Erzeugung metallischer Nanostrukturen auf silanisierten, oxidischen Oberflächen durch chemische Elektronenstrahllithographie, Nanopartikelimmobilisierung und stromlose Metallabscheidung

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Patrick Andreas Schaal
aus Nürnberg

Berichter: Universitätsprofessor Dr. U. Simon
Universitätsprofessor Dr. A. Offenhäusser

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2012

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

„[...] *Aus diesem Versuch haben wir dennoch gelernt, dass sich Forscher von Rückschlägen nicht verunsichern lassen dürfen, sondern weiter forschen müssen, ohne an ihrem Können zu zweifeln. Forscher haben die Aufgabe Probleme zu lösen und an deren Lösung zu forschen.* [...] *Insgesamt hat uns diese Forschungsarbeit viel Freude gemacht und wir haben trotz Rückschlägen* [...] *nicht aufgegeben. Dadurch haben wir gelernt, dass es zu einer Forschungsarbeit gehört, Fehler zu entdecken, Probleme zu lösen und gemeinsam zu arbeiten.*“

Geschrieben von drei Schülerinnen einer 10. Klasse in ihrer „Jugend forscht“-Arbeit.

Für meine Eltern und Petra...

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Ulrich Simon für die Freiheiten bei der Bearbeitung des gewählten Themas und die kritische Begleitung und Diskussion der Ergebnisse,

Herrn Prof. Dr. Andreas Offenhäusser für die Erstellung des Zweitgutachtens,

Herrn Dr. Michael Noyong für die gute Betreuung, die Weitergabe seines immensen REM-Wissens und die Unterstützung bei der Durchführung von Manipulatormessungen,

Frau Dr. Sandra Gilles für die stete Diskussionsbereitschaft, die kritische Durchsicht der Arbeit und ihren Ansporn mich selbst zu verbessern,

Frau Dipl.-Chem. Katrin Witten und Frau Dipl.-Chem. Petra Lennartz für die kritische Durchsicht dieser Arbeit,

Frau Dr. Astrid Besmehn für die Durchführung der XPS-Messungen,

Frau Dipl.-Phys. Eva Maynicke und Dr. Bernd Beschoten für die Möglichkeit und Hilfe bei der Durchführung lithographischer Kontrollexperimente,

Frau Monika Lieffertz für ihre Unterstützung bei der Bewältigung der Hochschulbürokratie und anderer organisatorischer Herausforderungen,

meiner Subgroup „NanoImageElectro“ für die vielen Stunden der Diskussion und die hilfreichen Verbesserungs- und Problemlösungsvorschläge,

Herrn Dipl.-Chem. Frank Schiefer für die Durchführung von TEM-Aufnahmen,

Herrn Dipl.-Chem. Tobias Saltzmann für die Beschichtung der verwendeten Manipulatorspitzen,

der Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder mit deren Hilfe Teile dieser Arbeit finanziert wurden,

den Werkstätten des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft und perfekten Sonderanfertigungen,

Frau Claudia Klöser, die mir gezeigt hat, dass die Dinge manchmal ganz anders laufen,

Svenja, Olli und Richard dafür, mich zu einem besseren Betreuer gemacht zu haben,

Katrin, Sandra und Anne für die vielen Diskussion elementarer, unwichtiger und spaßiger Dinge,

Thomas und Anne für eine fast perfekte Woche in Strasbourg,

dem gesamten Arbeitskreis für die gute Atmosphäre, die vielen Anregungen und jede Art von Kuchen und Keksen,

meinen Lehrern, **Herrn Peter Popovic und Frau Dr. Anke Domrose**, die in mir das Interesse für die Chemie geweckt haben,

meiner Tante Heidi und meinem Onkel Erich, die mich stets daran erinnert haben, dass es mehr als nur die Naturwissenschaften gibt,

meinen Eltern für die Möglichkeit zu studieren, ihre Suche nach Tipp- und Kommafehlern und ihren festen Glauben an mich,

Petra für ihre niemals endende Geduld und Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit sowie die Bereicherung und Verschönerung meines Lebens.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

- Patrick A. Schaal, Astrid Besmehn, Eva Maynicke, Michael Noyong, Bernd Beschoten and Ulrich Simon, „Electrically Conducting Nanopatterns Formed by Chemical e-Beam Lithography via Gold Nanoparticle Seeds“, *Langmuir* **2012**, *28*, 2448 - 2454.

- Patrick A. Schaal, Michael Noyong, Astrid Besmehn, Eva Maynicke, Bernd Beschoten und Ulrich Simon: „Electrically Conducting Gold Nanopatterns on Structured SAMs by Chemical e-Beam-Lithography“, *JARA-FIT Annual Report 2011* **2012**, 103 - 104.

- Patrick A. Schaal, Michael Noyong, Eva Maynicke, Bernd Beschoten, Astrid Besmehn und Ulrich Simon: „Metallic Nanopatterns on Organic SAMs – A Combination of Chemical e-Beam Lithography, Nanoparticle Immobilisation and Electroless Plating“, *E-MRS Spring Meeting* **2012** (Symposium P), Strasbourg, Frankreich.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**

2.1 Silizium als Substrat 6
2.2 Selbstorganisierte Monolagen 7
2.2.1 Aufbau selbstorganisierter Monolagen 7
2.2.2 Selbstorganisierte Monolagen auf Nanopartikeln 9
2.2.3 Silanisierung von oxidischen Oberflächen 9
2.3 Oberflächencharakterisierung 10
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie 10
2.3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie 13
2.3.3 Ellipsometrie 17
2.3.4 Kontaktwinkelmessung 18
2.4 Lithographie 20
2.4.1 Photolithographie 20
2.4.2 Elektronenstrahllithographie 22
2.5 Goldnanopartikel 25
2.5.1 Darstellung von Goldnanopartikeln 26
2.5.2 Eigenschaften von Goldnanopartikeln 27
2.5.3 Immobilisierung von Goldnanopartikeln auf Oberflächen 28
2.6 Stromlose Goldabscheidung 28
2.7 Kombination von „top-down“- und „bottom-up“-Verfahren 29

3 Ergebnisse und Diskussion **33**

3.1 Synthese und Funktionalisierung von AuNP 33
3.1.1 Synthese von 13 nm Goldkolloiden 33
3.1.2 Synthese von 6 nm Goldkolloiden 34
3.2 Oberflächenterminierung und Immobilisierung 36
3.2.1 Erstellung eines Protokolls zur Inkubation mit AuNP 36
3.2.2 Immobilisierung an thiolterminierten Monolagen 39

