L. A., Arnold, J. J., Cygan, M. T., Dunbar, T. D., Burgin, T. P., Jones, L., Allara, D. L., Tour, J. M., and Weiss, P. S. (1996). “Are single molecular wires conducting?” *Science*, 271(5256), 1705-1707.
- [Bunk1994] Bunker, B. C., Rieke, P. C., Tarasevich, B. J., Campbell, A. A., Fryxell, G. E., Graff, G. L., Song, L., Liu, J., Virden, J. W., and McVay, G. L. (1994). “Ceramic Thin-Film Formation on Functionalized Interfaces Through Biomimetic Processing.” *Science*, 264, 48-55.
- [Buss2000] Busse, S. (2000). “Untersuchung molekularer Erkennungsreaktionen mit einem integriert-optischen Mach-Zehnder-Interferometer,” Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.

- [Buss1999] Busse, S., Käshammer, J., Krämer, S., and Mittler-Neher, S. (1999). "Gold and Thiol Surface Functionalized Integrated Optical Mach-Zehnder Interferometer for Sensing Purposes." *Sensors and Actuators B*, 20, 148-154.
- [Cald1995] Caldwell, W. B., Campbell, D. J., Chen, K., Herr, B. R., Mirkin, C. A., Malik, A., Durbin, M. K., Dutta, P., and Huang, K. G. (1995). "A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film on a Azobenzenealkanethiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron In-Plane X-Ray Diffraction, Atomic Force microscopy and Surface Enhanced Raman Spectroscopy." *Journal of the American Chemical Society*, 117, 6071-6082.
- [Cami1994] Camillone, N., Eisenberger, P., Leung, T. Y. B., Schwartz, P., Scoles, G., Poirier, G. E., and Tarlov, M. J. (1994). "New Monolayer Phases of n-Alkane Thiols Self-Assembled on Au(111) - Preparation, Surface Characterization, and Imaging." *Journal of Chemical Physics*, 101(12), 11031-11036.
- [Cann1984] Canning, N. D. S., Outka, D., and Madix, R. J. (1984). "The Adsorption of Oxygen on Gold." *Surface Science*, 141(1), 240-254.
- [Carp1997] Carpick, R. W., and Salmeron, M. (1997). "Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy." *Chemical Reviews*, 97(4), 1163-1194.
- [Cast1996] Castner, D. G. (1996). "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfid Binding Interactions with Gold Surfaces." *Langmuir*, 12, 5083-5086.
- [Cava1999] Cavallini, M., Bracali, M., Aloisi, G., and Guidelli, R. (1999). "Electrochemical STM Investigation of 1,8-Octanedithiol Self-Assembled Monolayers on Ag(111) in Aqueous Solution." *Langmuir*, 15, 3003-3006.
- [Chat1984] Chatteraj, D. K., and Birdi, K. S. (1984). *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*, Plenum Press, New York.
- [Chen1999] Chen, C., Walker, A. K., Wu, Y. L., Timmons, R. B., and Kinsel, G. R. (1999). "Influence of sample preparation methodology on the reduction of peptide matrix-assisted laser desorption/ionization ion

- signals by surface-peptide binding." *Journal of Mass Spectrometry*, 34(11), 1205-1207.
- [Coh1986] Cohen, S. R., Naaman, R., and Sagiv, J. (1986). "Thermally Induced Disorder in Organized Organic Monolayers On Solid Substrates." *Journal of Physical Chemistry*, 90(14), 3054-3056.
- [Colt1990] Colthup, N. B., Daly, L. H., and Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego.
- [Corn1991] Cornelioclark, P. A., and Gardella, J. A. (1991). "Surface-Chemistry Effects and Sampling Depth of Molecular-Ions From Static Secondary Ion Mass-Spectrometry of Langmuir- Blodgett Fatty-Acid Films." *Langmuir*, 7(10), 2279-2286.
- [Cowl1992] Cowley, J. M. (1992). *Electron Diffraction Techniques*, Oxford University Press, New York.
- [Crei1993] Creighton, J. R., and Parmeter, J. E. (1993). "Metal CVD for Micro-electronic Applications - an Examination of Surface-Chemistry and Kinetics." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 18(2), 175-238.
- [Crig1996] Crighton, J. S., Carroll, J., Fairman, B., Haines, J., and Hinds, M. (1996). "Atomic spectrometry update - Industrial analysis: Metals, chemicals and advanced materials." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(12), R461-&.
- [Crig1997] Crighton, J. S., Fairman, B., Haines, J., Hinds, M. W., Nelms, S. M., and Penny, D. M. (1997). "Industrial analysis: Metals, chemicals and advanced materials." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(12), 509R-542R.
- [Dale1957] Dale, J. (1957). "Infrared Absorption Spectra of Ortho-Linked and Para-Linked Polyphenyls." *Acta Chemica Scandinavica*, 11(4), 640-649.
- [Dann1999] Dannenberger, O., Buck, M., and Grunze, M. (1999). "Self-assembly of n-alkanethiols: A kinetic study by second harmonic generation." *Journal of Physical Chemistry B*, 103(12), 2202-2213.
- [Davi1994] Davidson, J. L., John, P., Roberts, P. G., Jubber, M. G., and Wilson, J. I. B. (1994). "Laser Photochemical Deposition of Gold From Trial-

- kylphosphine Alkylgold(I) Complexes." *Chemistry of Materials*, 6(10), 1712-1718.
- [deGe1985] deGennes, P. G. (1985). "Wetting - Statics and Dynamics." *Reviews of Modern Physics*, 57(3), 827-863.
- [Dela1998] Delamarche, E., Schmid, H., Bietsch, A., Larsen, N. B., Rothuizen, H., Michel, B., and Biebuyck, H. (1998). "Transport Mechanisms of Alkanethiols During Microcontact Printing on Gold." *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 3324-3334.
- [Dell1987] Della Negra, S., Deprun, C., Le Beyec, Y., Röllgen, F., Standing, K., Monart, B., and Bolbach, G. (1987). "On the mechanism of ion formation in spontaneous desorption time-of-flight mass spectrometry." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 75, 319-327.
- [Dell1985] Della Negra, S., and Le Beyec, Y. (1985). "Spontaneous desorption Time-of-flight mass spectrometry (SDMS): time correlated emission of electrons and negative ions in a constant electric field." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*(9), 103-106.
- [Deng2000] Deng, W., Fujita, D., Yang, L., Nejo, H., and Bai, C. (2000). "Multi-layer Formation of Copper Ions (Cu^{2+}) Deposited onto Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111) Surfaces." *Japanese Journal of Applied Physics Letters*, 39, L751-L754.
- [DiNa1994] Di Nardo, N. J. (1994). *Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces*, VCH, Weinheim.
- [Dieh2001] Diehnelt, C. W., Van Stipdonk, M. J., and Schweikert, E. A. (2001). "Effectiveness of Atomic and Polyatomic Primary Ions for Organic Secondary Ion Mass Spectrometry." *International Journal of Mass Spectrometry*, 207, 111-122.
- [Dobr1994] Dobrzynski, L., and Blinowski, I. L. (1994). *Neutrons in Solid State Physics*, Ellis Herwood, Hertfordshire.
- [Dopp1997] Doppelt, P. (1997). "Copper CVD precursors and processes for advanced metallization (invited lecture)." *Microelectronic Engineering*, 37-8(1-4), 89-95.

- [Dopp1998] Doppelt, P. (1998). "Why is coordination chemistry stretching the limits of micro- electronics technology?" *Coordination Chemistry Reviews*, 180, 1785-1809.
- [Doud1998] Doudevski, I., Hayes, W. A., and Schwartz, D. K. (1998). "Submonolayer island nucleation and growth kinetics during self- assembled monolayer formation." *Physical Review Letters*, 81(22), 4927-4930.
- [Doud1999] Doudevski, I., and Schwartz, D. K. (1999). "Dynamic scaling of the submonolayer island size distribution during self-assembled monolayer growth." *Physical Review B*, 60(1), 14-17.
- [Dusc1994] Duschl, C., Liley, M., and Vogel, H. (1994). "Laterale Strukturierung organischer Thiolatschichten durch Selbstorganisation." *Angewandte Chemie*, 106(12), 1361-1364.
- [Eske1998] Esker, A. R., Mengel, C., and Wegner, G. (1998). "Ultrathin films of a polyelectrolyte with layered architecture." *Science*, 280(5365), 892-895.
- [Evan1995] Evans, S. D., Flynn, T. M., and Ulman, A. (1995). "Self-Assembled Multilayer Formation on Predefined Templates." *Langmuir*, 11, 3811-3814.
- [Fark1994] Farkas, J., Hampdensmith, M. J., and Kostas, T. T. (1994). "FTIR Studies of the Adsorption/Desorption Behavior of Copper Chemical-Vapor-Deposition Precursors On Silica 1. Bis(1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonato)Copper(II)." *Journal of Physical Chemistry*, 98(27), 6753-6762.
- [Fent1998] Fenter, P. (1998). *Self-assembled monolayers of thiols*, Academic Press, San Diego.
- [Fent1993] Fenter, P., and Eisenberger, P. (1993). "Chain-Length Dependence of the Structure and Phases of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$ Self-Assembled on Au(111)." *Physical Review Letters*, 70(16), 2447-2450.
- [Fink1996] Finklea, H. O. (1996). *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- [Fint1985] Finter, J., Haniotis, Z., Lohse, F., Meier, K., and Zweifel, H. (1985). "A New Class of Photopolymers With Pendent Dimethylmaleimide Groups .3. Comparative-Study of Different Photopolymers With

- Pendent Olefinic Structures Including Dimethylmaleimide Groups." *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 133(JUL), 147-170.
- [Fisc1995] Fischer, R. A. (1995). "Erzeugung dünner Schichten: Neue Herausforderung für die Metallorganische Chemie." *Chemie in unserer Zeit*, 29(3), 141-151.
- [From1992] Frommer, J. (1992). "Rastertunnel- und Kraftmikroskopie in der Organischen Chemie." *Angewandte Chemie*, 101, 1325.
- [Gala1971] Galanti, M., Gott, R., and Renaud, J. F. (1971). "High Resolution, High Sensitivity Channel Plate Image Intensifier For Use in Particle Spectrographs." *Review of Scientific Instruments*, 42(12), 1819-&.
- [Gale1991] Galera, R., Blais, J. C., and Bolbach, G. (1991). "Molecular Sputtering and Damage Induced By Kiloelectronvolt Ions in Organic Monolayer Metal Systems." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 107(3), 531-543.
- [Gate1996] Gates, S. M. (1996). "Surface chemistry in the chemical vapor deposition of electronic materials." *Chemical Reviews*, 96(4), 1519-1532.
- [Geno1989] Geno, P. W., and Macfarlane, R. D. (1989). "Secondary-Electron Emission Induced By Impact of Low-Velocity Molecular-Ions On a Microchannel Plate." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 92, 195-210.
- [Glad1993] Gladfelter, W. L. (1993). "Selective Metallization By Chemical-Vapor-Deposition." *Chemistry of Materials*, 5(10), 1372-1388.
- [Gord1977] Gordon, J. G., and Swalen, J. D. (1977). "The Effect of Thin Organic Films on the Surface Plasma Resonance on Gold." *Optics Communications*, 22(3), 374-376.
- [Gree1997] Green, S. J., Stokes, J. J., Hostetler, M. J., Pietron, J., and Murray, R. W. (1997). "Three-Dimensional Monolayers: Nanometer-Sized Electrodes of Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Molecules." *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 2663-2668.
- [Gree1966] Greenler, R. G. (1966). "Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques." *The Journal of Chemical Physics*, 44(1), 310-315.

- [Grif1975] Griffiths, P. R. (1975). *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
- [Grif1986] Griffiths, P. R., and de Haseth, J. A. (1986). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
- [Hage1993] Hagenhoff, B., Benninghoven, A., Spinke, J., Liley, M., and Knoll, W. (1993). "Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Investigations of Self-Assembled Monolayers of Monolayers of Organic Thiols, Sulfides, and Disulfides on Gold Surfaces." *Langmuir*, 9, 1622-1624.
- [Hamp1993] Hampden-Smith, M. J., and Kostas, T. T. (1993). "Copper Etching - New Chemical Approaches." *Mrs Bulletin*, 18(6), 39-45.
- [Hamp1995a] Hampden-Smith, M. J., and Kostas, T. T. (1995a). "Chemical Vapour Deposition of Metals: Part 1. An Overview of CVD Processes." *Chemical Vapour Deposition*, 1(1), 8-23.
- [Hamp1995b] Hampden-Smith, M. J., and Kostas, T. T. (1995b). "Chemical-Vapor-Deposition of Copper From (hfac)Cu Compounds." *Polyhedron*, 14(6), 699-732.
- [Hamp1995c] Hampden-Smith, M. J., and Kostas, T. T. (1995c). "Chemical-Vapor-Deposition of Metals 1. an Overview of CVD Processes." *Chemical Vapor Deposition*, 1(1), 8-23.
- [Hamp1995d] Hampden-Smith, M. J., and Kostas, T. T. (1995d). "Chemical-Vapor-Deposition of Metals 2. Overview of Selective CVD of Metals." *Chemical Vapor Deposition*, 1(2), 39-48.
- [Hanl1999] Hanley, L., Kornieko, O., Ada, E. T., Fuoco, E., and Trevor, J. L. (1999). "Surface Mass Spectrometry of Molecular Species." *Journal of Mass Spectrometry*, 34, 705-723.
- [Harr1999] Harris, R. D., Baker, W. S., Van Stipdonk, M. J., Crooks, R. M., and Schweikert, E. A. (1999). "Secondary Ion Yields Produced by keV Atomic and Polymeric Ion Impacts on a Self-Assembled Monolayer Surface." *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13, 1374-1380.
- [Harr1998] Harris, R. D., van Stipdonk, M. J., and Schweikert, E. A. (1998). "Kiloelectron Volt Cluster Impact: Prospects for Cluster-SIMS." *In-*