3.3 Funktionalisierung oxidischer Oberflächen 41
3.3.1 Gasphasenabscheidung von CSPETCS auf SiO_2 44
3.3.2 Nasschemische Abscheidung von CSPETCS auf SiO_2 45
3.3.3 Nasschemische Abscheidung von CSPETCS auf ITO 48
3.4 Strukturierung von CSPETCS-Schichten durch ESL 48
3.4.1 REM-Kontrast 48
3.4.2 XPS-Messungen 51
3.5 Immobilisierung von Gold-NP an ESL-erzeugten Thiolen 54
3.5.1 Inkubation von strukturierten CSPECTS-Schichten mit 16 nm AuNP 55
3.5.2 Bestimmung der notwendigen Idealdosis 57
3.5.3 Erzeugung komplexerer Partikelmuster auf Si-Wafern 61
3.5.4 Abweichungen zwischen Soll- und Istgröße erzeugter Strukturen . 64
3.5.5 Erzeugung von AuNP-Mustern auf SiO_2-Membranen 66
3.5.6 Übertragung des Konzepts auf ITO 72
3.6 Stromlose Goldabscheidung 75
3.6.1 Einfluss der Abscheidungsdauer auf das Strukturwachstum 75
3.6.2 Elektrische Charakterisierung einzelner Goldstrukturen 78
3.6.3 Strukturleitfähigkeit als Funktion der Goldabscheidung 81
3.7 Einzelpartikelimmobilisierung 83
3.7.1 Immobilisierung von 6 nm AuNP 84
3.7.2 Analyse entstandener Überstrukturen 89
3.7.3 Gezielte Einzelpartikelimmobilsierung 93

4 Zusammenfassung und Ausblick 97

5 Experimentalteil 101
5.1 Geräte und Messroutinen 101
5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie 101
5.1.2 Lithographiesysteme 101
5.1.3 Elektrische *in situ*-Charakterisierung mit Manipulatoren 102
5.1.4 Rasterkraftmikroskopie 102
5.1.5 Ellipsometrie 103
5.1.6 Kontaktwinkelmessungen 103
5.1.7 UV/Vis-Spektroskopie 103
5.1.8 Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potentialmessung 103
5.2 Theoretische Berechnungen 104
5.2.1 Schichtdickenzuwachs durch Silanisierung 104
5.2.2 Elektronenpfade im Festkörper bei Elektronenbelichtung 104
5.3 Chemikalien und Material 105

5.4 Allgemeine Versuchsvorschriften (AVV) 107
5.4.1 Nasschemische Reinigung und Aktivierung von SiO_2-Oberflächen . 107
5.4.2 Reinigung und Aktivierung von Si-Wafern durch Plasma 107
5.4.3 Reinigung und Aktivierung von SiO_2-Membranen durch Plasma . 107
5.4.4 Gasphasensilanisierung von oxidischen Oberflächen 107
5.4.5 Nasschemische Silanisierung von oxidischen Oberflächen 108
5.4.6 Synthese citratstabilisierter 16 nm AuNP 109
5.4.7 Synthese citratstabilisierter 6 nm AuNP 110
5.4.8 Einstellung des pH-Werts citratstabilisierter Goldnanopartikel . . 110
5.4.9 Immobilisierung von Goldnanopartikeln 111
5.4.10 Entwicklung immobilisierter Goldnanopartikel 111

A Dichteabschätzung von CSPETCS **SI-1**

B Lithographiemuster **SI-2**

C Quellcodes **SI-5**
C.1 Größenbalken mit LaTeX zeichnen SI-5
C.2 Elphy-Skript „ColumnChangerSetup“ SI-5
C.3 Elphy-Skript „ColumnChanger“ SI-8
C.4 Extraktion der Ellipsometer-Logdatei SI-9

D Variablen **SI-13**

E Abkürzungsverzeichnis **SI-15**

F Probenverzeichnis **SI-18**

G Abbildungsverzeichnis **SI-20**

H Tabellenverzeichnis **SI-23**

I Literaturverzeichnis **SI-24**

1 Einleitung

Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Mikrotechnik sind von der stetigen Miniaturisierung der erzeugten Strukturen geprägt. Sehr deutlich lässt sich dies am Beispiel der Größe einzelner Schaltkreise eines Computerpozessors beobachten. Durch die Verkleinerung der einzelnen Schaltkreise eines Prozessors konnte die Schaltkreisdichte und damit die Rechenleistung seit 1950 ungefähr alle 18 Monate verdoppelt werden (Moorsches Gestz).[1] Die Produktion von Mikroschaltkreisen erfolgt in einem „top down"-Prozess durch Strukturierung von lackierten Siliziumwafern per Photolithographie.[2,3] Die kleinst mögliche Auflösung R eines photolithograpischen Prozesses ergibt sich unter anderem durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts λ_0.

$$R = k\frac{\lambda_0}{n\sin\theta} \tag{1.1}$$

R: Auflösung

k: Rayleigh-Koeffizient der Auflösung

λ_0: Wellenlänge im Vakuum

n: Brechungsindex

θ: Öffnungswinkel

Zur Verkleinerung der zu erzeugenden Strukturen wird daher häufig eine Strahlungsquelle kleinerer Wellenlänge verwendet (s. Tabelle 1.1). Da die Wellenlänge des verwendeten Lichts jedoch nicht beliebig verringert werden kann, geht man davon aus, dass in Zukunft die physikalischen Grenzen der Photolithographie erreicht werden.[4] Eine Möglichkeit zur weiteren Strukturminimierung ist die Nutzung von Elektronen zur Bestrahlung der verwendeten Lacke. Die de Broglie-Wellenlänge eines Elektrons liegt bei Beschleunigungsspannungen von etwa 10 kV im Bereich einiger Ångström, sodass Masken mit kleineren Mustern genutzt werden können. Da sich Elektronenstrahlen bündeln und ablenken lassen, ist es möglich Elektronenstrahllithographie (ESL) auch maskenlos durchzuführen.

Tabelle 1.1: Verbesserung der Auflösung in photolithographischen Prozessen durch Verringerung der Belichtungswellenlänge λ und der numerischen Apertur.[3]

Jahr	1985	1992	1996	1999	2002	2005
Wellenlänge λ / nm	436	365	248	248	193	157
Numerische Apertur $n \sin\theta$	0.28	0.52	0.6	0.7	0.7	0.7
Auflösung / nm	1250	500	250	180	130	100

Ein aktueller Forschungszweig der ESL ist die chemische Elektronenstrahllithographie an dünnen organischen Schichten.[5–7] Abhängig von der chemischen Struktur der monomolekularen Schichten werden unterschiedliche Reaktionen durch Bestrahlung mit Elektronen ausgelöst. Aromatische Monolagen mit reduzierbaren Endgruppen, lassen sich durch ESL chemisch strukturieren. Durch die Bestrahlung werden die einzelnen Moleküle zum einen quervernetzt und zum anderen lokal an der Endgruppe reduziert. Auf diese Weise ist es möglich, chemische Muster nahezu ohne topographische Unterschiede innerhalb der Monolagen zu erzeugen. Die lokale Reduktion von Nitro- in Aminogruppen durch ESL ist eines der am besten untersuchten Systeme.[6,8,9] Mit Hilfe der so erzeugten Aminomuster ist eine selektive Immobilisierung von citratstabilisierten Goldnanopartikeln (AuNP) durch elektrostatische Anbindung gezeigt worden.[9] Diese selektive Immobilisierung von AuNP auf Oberflächen durch spontane Selbstanordnung ist ein Beispiel für einen „bottom up"-Prozess. Die Erzeugung einer ligandunabhängigen kovalenten Bindung zwischen dem Goldkern und der Monolage ist mit Hilfe dieses Systems für Gold nicht möglich.