- ternational Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 174, 167-177.
- [Haus1991] Haussling, L., Knoll, W., Ringsdorf, H., Schmitt, F. J., and Yang, J. L. (1991). "Surface Functionalization and Surface Recognition - Plasmon Optical-Detection of Molecular Recognition At Self Assembled Monolayers." *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 46, 145-155.
- [Hend1996] Henderson, J. I., Feng, S., Ferrence, G. M., Bein, T., and Kubiak, C. P. (1996). "Self-Assembled Monolayers of Dithiols, Diisocyanides, and Isocyanothiols on Gold: 'Chemically Stiches' Surfaces for Covalent Attachment of Metal Clusters and Studies of Interfacial Electron Transfer." *Inorganica Chimica Acta*, 242, 115-124.
- [Herd1993] Herdt, G. C., and Czanderna, A. W. (1993). "Penetration of Vacuum-Deposited Silver Into Octadecanethiol Self-Assembled Monolayers Studied With ISE." *Surface Science*, 297(3), L109-L112.
- [Herd1997] Herdt, G. C., Jung, D. R., and Czanderna, A. W. (1997). "Penetration of deposited Ag and Cu overlayers through alkanethiol self-assembled monolayers on gold." *Journal of Adhesion*, 60(1-4), 197-222.
- [Hick1989] Hickman, J. J., Zou, C. F., Ofer, D., Harvey, P. D., Wrighton, M. S., Laibinis, P. E., Bain, C. D., and Whitesides, G. M. (1989). "Combining Spontaneous Molecular Assembly With Microfabrication to Pattern Surfaces - Selective Binding of Isonitriles to Platinum Microwires and Characterization By Electrochemistry and Surface Spectroscopy." *Journal of the American Chemical Society*, 111(18), 7271-7272.
- [Hiem1984] Hiemenez, P. C. (1984). *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- [Hier1996] Hierso, J. C., Satto, C., Feurer, R., and Kalck, P. (1996). "Organometallic chemical vapor deposition of palladium under very mild conditions of temperature in the presence of a low reactive gas partial pressure." *Chemistry of Materials*, 8(10), 2481-2485.

- [Hill1976] Hill, G. E. (1976). "Secondary Electron Emission and Compositional Studies on Channel Plate Glass Surfaces." *Advanced Electronics and Electronical Physics*, 40A, 153-165.
- [Himm2000] Himmelhaus, M., Eisert, F., Buck, M., and Grunze, M. (2000). "Self-assembly of n-alkanethiol monolayers. A study by IR- visible sum frequency spectroscopy (SFG)." *Journal of Physical Chemistry B*, 104(3), 576-584.
- [Hitc1993] Hitchman, M. L., and Jensen, K. F. (1993). *Chemical Vapor Deposition*, Academic Press, London.
- [Holl1994] Holl, M. M. B., Seidler, P. F., Kowalczyk, S. P., and McFeely, F. R. (1994). "Surface Reactivity of Alkylgold(I) Complexes - Substrate-Selective Chemical-Vapor-Deposition of Gold From $\text{RAuP}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_3$) At Remarkably Low-Temperatures." *Inorganic Chemistry*, 33(3), 510-517.
- [Hues1993] Hues, S. M., Colton, R. J., Meyer, E., and Güntherodt, H.-J. (1993). "Scanning Probe Microscopy of Thin Films." *MRS Bulletin*, 18, 41.
- [Ishi1997] Ishida, T., Tsuneda, S., Nishida, N., Hara, M., Sasabe, H., and Knoll, W. (1997). "Surface-conditioning effect of gold substrates on octadecanethiol self-assembled monolayer growth." *Langmuir*, 13(17), 4638-4643.
- [Isra1992] Israelachvilli, J. N. (1992). *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London.
- [Jenn1996] Jennings, G. K., and Laibinis, P. E. (1996). "Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 116(1-2), 105-114.
- [Jeon1995] Jeon, L. N., and Nuzzo, R. G. (1995). "Patterned Self-Assembled Monolayers Formed by Microcontact Printing Direct Selective Metalization by Chemical Vapor Deposition on Planar and Nonplanar Substrates." *Langmuir*, 1995(11), 3024-3026.
- [Jin1999] Jin, Q., Rodriguez, J. A., Li, C. Z., Darici, Y., and Tao, N. J. (1999). "Self-Assembly of Aromatic Thiols on Au(111)." *Surface Science*, 425, 101-111.