Ein Großteil der bisherigen Arbeiten zur chemischen ESL wurden auf Goldsubstraten durchgeführt, die eine einfache Erzeugung der benötigten Monolagen durch thiolhaltige Präkursoren ermöglicht.[6,8,10,11] Auf Grund der Verwendung eines elektrisch leitenden Substrats können die erzeugten Strukturen nicht direkt elektrisch charakterisiert werden.[12] Daher müssen die vernetzten Monolagen zur elektrischen Charakterisierung auf ein isolierendes Susbstrat übertragen werden. Durch diesen Transfer können jedoch Faltungen und Risse in der dünnen Schicht entstehen.[13]

Die Nutzung von Thiolendgruppen ist eine vielversprechende Alternative zur ligandunabhängigen, kovalenten Immobilisierung von AuNP. Durch kovalente Anbindung der AuNP lassen sich die dargestellten Strukturen in darauffolgenden nasschemischen Prozessschritten weiter funktionalisieren. Die dafür notwendige selektive Reduktion von oxidierten Schwefelspezies in Thiole ist bisher nur für nanokristalline Diamantoberflächen

gezeigt worden.[14] Eine Integration in die bestehende CMOS-Technologie ist auf Basis dieses Substrats nur schwer möglich.

Im Fokus der vorliegenden Arbeit stand die Strukturierung von Sulfonsäure-terminierten organischen Monolagen auf oxidischen Oberflächen per ESL. Auf diese Weise sollten lokal Thiole erzeugt und diese zur selektiven Immobilisierung von AuNP verwendet werden. Diese Partikelmuster sollten als Grundstein für den Aufbau CMOS-kompatibler Goldnanostrukturen dienen. Einerseits sollten definierte AuNP-Muster als Nukleationskeime zum Aufbau von Metallstrukturen durch stromlosen Goldabscheidung dienen und die Konstruktion solider leitfähiger Strukturen demonstrieren. Auf der anderen Seite sollten die Grenzen dieses Ansatzes ausgelotet und im Idealfall auf die gezielte Abscheidung einzelner Partikel hin optimiert werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen erörtert. Ein Großteil der dabei erläuterten Konzepte findet in den Nanowissenschaften Anwendung. Eine für die Nanowissenschaften relevante Fragestellung bedingt nicht ausschließlich das Vorhandensein einer Dimension $x < 1\,\mu m$ des untersuchten Objekts.[15] Die Nanowissenschaften befassen sich vielmehr mit Objekten, deren Eigenschaften mit ihrer Größe korrelieren. Eines der bekanntesten Beispiele solcher größenabhängigen Eigenschaften ist das aus Gold- und Silberpartikeln bestehende Goldrubinglas im Lykurgos-Becher, welches im Licht nicht „golden“ sondern rot erscheint.[16]

Die größenabhängigen Eigenschaften werden unter anderem durch das Verhältnis von Oberfläche ($\propto x^2$) zu Volumen ($\propto x^3$) der jeweiligen Materialien bestimmt.[17] Im Fall von Bulkmaterialien befinden sich nahezu alle Atome im Volumen des Festkörpers und nur ein geringer Anteil an der Oberfläche. Für Nanomaterialien verschiebt sich dieses Verhältnis zu Gunsten der Oberflächenatome, sodass für kleinste Nanopartikel quasi alle Atome als Oberflächenatome betrachtet werden können.

Zur Darstellung von Nanomaterialien werden im Wesentlichen zwei grundlegende Verfahren unterschieden, „top-down“ und „bottom-up“.[18] Viele „top-down“-Verfahren zur Darstellung von nanoskaligen Objekten sind Adaptionen klassischer, oft physikalischer Verfahren, wie z. B. das Mahlen von Bulkmaterialien oder die lithographische Strukturierung von Oberflächen. In „bottom-up“-Prozessen werden die gewünschten Objekte, beispielsweise Metallnanopartikel, gezielt aus kleineren Bausteinen, in der Regel einzelnen Atomen oder Ionen, aufgebaut.

Wie auch im Verlaufe dieser Arbeit gezeigt wird, stehen beide Prozesse nicht in direkter Konkurrenz, sondern können einander ergänzen, um nanoskalige Bauelemente herzustellen.

2.1 Silizium als Substrat

Zur Fabrikation moderner Halbleiterchips wird hochreines Silizium, meist in Waferform, als Ausgangsmaterial benötigt. Da Silizium auf Grund seiner Sauerstoffaffinität praktisch nicht gediegen vorkommt, muss es in einem mehrstufigen Prozess aufgereinigt werden.[19]

Als Ausgangsverbindung dient dabei stets Siliziumdioxid, welches mit Kohlenstoff bei etwa 2000 °C im Lichtbogenofen über die Zwischenstufen SiO und SiC zu technischem Silizium reduziert wird (vgl. Gleichung 2.1 bis 2.3).[20]

$$\mathrm{SiO_2 + C \longrightarrow SiO + CO} \tag{2.1}$$

$$\mathrm{SiO + 2\,C \longrightarrow SiC + CO} \tag{2.2}$$

$$\mathrm{2\,SiC + SiO_2 \longrightarrow 3\,Si + 2\,CO} \tag{2.3}$$

Das so gewonnene technische Silizium wird zur weiteren Aufarbeitung in Trichlorsilan überführt und destilliert (vgl. Gleichung 2.4). Anschließend wird das aufgereinigte Trichlorsilan mit Wasserstoff reduziert. Zur Abscheidung werden dafür hochreine Siliziumstäbe genutzt, sodass polykristallines Silizium entsteht.

$$\mathrm{3\,HCl + Si \rightleftharpoons HSiCl_3 + H_2} \tag{2.4}$$

Die so dargestellten polykristallinen Siliziumstäbe werden anschließend im Zonenschmelz- oder Czochralski-Verfahren zu hochreinen Siliziumeinkristallen verarbeitet. Die Konzentration an Verunreinigungen ist nach diesen Schritten $< 10^{-9}$ Atom%.[20] Darüber hinaus bestimmen diese Schmelzverfahren die Orientierung der Kristallachsen des Einkristalls und somit auch der späteren Siliziumwafer, die aus den Einkristallen geschnitten werden.

Da die intrinsische Leitfähigkeit von Silizium für die meisten Halbleiteranwendungen nicht ausreichend ist, wird das hochreine Silizium gezielt dotiert. Durch Elemente der 13. Gruppe (meistens Bor, seltener Aluminium) entstehen so p-Halbleiter, bei Verwendung von Elementen der 15. Gruppe (Phosphor, Arsen, Antimon) n-Halbleiter. Die Dotierung mit diesen Elementen kann durch Hochtemperaturdiffusion oder Ionenimplantation erfolgen.

Auf Grund der hohen Sauerstoffaffinität von Silizium, bildet sich auf den Wafern eine dünne native Oxidschicht mit einer Dicke im Bereich einiger Nanometer. Da diese Oxidschicht als Isolator wirkt, wird sie je nach gewünschter Anwendung nachträglich vergrößert. Dazu werden die hergestellten Siliziumscheiben in einer Sauerstoff- oder Sauerstoff/Wasserdampf-Atmosphäre auf 900 °C bis 1200 °C erhitzt.[21]

Auf eine nasschemische Funktionalisierung solcher Oberflächen durch Silanisierung wird im Folgenden (s. Unterabschnitt 2.2.3) eingegangen.

2.2 Selbstorganisierte Monolagen

Der Oberbegriff selbstorganisierte Monolage (SAM, engl. self assembled monolayer) bezeichnet hochgeordnete, monomolekulare Schichten einzelner, meist organischer Moleküle, die sich durch spontane Selbstanordnung auf Festkörper- oder Flüssigkeitsoberflächen bilden.[17,22,23] Seit den ersten Arbeiten zur SAM-Bildung und -Charakterisierung[24,25] hat sich die Zahl an Veröffentlichungen in diesem Gebiet während der letzten 25 Jahre auf mehrere tausend pro Jahr erhöht.

Das große wissenschaftliche und industrielle Interesse an selbstorganisierten Monolagen wird durch ihre vielfältigen Eigenschaften und Anwendungen begründet. Mit Hilfe von SAMs lassen sich die Eigenschaften von Festkörperoberflächen verändern und einer gewünschten Funktion anpassen. So kann durch Aufbringen einer monomolekularen Schicht die Biokompatibilität eines medizinischen Implantats oder die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffs verbessert werden.[17,26–28] Des Weiteren bieten SAMs die Möglichkeit, fundamentale Erkenntnisse auf dem Gebiet der molekularen Wechselwirkungen und der Oberflächenreakionen zu gewinnen.[17,29] Diese vielseitige Einsetzbarkeit wird durch die große Zahl verschiedener Präkursoren einer selbstorganisierten Monolage möglich.[28,29]

2.2.1 Aufbau selbstorganisierter Monolagen

Im Allgemeinen lässt sich eine selbstorganisierte Monolage und das ihr zugrunde liegende Molekül, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, in die drei Abschnitte Ankergruppe, Spacer und Endgruppe einteilen, deren Funktionen im Folgenden kurz erläutert werden sollen.[5,17,30]

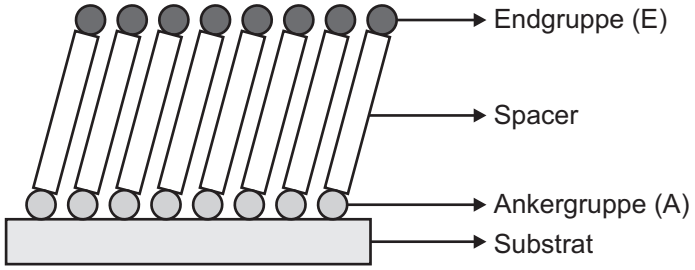


Abbildung 2.1: Aufbau einer auf einem Substrat abgeschiedenen, selbstorganisierten Monolage mit Ankergruppe, Spacer und Endgruppe.

Die einzelnen Moleküle der Monolage werden über die Ankergruppe (auch Kopfgruppe genannt) an das Substrat angebunden. Für eine stabile Anbindung muss die Ankergruppe auf das Substrat abgestimmt sein. Im Fall von Gold- oder anderen metallischen Oberflächen haben sich neben Aminen und Phosphinen vor allem Thiole bewährt.[17] Thiole werden auf Grund der sehr stabilen Metall-Schwefel-Bindung bevorzugt für die Monolagenbildung verwendet. Für die Au−S-Bindung beträgt die Bindungsstärke $418\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \pm 25\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und liegt damit zwischen den Werten für C-H- und C-C-Bindungen mit $338.4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \pm 1.2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und $610\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \pm 2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, die als relativ stark angesehen werden.[31] Für Siliziumdioxid- und andere oxidische Oberflächen wie Indiumzinnoxid (ITO, engl. indium tin oxide) eignen sich Silane zur Anbindung der Monolage an die Oberfläche. Diese Anbindung ist noch robuster, da die Bindungsstärke der O-Si-Bindung $799.6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \pm 13.4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ beträgt.[31] Im Allgemeinen wird diese Art der Funktionalisierung mit Silanen auch Silanisierung genannt.
Die neuen Eigenschaften der funktionalisierten Oberfläche werden im Wesentlichen durch die Endgruppen, die die Monolage zur Umgebung hin terminieren, bestimmt (s. Abbildung 2.1).[17,23] Durch geschickte Wahl der Endgruppe ist es möglich, die Monolage nach der Bildung in weiteren Schritten zu verändern. Neben den in Unterabschnitt 2.4.2 erwähnten lithographischen Methoden eignen sich dafür auch nasschemische Schritte oder Kombinationen aus beiden.[8,14,32,33] Darüber hinaus lassen sich Nanopartikel aus Lösung an geeignete Endgruppen anbinden. So können aminoterminierte Monolagen zur Immobilisierung von citratstabilisierten Goldnanopartikeln genutzt werden.[9,34]
Der Abstand zwischen Anker- und Endgruppe wird durch den Spacer bestimmt.[17,23] Meistens besteht dieser aus aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenstoffketten, die den wesentlichen Teil der resultierenden Monolagendicke von wenigen Nanometern ausmachen. Außerdem bestimmen hauptsächlich die elektrischen Eigenschaften des Spacers die elektrische Leitfähigkeit innerhalb und durch die Monolage.[12]
Zusätzlich zur Bindung zwischen Ankergruppe und Substrat lässt sich die Beständigkeit der gesamten SAM durch Vernetzung der Spacergruppen verschiedener Monolagenmo-

leküle erhöhen. So lassen sich vernetzte Biphenylthiole durch kooperative Effekte gegen einen Austausch der einzelnen Monolagenmoleküle schützen.[8,35]

2.2.2 Selbstorganisierte Monolagen auf Nanopartikeln

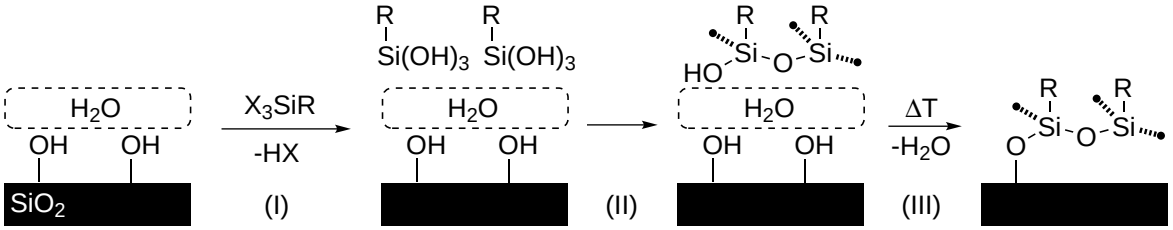
Die Anbindung von stabilisierenden Molekülen an Nanopartikel kann als Spezialfall der Ausbildung einer selbstorganisierten Monolage angesehen werden.[17,36] In diesem Fall ist das Substrat keine ebene Festkörperoberfläche, sondern eine gekrümmte Partikeloberfläche. Die Moleküle der Monolage werden im Fall von Nanopartikeln üblicherweise als Liganden bezeichnet. Wie im Beispiel von Festkörperoberflächen bestimmen auch die Liganden die Oberflächeneigenschaften von Nanopartikeln in hohem Maße. So lassen sich Nanopartikel über einen Ligandwechsel oder eine Reaktion an den Endgruppen der Ligandhülle funktionalisieren. Darüber hinaus ist der Ligand für die Stabilität der Nanopartikel oder einer Nanopartikellösung verantwortlich, da unfunktionalisierte Metallnanopartikel zur Aggregation neigen.[16,18]