- [Jord1998] Jordan, R., and Ulman, A. (1998). "Surface initiated living cationic polymerization of 2-oxazolines." *Journal of the American Chemical Society*, 120(2), 243-247.
- [Jung1998] Jung, C., Dannenberger, O., Xu, Y., Buck, M., and Grunze, M. (1998). "Self-assembled monolayers from organosulfur compounds: A comparison between sulfides, disulfides, and thiols." *Langmuir*, 14(5), 1103-1107.
- [Jung1994] Jung, D. R., and Czanderna, A. W. (1994). "Chemical and Physical Interactions At Metal Self-Assembled Organic Monolayer Interfaces." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 19(1), 1-54.
- [Kang1998] Kang, J. F., Liao, S., Jordan, R., and Ulman, A. (1998). "Mixed Self-Assembled Monolayers of Rigid Biphenyl Thiols: Impact of Solvent and Dipole Moment." *Journal of the American Chemical Society*, 120(37), 9662-9667.
- [Kang1999a] Kang, J. F., Ulman, A., and Jordan, R. (1999a). "Optically Induced Band Shifts in Infrared Spectra of Mixed Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Thiols." *Langmuir*, 15, 5555-5559.
- [Kang1999b] Kang, J. F., Ulman, A., Liao, S., and Jordan, R. (1999b). "Mixed Self-Assembled Monolayers of Highly Polar Rigid Biphenyl Thiols." *Langmuir*, 15, 2095-2098.
- [Kart1991] Karthe, W., and Müller, R. (1991). *Integrierte Optik*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig.
- [Käsh1999] Käshammer, J. (1999). "Abscheidung von anorganischen Materialien auf organisch funktionalisierten Oberflächen und deren massenspektroskopische Untersuchungen," Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
- [Kido1999] Kidoaki, S., and Matsuda, T. (1999). "Adhesion forces of the blood plasma proteins on self-assembled monolayer surfaces of alkanethiolates with different functional groups measured by an atomic force microscope." *Langmuir*, 15(22), 7639-7646.
- [Kim1999] Kim, H. I., Graupe, M., Oloba, O., Koini, T., Imaduddin, S., Lee, T. R., and Perry, S. S. (1999). "Molecularly specific studies of the fric-

- tional properties of monolayer films: A systematic comparison of CF_3 -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, and CH_3 -terminated films." *Langmuir*, 15(9), 3179-3185.
- [Kim1997] Kim, S. J., Choi, G. Y., Ulman, A., and Fleischer, C. (1997). "Effect of chemical functionality on adhesion hysteresis." *Langmuir*, 13(25), 6850-6856.
- [Kins1997] Kinsel, G. R., Edmondson, R. D., and Russell, D. H. (1997). "Profile and flight time analysis of bovine insulin clusters as a probe of matrix-assisted laser desorption/ionization ion formation dynamics." *Journal of Mass Spectrometry*, 32(7), 714-722.
- [Kita1961] Kitaigorodskii, A. I. (1961). *Organic Chemistry Crystallography*, Consultants Bureau, New York.
- [Knol1991a] Knoll, W. (1991a). "Optical Characterization of Organic Thin-Films and Interfaces with Evanescent Waves." *Mrs Bulletin*, 16(7), 29-39.
- [Knol1991b] Knoll, W. (1991b). "Polymer Thin-Films and Interfaces Characterized With Evanescent Light." *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 192(12), 2827-2856.
- [Knol1997] Knoll, W. (1997). *Guided Wave Optics for the Characterization of Polymeric Thin Films and Interfaces*, CRC Press, Boca Raton.
- [Knol1998] Knoll, W. (1998). "Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves." *Annual Review of Physical Chemistry*, 49, 569-638.
- [Koba1998] Kobayashi, K., Horiuchi, T., Yamada, H., and Matsushige, K. (1998). "STM Studies on Nanoscopic Structures and Electric Characteristics of Alkanethiol and Alkanedithiol Self-Assembled Monolayers." *Thin solid Films*, 331, 210-215.
- [Koba1999] Kobayashi, K., Yamada, H., Horiuchi, T., and Matsushige, K. (1999). "UHV-STM Studies on the Structure of Alkanedithiols Self-Assembled Monolayers." *Applied Surface Science*, 144-145, 435-438.
- [Koda1994] Kodas, T. T., and Hampden-Smith, M. J. (1994). *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim.

- [Kohl1998] Kohli, P., Taylor, K. K., Harris, J. J., and Blanchard, G. J. (1998). "Assembly of Covalently-Coupled Disulfide Multilayers on Gold." *Journal of the American Chemical Society*, 120, 11962-11968.
- [Kolb1982] Kolb, D. M. (1982). *The Study of Solid-Liquid Interfaces by Surface Plasmon Excitations*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, Paris, Oxford.
- [Komi1977] Komiya, S., and Kochi, J. K. (1977). "Reversible Linkage Isomerisms of Beta-Diketonato Ligands - Oxygen-Bonded and Carbon-Bonded Structures in Gold(III) Acetylacetonate Complexes Induced By Phosphines." *Journal of the American Chemical Society*, 99(11), 3695-3704.
- [Kräm1998] Krämer, S. (1998). "Gold-Schwefel-Funktionalisierung auf Wellenleitern mit oxidischen Oberflächen für die integrierte Optik," Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- [Kret1971] Kretschmann, E. (1971). "Determination of Optical Constants of Metals By Excitation of Surface Plasmons." *Zeitschrift Fur Physik*, 241(4), 313-&.
- [Kruk1993] Kruk, G., Kocot, A., Wrzalik, R., Vij, J. K., Karthaus, O., and Ringsdorf, H. (1993). "Infrared-Absorption Study of Hexapentyloxytriphenylene - a Discotic Liquid-Crystal." *Liquid Crystals*, 14(3), 807-819.
- [Kuma1994] Kumar, A., Biebuyck, H. A., and Whitesides, G. M. (1994). "Patterning Self-Assembled monolayers: Application in Material Science." *Langmuir*, 10, 1498-1511.
- [Laib1991a] Laibinis, P. E., Fox, M. A., Folkers, J. P., and Whitesides, G. M. (1991a). "Comparisons of Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold: Mixed Monolayers Derived from $\text{HS}(\text{CH}_2)_{21}\text{X}$ and $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{Y}$ (X,Y = CH_3 , CH_2OH) Have Similar Properties." *Langmuir*, 7, 3167-3173.
- [Laib1996] Laibinis, P. E., and Jennings, G. K. (1996). "Corrosion inhibition on copper using self-assembled monolayers and multilayers." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 211, 127-PMSE.