2.2.3 Silanisierung von oxidischen Oberflächen

Zur Monolagenbildung auf Siliziumdioxid- und anderen oxidischen Oberflächen, wie beispielsweise ITO, eignen sich Alkyl- und Aryltrialkoxy- und -trichlorosilane.[22,23] Obwohl diese Art der Funktionalisierung oxidischer Oberflächen etabliert ist, wurde der Mechanismus der SAM-Bildung noch nicht vollends geklärt.[23,37] Dies liegt unter anderem an der Vielzahl der Reaktionsparameter wie Silan- und Wasserkonzentration sowie Reaktionszeit und -temperatur.[38] Unstrittig ist, dass im Fall von SiO_2 zur Anbindung von Silanen an das Substrat oberflächliche Silanolgruppen ($Si-OH$) vorhanden sein müssen. Diese können nasschemisch durch sehr starke Säuren, beispielsweise „Piranha“ (H_2SO_4/H_2O_2) und RCA-Lösung (Prozedur der Firma Radio Corporation of America, Lösung aus $H_2O/NH_3/H_2O_2$) oder durch Behandlung mit Sauerstoffplasma erzeugt werden. Durch diese Vorbehandlung steigt die Hydrophilie der so aktivierten Substrate.[39]

Auf aktivierten Substraten können Silanmonolagen aus der Gas- oder Flüssigphase abgeschieden werden. Die derzeit gängigste Meinung zur mechanistischen Bildung von Silanmonolagen auf Siliziumdioxid soll im Folgenden dargelegt werden.[23] Die eingesetzten Trichloro- oder Trialkoxysilane werden durch an der Oberfläche gebundenes Wasser hydrolysiert und ordnen sich, entgegen früherer Meinungen,[40] auf dem dünnen Wasserfilm

an, ohne an die Oberfläche zu binden (s. Schema 2.1).[23] Innerhalb dieser selbstorganisierten Silanmonolage bilden sich zwischen den einzelnen Molekülen Si−O−Si-Bindungen durch Kondensation aus, sodass ein 2D-Netzwerk auf dem Wasserfilm vorliegt.[41] Durch Tempern der Substrate bei Temperaturen $\vartheta > 100\,°C$ ist es möglich, den Wasserfilm zu entfernen und die 2D-Monolage über wenige Bindungen mit der Oberfläche zu verknüpfen.[42,43]



Schema 2.1: Darstellung der einzelnen Reaktionsschritte zur Silanisierung einer aktivierten SiO_2-Oberfläche mit dünnem Wasserfilm: Hydrolyse des eingesetzten Silans (X = Cl, OAlkyl) und Anordung der Präkursormoleküle auf der Wasserschicht (I), Kondensation der angeordneten Silanmoleküle unter Ausbildung eines 2D-Netzwerks (angedeutet durch Punkte) (II), Entfernung des Wasserfilms und Anbindung der Silanmonolage zur Oberfläche an vereinzelten Stellen über Si−O−Si-Bindungen (III).

2.3 Oberflächencharakterisierung

In der Oberflächenanalytik haben sich eine Vielzahl von bildgebenden, spektroskopischen und qualitativen Charakterisierungsmethoden etabliert, um die Eigenschaften und Beschaffenheit einer Oberfläche zu bestimmen.

2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht eine Vielzahl von bildgebenden und spektroskopischen Analyseverfahren zur Untersuchung von Oberflächen und nanoskaligen Objekten. Die modernen Elektronenmikroskopiemethoden gehen dabei auf Arbeiten von Ernst Ruska und Max Knoll in den 1930er Jahren zurück.[44] Bei der Elektronenmikroskopie werden unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen hochenergetischen Elektronenstrahlen und Probe zur Erzeugung eines 2D-Bildes ausgenutzt. Generell lassen sich die angewendeten Methoden in Transmissions- und Rückstreumethoden unterteilen. Von den

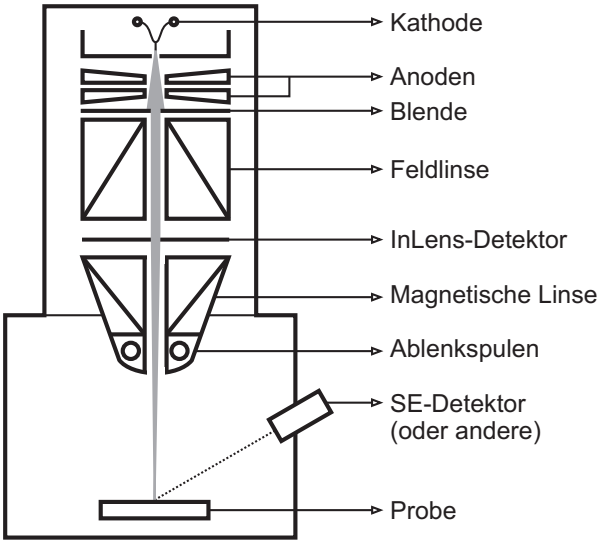


Abbildung 2.2: Aufbau und Strahlführung eines Rasterelektronenmikroskops am Beispiel einer GEMINI-Säule von ZEISS.

letzteren soll hier im Folgenden die Rasterelektronenmikroskopie (REM) kurz erläutert werden.[45]

Abbildung 2.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops am Beispiel einer GEMINI-Säule der Firma ZEISS. Als Quelle dienen in der Regel Wolfram- oder LaB_6-Spitzen, aus denen Elektronen thermisch (für beide Spitzen) oder durch Feld-Emission (für Wolframspitzen) ausgelöst werden. Die ausgelösten Elektronen werden durch eine angelegte Spannung U zur Anode beschleunigt. Dadurch erhalten sie die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = eU$, die im Bereich von 0.50 keV bis 30 keV liegen kann. Im Fall der in Abbildung 2.2 skizzierten Feld-Emissions-Quelle werden zwei Anoden benötigt. Die erste Anode mit der angelegten Spannung U_1 kontrolliert über die Feldstärke an der Kathodenspitze die Anzahl der ausgelösten Elektronen. Diese werden dann mit Hilfe der an der zweiten Anode anliegenden Spannung U_2 auf die gewünschte kinetische Energie beschleunigt. Durch Blenden sowie Feld- und magnetische Linsen werden die Elektronen zum Primärelektronenstrahl gebündelt und auf die Probe geleitet. Der Durchmesser des Elektronenstrahls beträgt dabei nur einige Nanometer. Durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomen der Probe werden Sekundärelektronen (SE) emittiert, die seitlich von der Probe (SE-Detektor) oder senkrecht dazu innerhalb der Säule (InLens-Detektor) detektiert werden können. Für die Bildgebung wird der Elektronenstrahl durch Ablenkspulen über die Oberfläche gerastert.

Beim Eintritt des Strahl in das Substrat wird dieser durch Vorwärtsstreuung der Elektronen an den Atomen aufgeweitet.[21] Die Größe des Streuwinkels hängt von der Energie der

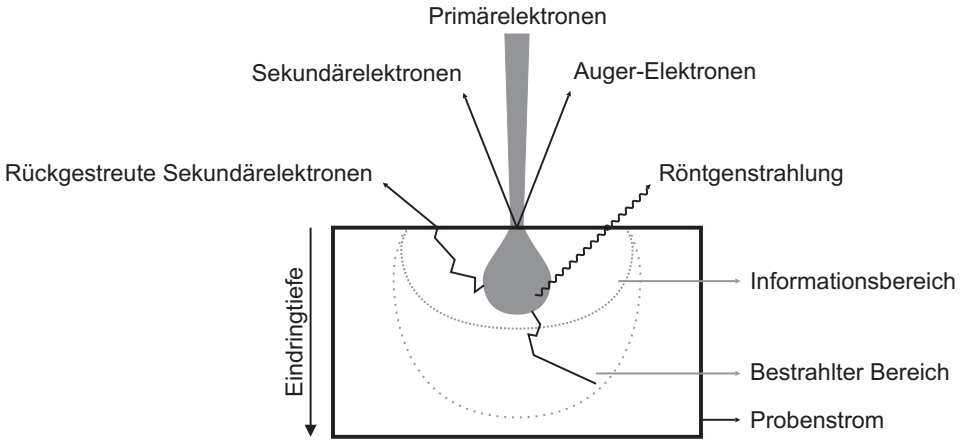


Abbildung 2.3: Probenquerschnitt mit Informationsbereich, in dem durch Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und Probe detektierbare Sekundärprozesse ausgelöst werden, und effektiv bestrahltem Bereich, der durch die Bestrahlung aufgeheizt wird (Abbildung nach L. Reimer[45]).

Elektronen ab. Mit sinkender Elektronenenergie nimmt der Streuwinkel zu. Zusätzlich nimmt die Energie der Primärelektronen kontinuierlich ab, je weiter diese in die Probe eindringen. Daher verbreitert sich der Strahl mit zunehmender Eindringtiefe, sodass der bestrahlte Probenquerschnitt um ein Vielfaches breiter ist als der Primärelektronenstrahl (s. Abbildung 2.3). Zusätzlich zur Streuung gibt es weitere Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den Atomen der Probe, von denen die für diese Arbeit wichtigsten im Folgenden kurz zusammengefasst werden.[45] Einer der wichtigsten Prozesse in der REM-Bildgebung ist die Auslösung von Sekundärelektronen, deren Anzahl vom Probenmaterial und der Topographie abhängt. In Abhängigkeit ihrer Energie werden die emittierten Elektronen als SE, rückgestreute Sekundärelektronen (BSE, engl. backscattered secondary electrons) oder Auger-Elektronen bezeichnet.
Die in Abbildung 2.4 gezeigte Energieverteilung der emittierten Elektronen wird durch elastische und inelastische Streuung verursacht. Sekundärelektronen mit einer Energie bis 50 eV (Grenze willkürlich festgelegt[45]) werden hauptsächlich durch inelastische Streuung verursacht. Ihre Austrittstiefe beträgt nur einige Nanometer, sodass sie in Bezug auf die Einstrahlstelle sehr lokal aus den Oberflächenatomen ausgelöst werden.

Auf Grund der hohen Eindringtiefe der Primärelektronen können Sekundärelektronen jedoch auch aus tieferen Atomlagen ausgelöst werden. Durch mehrfache elastische Streuung können auch diese rückgestreuten Sekundärelektronen die Probe mit Energien zwischen 50 eV und eU verlassen. Da die rückgestreuten Sekundärelektronen die Probe in größerem Abstand zum Primärelektronenstrahl verlassen, führen diese prinzipiell zu einer Verringerung der möglichen Auflösung. Die durch die Elektronenemission verursachten Elektronenlöcher können durch Elektronen energetisch höher liegender Niveaus

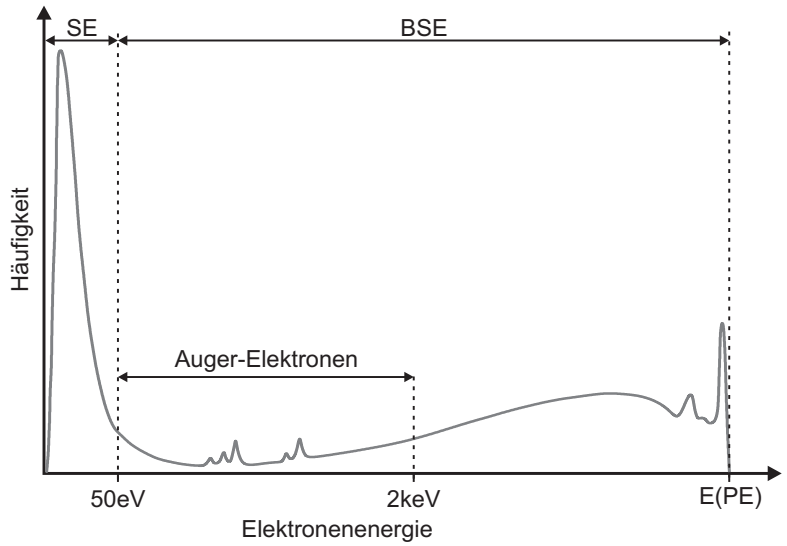


Abbildung 2.4: Häufigkeitsverteilung der Energie emittierter Sekundär- (SE), rückgestreuter Sekundär- (BSE) und AUGER-Elektronen beim Beschuss einer Probe mit einem Primärelektronenstrahl (Abbildung nach L. REIMER[45]).

aufgefüllt werden. Die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus kann dabei auf zwei Arten frei werden. Zum einen kann diese als charakteristische Röntgenstrahlung für das jeweilige Element emittiert und ortsaufgelöst detektiert werden (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDX). Zum anderen kann die frei werdende Energie zur Emission eines weiteren Elektrons im bestrahlten Atom führen. Dieses wird als AUGER-Elektron bezeichnet, dessen Energie in der Regel zwischen 0.05 keV und 2 keV liegt (vgl. Abbildung 2.4).