- [Laib1997] Laibinis, P. E., Jennings, G. K., and Yong, T. H. (1997). "Corrosion inhibition using self-assembled monolayers on copper." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 214, 25-MTLS.
- [Laib1991b] Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Tao, Y.-T., Parikh, A. N., and Nuzzo, R. G. (1991b). "Comparison of the Structure and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au." *Journal of the American Chemical Society*, 113, 7152-7167.
- [Lang1917] Langmuir, I. (1917). *Journal of the American Chemical Society*, 39, 1848.
- [LeBe1998] Le Beyec, Y. (1998). "Cluster Impacts at keV and MeV Energies: Secondary Emission Phenomena." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 174, 101-117.
- [Lee1997] Lee, S. Y., Rha, S. K., Lee, W. J., Kim, D. W., Hwang, J. S., and Park, C. O. (1997). "Effects of the partial pressure of copper (I) hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane on the chemical vapor deposition of copper." *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 36(8), 5249-5252.
- [Lee1996] Lee, W. J., Min, J. S., Rha, S. K., Chun, N. S., Park, C. O., and Kim, D. W. (1996). "Copper chemical vapour deposition using copper(I) hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane." *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 7(2), 111-117.
- [Lee1995] Lee, W. W., and Locke, P. S. (1995). "Hydrogen-Atom Assisted CVD of Copper At Low-Temperatures and in-Situ Gas-Phase Spectroscopy Studies." *Thin Solid Films*, 262(1-2), 39-45.
- [Leun2000] Leung, T. Y. B., Schwartz, P., Scoles, G., Schreiber, F., and Ulman, A. (2000). "Structure and Growth of 4-Methyl-4'-Mercaptobiphenyl Monolayers on Au(111): A Surface Diffraction Study." *Surface Science*, 458, 34-52.
- [Li1992] Li, Y. Z., Huang, J. Y., McIver, R. T., and Hemminger, J. C. (1992). "Characterization of Thiol Self-Assembled Films By Laser Desorption Fourier-Transform Mass-Spectrometry." *Journal of the American Chemical Society*, 114(7), 2428-2432.

- [Lint1992] Linton, R. W., and Goldsmith, J. G. (1992). "The Role of Secondary Ion Mass-Spectrometry (SIMS) in Biological Microanalysis - Technique Comparisons and Prospects." *Biology of the Cell*, 74(1), 147-160.
- [Luko1988] Lukosz, W., and Tiefenthaler, K. (1988). "Sensitivity of integrated optical grating and prism couplers as (bio)chemical sensors." *Sensors and Actuators*, 15, 273-284.
- [Luzi2000] Luzinov, I., Julthongpiput, D., Liebmann-Vinson, A., Cregger, T., Foster, M. D., and Tsukruk, V. V. (2000). "Epoxy-terminated self-assembled monolayers: Molecular glues for polymer layers." *Langmuir*, 16(2), 504-516.
- [Mars1995] Marshall, J., Carroll, J., and Crighton, J. S. (1995). "Atomic spectrometry update - Industrial analysis: Metals, chemicals and advanced materials." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10(12), R359-R401.
- [Meie1999] Meier, F. (1999). Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- [Meld1997] Meldrum, F. C., Flath, J., and Knoll, W. (1997). "Chemical Deposition of PbS on Self-Assembled Monolayers of 16-Mercaptohexadecanoic Acid." *Langmuir*, 13, 2033-2049.
- [Meng1998] Mengel, C. (1998). "Synthese und Charakterisierung von Modell-Polyelektrolyt-Netzwerken in Lösung und in ultradünnen Filmen," Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- [Merz1991] Merz, J. L., and Petroff, P. M. (1991). "Making Quantum Wires and Boxes For Optoelectronic Devices." *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, 9(1-3), 275-284.
- [Mora2000] Morand, Y. (2000). "Copper metallization for advanced IC: requirements and technological solutions." *Microelectronic Engineering*, 50(1-4), 391-401.
- [Moul1992] Moulder, J. F., Stickle, W. E., Sobol, P. E., Bomben, K. D., and Chastian, J. (1992). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Corp. Eden Prairie.

- [Mura1995] Murarka, S. P., and Hymes, S. W. (1995). "Copper Metallization For Ulsi and Beyond." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 20(2), 87-124.
- [Myer1991] Myers, D. (1991). *Surfaces, Interfaces and Colloids*, VCH, Weinheim.
- [Nag11933] Nagle, W. M., and Drew, T. B. (1933). *Transactions of the American Institute of Chemical Engineering*, 30, 217.
- [Nefe1988] Nefedov, V. I. (1988). *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, Shartse, N.G., translator, VSP BV, Utrecht.
- [Nell1996] Nelles, G., Weisser, M., Back, R., Wohlfart, P., Wenz, G., and Mittler-Neher, S. (1996). "Controlled Orientation of Cyclodextrin Derivates Immobilized on Gold Surfaces." *Journal of the American Chemical Society*, 118, 5039-5046.
- [Nuzz1983] Nuzzo, R. G., and Allara, D. L. (1983). "Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides On Gold Surfaces." *Journal of the American Chemical Society*, 105(13), 4481-4483.
- [Nuzz1990] Nuzzo, R. G., Dubois, L. H., and Allara, D. L. (1990). "Fundamental Studies of Microscopic Wetting on Organic Surfaces: 1. Formation and Structural Characterization of a Self-Consistent Series of Polyfunctional Organic Monolayers." *Journal of the American Chemical Society*, 112, 559-569.
- [Nuzz1987] Nuzzo, R. G., Fusco, F. A., and Allara, D. L. (1987). "Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces." *Journal of the American Chemical Society*, 109, 2358-2368.
- [Pach1987] Pachuta, S. J., and Cooks, R. G. (1987). "Mechanisms in Molecular SIMS." *Chemical Review*, 87, 647-669.
- [Pete1996] Peterlinz, K. A., and Georgiadis, R. (1996). "In situ kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy." *Langmuir*, 12(20), 4731-4740.
- [Poir1996] Poirier, G. E., and Pylant, E. D. (1996). "The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au(111)." *Science*, 272(5265), 1145-1148.

- [Poir1994] Poirier, G. E., and Tarlov, M. J. (1994). "The C(4x2) Superlattice of N-Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111)." *Langmuir*, 10(9), 2853-2856.
- [Pric1990] Price, D., and Milnes, G. J. (1990). "The Renaissance of Time-of-Flight Mass-Spectrometry." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 99(1-2), 1-39.
- [Prim1991] Prime, K. L., and Whitesides, G. M. (1991). "Self-Assembled Organic Monolayers - Model Systems For Studying Adsorption of Proteins At Surfaces." *Science*, 252(5009), 1164-1167.
- [Pudd1994] Puddephatt, R. J. (1994). "Reactivity and Mechanism in the Chemical-Vapor-Deposition of Late Transition-Metals." *Polyhedron*, 13(8), 1233-1243.
- [Pudd1987] Puddephatt, R. J., and Treurnicht, I. (1987). "Volatile Organogold Compounds [AuR(C_nR₁)] - Their Potential For Chemical Vapor-Deposition of Gold." *Journal of Organometallic Chemistry*, 319(1), 129-137.
- [Raet1977] Raether, H. (1977). *Surface Plasmon Oscillations and their Applications*, Academic Press, New York.
- [Raet1988] Raether, H. (1988). *Surface Plasmons on Smooth Rough Surfaces and Gratings*, Springer Verlag.
- [Reed1997] Reed, M. A., Zhou, C., Muller, C. J., Burgin, T. P., and Tour, J. M. (1997). "Conductance of a molecular junction." *Science*, 278(5336), 252-254.
- [Reho1994] Rehouma, F., Persegol, D., and Kevorkian, A. (1994). "Optical Waveguides for Evanescent Field Sensing." *Applied Physics Letters*, 65(2), 1477-1479.
- [Ride1988] Rider, G. C., Waugh, A. R., Wolstenholme, J., Kingham, D. R., Walls, J. M., and Brown, A. (1988). "Imaging Time-of-Flight SIMS - a New Technique For Spatially-Resolved Chemical Surface-Analysis." *Surface and Interface Analysis*, 11(6-7), 402-402.
- [Riel1998] Rieley, H., Kendall, G. K., Zemicael, F. W., Smith, T. L., and Yang, S. (1998). "X-Ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage

- Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanethiol on Au." *Langmuir*, 14, 5147-5153.
- [Ruga1990] Rugar, D., and Hansma, P. (1990). "Atomic Force Microscopy." *Physics Today*, 43, 23-33.
- [Saba1993] Sabatini, E., Cohen-Boulakia, J., Bruening, M., and Rubinstein, I. (1993). "Thioaromatic Monolayers on Gold: A New Family of Self-Assembling Monolayers." *Langmuir*, 9, 2974-2981.
- [Sale1991] Saleh, B. E. A., and Teich, M. C. (1991). *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, New York.
- [Sale1988] Salehpour, M., and Hunt, J. E. (1988). "Spontaneous Desorption Mass Spectrometry: Applications and Mechanisms." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 85, 99-115.
- [Sama1993] Samant, M. G., Brown, C. A., and Gordon, J. G. (1993). "An Epitaxial Organic Film - the Self-Assembled Monolayer of Docosanoic Acid On Silver(111)." *Langmuir*, 9(4), 1082-1085.
- [Sara1994] Saracco, G., and Specchia, V. (1994). "Catalytic Inorganic-Membrane Reactors - Present Experience and Future Opportunities." *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 36(2), 305-384.
- [Sari1991] Sarid, D. (1991). *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford.
- [Sche1997] Scherer, J., Vogt, M. R., Magnussen, O. M., and Behm, R. J. (1997). "Corrosion of alkanethiol-covered Cu(100) surfaces in hydrochloric acid solution studied by in-situ scanning tunnelling microscopy." *Langmuir*, 13(26), 7045-7051.
- [Schl1986] Schlotter, N. E., Porter, M. D., Bright, T. B., and Allara, D. L. (1986). "Formation and Structure of a Spontaneously Adsorbed Monolayer of Arachidic On Silver." *Chemical Physics Letters*, 132(1), 93-98.
- [Schm1930] Schmidt, E., Schurig, W., and Sellschopp, W. (1930). *Technische Mechanik und Thermodynamik*, 1, 53.
- [Schm1991a] Schmidt, R., Nees, B., Schoppmann, C., Brandl, D., Ostrowski, A., Voit, H., Johannsmann, D., and Knoll, W. (1991a). "Langmuir-Blodgett-Films Investigated By Means of the Spontaneous Desorption Mass-Spectrometry." *Thin Solid Films*, 195(1-2), 307-317.

- [Schm1991b] Schmidt, R., Schoppmann, C., Brandl, D., Ostrowski, A., Voit, H., Johannsmann, D., and Knoll, W. (1991b). "Heavy-Ion-Induced Desorption of Organic-Molecules Studied With Langmuir-Blodgett Multilayer Systems." *Physical Review B*, 44(2), 560-566.
- [Scho1992] Schoppmann, C., Brandl, D., and Voit, H. (1992). "The Role of Adsorbates in Spontaneous Desorption." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 121(1-2), 87-94.
- [Scho1993a] Schoppmann, C., Brandl, D., and Voit, H. (1993a). "Spontaneous Desorption - a Secondary Ion Process." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 124(1), 79-83.
- [Scho1993b] Schoppmann, C., Brandl, D., and Voit, H. (1993b). "Spontaneous Desorption - Dependence of the Desorption Rate On the Temperature of Grid and Sample." *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions With Materials and Atoms*, 83(1-2), 214-218.
- [Scho1993c] Schoppmann, C., and Voit, H. (1993c). "Spontaneous Desorption - Dependence of the Desorption Rate On the Grid Parameters." *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 7(6), 446-448.
- [Schr2000] Schreiber, F. (2000). "Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers." *Progress in Surface Science*, 65, 151-256.
- [Schr1998] Schreiber, F., Eberhardt, A., Leung, T. Y. B., Schwartz, P., Wetterer, S. M., Lavrich, D. J., Berman, L., Fenter, P., Eisenberger, P., and Scoles, G. (1998). "Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system: Decanethiol on Au(111)." *Physical Review B*, 57(19), 12476-12481.
- [Schu2001] Schumacher. (2001). "(hfac)(allyl)Pd." *Sicherheitsdatenblatt*.
- [Shei2000] Sheiko, S. S. (2000). *Imaging of polymers using scanning force microscopy: From superstructures to individual molecules*, Springer-Verlag Berlin, Berlin.
- [Sieg1982] Siegbahn, K. (1982). "Electron-Spectroscopy For Atoms, Molecules, and Condensed Matter." *Reviews of Modern Physics*, 54(3), 709-728.
- [Sigm1969a] Sigmund, P. (1969a). "Correction." *Physical Review*, 187(2), 768-&.

- [Sigm1969b] Sigmund, P. (1969b). "Theory of Sputtering .I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets." *Physical Review*, 184(2), 383-&.
- [Sing1994] Singhvi, R., Kumar, A., Lopez, G. P., Stephanopoulos, G. N., Wang, D. I. C., Whitesides, G. M., and Ingber, D. E. (1994). "Engineering Cell-Shape and Function." *Science*, 264(5159), 696-698.
- [Skoo1998] Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nieman, T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [Sord1996] Sordelli, L., Martra, G., Psaro, R., Dossi, C., and Coluccia, S. (1996). "Intrazeolite large palladium clusters prepared by organometallic chemical vapour deposition." *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*(5), 765-770.
- [Stan1982] Standing, K. G., Chait, B. T., Ens, W., McIntosh, G., and Beavis, R. (1982). "Time-of-Flight Measurements of Secondary Organic Ions Produced By 1-KeV to 16-KeV Primary Ions." *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 198(1), 33-38.
- [Ster2001] Sterthaus, R. (2001). "Ultradünne Schichten aus Polyelektrolyten auf Glimmer: Herstellung, Charakterisierung, Grenzflächeneigenschaften," Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
- [Stev1999] Stevens, M. J. (1999). "Thoughts on the Structure of alkylsilane monolayers." *Langmuir*, 15(8), 2773-2778.
- [Tami1977] Tamir, T., and Peng, S. T. (1977). "Analysis and Design of Grating Couplers." *Applied Physics*, 14, 235-254.
- [Tao1993] Tao, Y. T. (1993). "Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of N- Alkanoic Acids On the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum." *Journal of the American Chemical Society*, 115(10), 4350-4358.
- [Tao1997] Tao, Y.-T., Wu, C.-C., Eu, J.-Y., Lin, W.-L., Wu, K.-C., and Chen, C.-C. (1997). "Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on Evaporated Gold." *Langmuir*, 13, 4018-4023.

- [Tarl1992a] Tarlov, M. J., and Newman, G. J. (1992a). "Static Secondary Ion Mass Spectroscopy of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold." *Langmuir*, 8, 1398-1405.
- [Tarl1992b] Tarlov, M. J., and Newman, J. G. (1992b). "Static Secondary Ion Mass-Spectrometry of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers On Gold." *Langmuir*, 8(5), 1398-1405.
- [Tass1989] Tassin, J. F., Siemens, R. L., Tang, W. T., Hadziioannou, G., Swalen, J. D., and Smith, B. A. (1989). "Kinetics of Adsorption of Block Copolymers Revealed by Surface Plasmons." *Journal of Physical Chemistry*, 93, 2106-2111.
- [Theo1984] Theophanides, T. (1984). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.
- [Thom1989] Thomas, R. R., and Park, J. M. (1989). "Vapor-Phase Deposition of Palladium For Electroless Copper Plating." *Journal of the Electrochemical Society*, 136(6), 1661-1666.
- [Tief1989] Tiefenthaler, K., and Lukosz, W. (1989). "Sensitivity of Grating Couplers As Integrated-Optical Chemical Sensors." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 6(2), 209-220.
- [Tien1977] Tien, P. K. (1977). "Integrated optics an New Wave Phenomena in Optical Waveguides." *Review in Modern Physics*, 49(2), 361-420.
- [Tola1999] Tolan, M. (1999). *X-ray Scattering from Soft Matter Thin Films*, Springer Verlag, Berlin.
- [Tour1995] Tour, J. M., Il, L. J., Pearson, D. L., Lamba, J. J. S., Burgin, T. P., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Parikh, A. N., and Atre, S. V. (1995). "Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, α , ω -Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces." *Journal of the American Chemical Society*, 117, 9529-9534.
- [Trap1953] Trapnell, B. M. W. (1953). "The Activities of Evaporated Metal Films in Gas Chemisorption." *Proceedings of the Royal Society of London Series a- Mathematical and Physical Sciences*, 218(1135), 566-576.

- [Ulma1990] Ulman, A. (1990). "Self-Assembled Monolayers of Alkyltrichlorosilanes: Building Blocks for Future Organic Monolayers." *Advanced Materials*, 2(12), 573-582.
- [Ulma1991a] Ulman, A. (1991a). *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston.
- [Ulma1991b] Ulman, A. (1991b). *Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston.
- [Ulma1993] Ulman, A. (1993). "Self-Assembly of Semiconductor Nanoparticles." *Advanced Materials*, 5(1), 55-57.
- [Ulma1996] Ulman, A. (1996). "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers." *Chemical Reviews*, 96(4), 1533-1554.
- [Vala1992] Valaskovic, G. A., and Morrison, G. H. (1992). "Quantitative Imaging Ion Microscopy - a Short Review." *Scanning Microscopy*, 6(2), 305-318.
- [Vand1994] Vanderwel, H., Vandersluisvandervoort, E., and Willard, N. P. (1994). "Surface-Analysis of Patterned and Selectively Metallized Silicon Surfaces With Imaging and Static SIMS." *Surface and Interface Analysis*, 21(6-7), 455-&.
- [Vigu1975] Viguie, J. C., and Spitz, J. (1975). "Chemical Vapor-Deposition At Low-Temperatures." *Journal of the Electrochemical Society*, 122(4), 585-588.
- [Voit1993] Voit, H., Schoppmann, C., and Brandl, D. (1993). "Spontaneous Desorption." *Physical Review B*, 48(23), 17517-17523.
- [vonL1996] von Laue, L., Eremark, F., Gölzhauser, A., Haeberlen, U., and Häcker, U. (1996). "Structural Modulation and low-Frequency Excitations in the Incommensurate Phases of Biphenyl." *Journal of Physics: Condensed Materials*, 8, 3977-3992.
- [Wack1997] Wacker, D., Weiss, K., Kazmaier, U., and Woll, C. (1997). "Realization of a phenyl-terminated organic surface and its interaction with chromium atoms." *Langmuir*, 13(25), 6689-6696.
- [Wagn1978] Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., and Muilberg, G. E. (1978). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmar, Corp. Eden Prairie.

- [Walk1998] Walker, A. K., and Kinsel, G. R. (1998). "Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for the quantification of protein adsorption to polymeric surfaces." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 215, 055-ANYL.
- [Walk1999a] Walker, A. K., Qiu, H. B., Wu, Y. L., Timmons, R. B., and Kinsel, G. R. (1999a). "Studies of peptide binding to allyl amine and vinyl acetic acid-modified polymers using matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry." *Analytical Biochemistry*, 271(2), 123-130.
- [Walk1999b] Walker, A. K., Wu, Y. L., Timmons, R. B., Kinsel, G. R., and Nelson, K. D. (1999b). "Effects of protein-surface interactions on protein ion signals in MALDI mass spectrometry." *Analytical Chemistry*, 71(1), 268-272.
- [Wall1989] Walls, J. M. (1989). *Methods of Surface Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, New York.
- [Wan1998] Wan, L.-J., Hara, Y., Noda, H., and Osawa, M. (1998). "Dimerization of Sulfur Headgroups in 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers on Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy." *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(31), 5943-5946.
- [Wass1989] Wassermann, S. R., Tao, Y.-T., and M., W. G. (1989). "Structure and Reactivity of Alkylsilane Monolayers Formed by Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon substrates." *Langmuir*, 5, 1074-1087.
- [Weas1986] Weast, R. C. (1986). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton.
- [Weck1998] Weckenmann, U. (1998). "Selektive Gold-MOCVD auf Selbst-Organisierenden Organischen Monolagen," Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- [Weck2001] Weckenmann, U. (2001). "Dissertation in Vorbereitung."
- [Weis1998] Weisser, M. (1998). "Integriert-optischer Chemo-/Biosensor auf der Basis resonanter Wellenleitermoden-Oberflächenplasmonen-Kopplung," , Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- [Wern1973] Werner, H. W., and Degreffe, H. A. (1973). "Investigation of Surface-Layers By SIMS and SIIMS." *Surface Science*, 35(1), 458-472.