2.3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. X-ray photoelectron spectroscopy) oder Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse/Anwendung (ESCA) ist eine Oberflächenanalysemethode, die auf dem photoelektrischen Effekt beruht und im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt wird. Die prinzipielle Funktionsweise der XPS beruht auf den Arbeiten von HERTZ,[46] PLANCK[47] und EINSTEIN,[48,49] die zum Verständnis der photoneninduzierten Emission von Elektronen aus Metalloberflächen beigetragen haben. Die eigentliche Entwicklung der XPS gelang SIEGBAHN et al. in den 1950er und 1960er Jahren.[50] Durch XPS ist es möglich, umfangreiche Informationen über die chemische Zusammensetzung und Bindungsverhältnisse innerhalb der Probe zu erhalten. Im Fol-

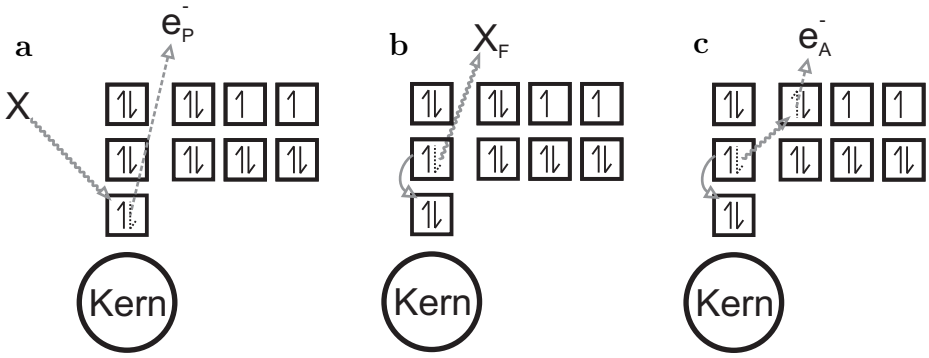


Abbildung 2.5: Darstellung der Wechselwirkung der Elektronenhülle eines Atoms bei der Bestrahlung energiereicher Röntgenstrahlung (X) am Beispiel des Schwefelatoms: Emission eines Photoelektrons (a), Rekombination unter Röntgenfluoreszenz (b) und Rekombination unter Emission eines AUGER-Elektrons (c).

genden sollen die physikalischen und messtechnischen Grundlagen der XPS erläutert werden.[51]

Durch Bestrahlung von Atomen mit Photonen hinreichend hoher Energie werden Elektronen der inneren Schalen aus den Atomen herausgeschlagen und als Photoelektronen emittiert (e_P^- in Abbildung 2.5a). Die dafür notwendige Energie $h\nu$ muss mindestens so groß wie die Bindungsenergie E_B des Elektrons sein. Für Gase entspricht dies der ersten Ionisierungsenergie. Ist die eingestrahlte Energie größer als E_B, so wird die überschüssige Energie als kinetische Energie E_{kin} auf das Photoelektron übertragen, sodass Gleichung 2.5 gilt.

$$E_{kin} = h\nu - E_B \tag{2.5}$$

Das durch die Elektronenemission entstandene Elektronenloch kann durch Rekombination mit einem zweiten Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt werden. Die Energiedifferenz des zweiten Elektrons kann entweder als Röntgenfluoreszenz (X_F in Abbildung 2.5b) frei werden oder im Fall von Festkörpern zur Emission eines dritten Elektrons (AUGER-Elektron e_A^- in Abbildung 2.5c) führen.

Für Festkörper liegt die Eindringtiefe energiereicher Röntgenstrahlung im Bereich einiger Mikrometer. Auf Grund von Streuung an den Atomrümpfen des Festkörpers können jedoch nur Photoelektronen der äußeren Atomlagen (in der Größenordnung von 10 nm) den Festkörper verlassen. Die kinetische Energie E_{kin} eines solchen Photoelektrons wird

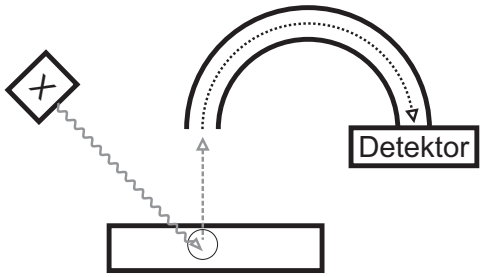


Abbildung 2.6: Skizze eines Röntgenphotoelektronenspektrometers mit Strahlungsquelle X.

daher zusätzlich durch die Austrittsarbeit ϕ aus der Festkörperoberfläche bestimmt, sodass in diesem Fall Gleichung 2.6 gilt.

$$E_{\mathrm{kin}} = h\nu - E_{\mathrm{B}} - \phi \tag{2.6}$$

Die Austrittsarbeit ϕ gibt somit die Energie an, die notwendig ist, um ein Elektron vom Ferminiveau E_{F} auf das erste Vakuumniveau E_{Vak} zu heben.

$$\phi = E_{\mathrm{Vak}} - E_{\mathrm{F}} \tag{2.7}$$

Im Fall der XPS wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bekannter Wellenlänge λ beschossen und die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen gemessen (s. Abbildung 2.6). Bei Kenntnis der Austrittsarbeit ϕ können so die Bindungsenergien der einzelnen Orbitale verschiedener Atome in der Oberfläche bestimmt werden. Die energetische Lage eines Orbitals wird maßgeblich durch die Oxidationsstufe des jeweiligen Atoms bestimmt, sodass die chemische Umgebung des Atoms einen großen Einfluss auf die gemessene Energie hat.

Da die Austrittsarbeit der Probe ϕ_{P} in der Regel unbekannt ist, werden je nach Probe folgende Verfahren angewendet. Im Fall einer metallisch leitenden Probe wird diese zusammen mit dem Spektrometer geerdet. Wie in Abbildung 2.7 gezeigt, hat dies zur Folge, dass die Energie des Ferminiveaus E_{F} der Probe und des Spektrometers auf gleichem energetischem Niveau liegen und die Bindungsenergie relativ zum Ferminiveau als $E_{\mathrm{B}}^{\mathrm{F}}$ bestimmt wird. Nach Gleichung 2.6 und Abbildung 2.7 gilt für die Bindungsenergie somit Gleichung 2.8.

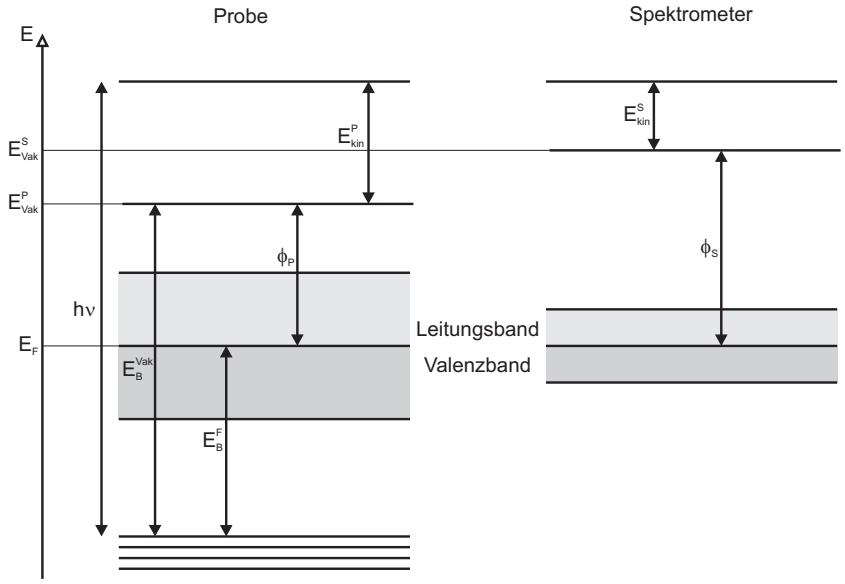


Abbildung 2.7: Energieniveauschema einer metallischen Probe (P) in Kontakt mit dem Spektrometer (S) (Abbildung nach B. D. Ratner und D. G. Castner[51]).

$$E_{\mathrm{B}}^{\mathrm{F}} = h\nu - E_{\mathrm{kin}}^{\mathrm{S}} - \phi_{\mathrm{S}} \tag{2.8}$$

Um die Austrittsarbeit des Spektrometers zu bestimmen, wird dieses mit einer bekannten Probe (beispielsweise einer hochreinen Goldoberfläche) kalibriert.