- [Wern1995] Werner, H. W., and Vanderwel, H. (1995). "Some Applications of Secondary-Ion Mass-Spectrometry in the Microelectronics Industry." *Analytical Methods and Instrumentation*, 2(3), 111-121.
- [Whit1990] Whitesides, G. M., and Laibinis, P. E. (1990). "Wet Chemical Approaches to the Characterization of Organic Surfaces: Self-Assembled Monolayers, Wetting and the Physical-Organic Chemistry of the Solid-Liquid Interface." *Langmuir*, 6(11), 87-96.
- [Wies1994] Wiesendanger, R. (1994). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [Wils1934] Wilson. (1934). *Physical Review*, 45, 706-710.
- [Wint2000] Winter, C. (2000). "Chemische Dampfabcheidung von Gold, Kupfer und Aluminiumoxid auf Selbstorganisierten Monolagen," Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum.
- [Wirt1997] Wirth, M. J., Fairbank, R. W. P., and Fatunmbi, H. O. (1997). "Mixed self-assembled monolayers in chemical separations." *Science*, 275(5296), 44-47.
- [Wiza1979] Wiza, J. L. (1979). "Microchannel Plate Detectors." *Nuclear Instruments & Methods*, 162(1-3), 587-601.
- [Wohl1993] Wohlfart, P. (1993). "Aufbau und Test eines Flugzeit-Massenspektrometers," Diplomarbeit, Friedrich Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg.
- [Wohl1997] Wohlfart, P. (1997). "Spontane-Desorption-Massenspektrometrie an funktionalisierten Oberflächen," Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
- [Wohl1999] Wohlfart, P., Weiß, J., Käshammer, J., Winter, C., Scheumann, V., Fischer, R., and Mittler-Neher, S. (1999). "Selective Ultrathin Gold Deposition by Organometallic Chemical Vapor Deposition onto Organic Self-Assembled Monolayers (SAMs)." *Thin Solid Films*, 340, 274-279.
- [Wood1902] Wood, R. W. (1902). "On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum." *Philosophical Magazine*, 4, 396-402.

- [Wood1996a] Woodward, J. T., and Schwartz, D. K. (1996a). "In situ observation of self-assembled monolayer growth." *Journal of the American Chemical Society*, 118(33), 7861-7862.
- [Wood1996b] Woodward, J. T., Ulman, A., and Schwartz, D. K. (1996b). "Self-assembled monolayer growth of octadecylphosphonic acid on mica." *Langmuir*, 12(15), 3626-3629.
- [Xia2001] Xia, Y., Qin, D., and Yin, Y. (2001). "Surface Patterning and its Applications in Wetting/Dewetting Studies." *Current Opinion in Colloid & Interfacial Science*, 6, 54-64.
- [Xia1998a] Xia, Y. A., Venkateswaran, N., Qin, D., Tien, J., and Whitesides, G. M. (1998a). "Use of electroless silver as the substrate in microcontact printing of alkanethiols and its application in microfabrication." *Langmuir*, 14(2), 363-371.
- [Xia1999] Xia, Y. N., Rogers, J. A., Paul, K. E., and Whitesides, G. M. (1999). "Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures." *Chemical Reviews*, 99(7), 1823-1848.
- [Xia1998c] Xia, Y. N., and Whitesides, G. M. (1998c). "Soft lithography." *Annual Review of Materials Science*, 28, 153-184.
- [Xia1998b] Xia, Y. N., and Whitesides, G. M. (1998b). "Soft lithography." *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(5), 551-575.
- [Xiao1996] Xiao, X. D., Hu, J., Charych, D. H., and Salmeron, M. (1996). "Chain length dependence of the frictional properties of alkylsilane molecules self-assembled on Mica studied by atomic force microscopy." *Langmuir*, 12(2), 235-237.
- [Xiao1995] Xiao, X.-D., Liu, G.-Y., Charych, D. H., and Salmeron, M. (1995). "Preparation, Structure and Mechanical Stability of Alkylsilane Monolayers on Mica." *Langmuir*, 11(5), 1600-1604.
- [Xu1998] Xu, S., Cruchon-Dupeyrat, S. J. N., Garno, J. C., Liu, G. Y., Jennings, G. K., Yong, T. H., and Laibinis, P. E. (1998). "In situ studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy." *Journal of Chemical Physics*, 108(12), 5002-5012.
- [Yeh1998] Yeh, P. (1998). *Optical Waves in Layered Media*, John Wiley and Sons.

- [Youn1805] Young, T. (1805). "An Essay on the Cohesion of Fluids." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.
- [Yuan1994] Yuan, Z., and Puddephatt, R. J. (1994). "Allyl(Beta-Diketonato)Palladium(II) Complexes As Precursors For Palladium Films." *Advanced Materials*, 6(1), 51-54.
- [Zamb1998] Zamborini, F. P., and Crooks, R. M. (1998). "Corrosion Passivation of Gold by n-Alkylethiol Self-Assembled Monolayers: Effect of Chain Length and End Group." *Langmuir*, 14, 3279-3286.
- [Zhan1998] Zhang, Y. P., Yuan, Z., and Puddephatt, R. J. (1998). "Allyl(beta-diketonato)palladium(II) complexes, including liquid precursors, for chemical vapor deposition of palladium." *Chemistry of Materials*, 10(8), 2293-2300.
- [Zinn1992] Zinn, A., Niemer, B., and Kaesz, H. D. (1992). "Reaction Pathways in Organometallic Chemical Vapor-Deposition (OMCVD)." *Advanced Materials*, 4(5), 375-378.
- [Zwei1983] Zweifel, H. (1983). "Polymers With Pendent Dimethylmaleimide Groups As Highly Sensitive Photocrosslinkable Systems." *Photographic Science and Engineering*, 27(3), 114-118.