Nicht oder schlecht leitende Proben werden elektrisch isoliert im Spektrometer platziert. Da sich die isolierte Probe durch die Emission von Photoelektronen positiv aufladen würde, wird die Probe zur Ladungskompensation mit Elektronen geringer Energie ($< 20\,\mathrm{eV}$) beschossen. Die Ladungskompensation führt dazu, dass die Bindungsenergie $E_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Vak}}$ von der Austrittsarbeit der Probe ϕ_{P} und der Energie der Elektronen zur Ladungskompensation E_{LK} abhängt (vgl. Abbildung 2.8 und Gleichung 2.9).

$$E_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Vak}} = E_{\mathrm{B}}^{\mathrm{F}} + \phi_{\mathrm{P}} = h\nu - E_{\mathrm{kin}} + E_{\mathrm{LK}} \tag{2.9}$$

Dies führt dazu, dass nicht leitende Proben in der Regel nur mit einem internen Standard vermessen werden können. Als interner Standard eignen sich beispielsweise charakteristische Substratpeaks (beispielsweise Si_{2p} in SiO_2). Nach Modellierung und Subtraktion des Messhintergrunds lassen sich die gemessenen Bindungsenergien den einzelnen Orbitalen der Probenatome zuordnen.[52] Dies ermöglicht beispielsweise die Unterscheidung unterschiedlicher Schwefelspezies wie Thiole und Sulfonsäuren auf der Oberfläche.[53–56]

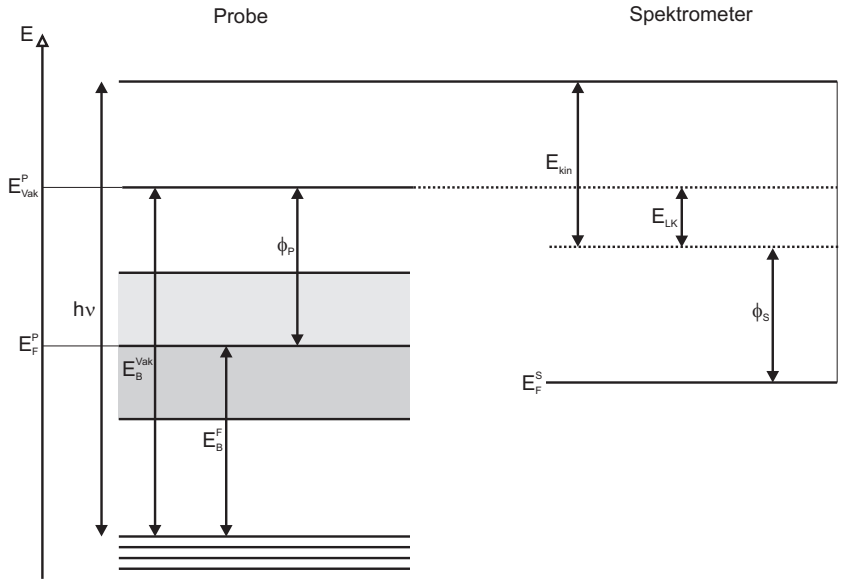


Abbildung 2.8: Energieniveauschema einer nicht leitenden Probe (P), die zum Ladungsausgleich mit niederenergetischen Elektronen beschossen wird (Abbildung nach B. D. Ratner und D. G. Castner[51]).

2.3.3 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein nichtinvasives Verfahren zur Schichtdickenbestimmung von dünnen, transparenten Filmen auf reflektierenden Oberflächen.[57] Sie basiert auf der Polarisationsänderung von elektromagnetischen Wellen bei der Reflexion an Oberflächen auf Grund der optischen Eigenschaften des untersuchten Schichtsystems.

Unter den verschiedenen Methoden zur ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung ist in Abbildung 2.9 der prinzipielle Aufbau der „Nulling“-Ellipsometrie gezeigt. Das zu untersuchende Schichtsystem wird mit monochromatischem Laserlicht in einem festgelegten Winkel φ bestrahlt. Durch den verwendeten Polarisator (P) und Retarder/Kompensator (K) wird das eingestrahlte Laserlicht so elliptisch polarisiert, dass die Polarisationsänderung der einzelnen Komponenten der elektromagnetischen Wellen bei der Reflexion zu linear polarisiertem Licht führt. Zur Bestimmung der Polarisationsänderung wird ein zweiter Polarisator als Analysator (A) genutzt, indem er 90° gegenüber der Polarisationsrichtung des reflektierten Strahls verdreht wird, sodass die Intensität auf dem Detektor minimal („Null“) wird. Die Polarisationsänderung wird anschließend über die Amplituden- Ψ und Phasenänderung Δ bestimmt.

Die Polarisationsänderung kann jedoch nicht analytisch in eine Schichtdicke umgerechnet werden. Daher werden mit Hilfe eines optischen Modells des verwendeten Schichtsystems

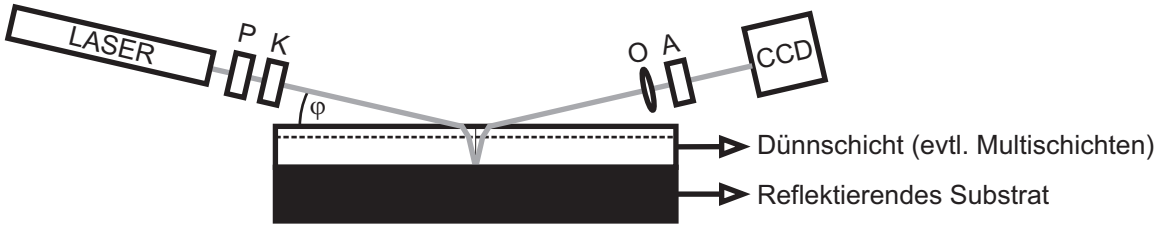


Abbildung 2.9: Prinzipieller Aufbau zur ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung per „Nulling"-Ellipsometrie mit Polarisator (P), Kompensator (K), Objektiv (O), Analysator (A) und CCD-Detektor.

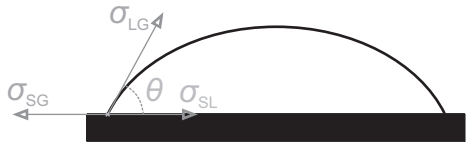


Abbildung 2.10: Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche mit den resultierenden Kraftvektoren der drei Oberflächenspannungen σ zwischen den Grenzflächen Festkörper/Flüssigkeit (SL), Festkörper/Gasphase (SG) und Flüssigkeit/Gasphase (LG), sowie dem Kontaktwinkel θ.

theoretische Werte für Ψ und Δ berechnet und diese mit den gemessenen verglichen. Zur Erstellung des Modellschichtsystems werden die komplexen Brechungsindizes der einzelnen Schichtkomponenten benötigt. Durch iterative Näherung wird der Aufbau des Modellsystems so lange verändert, bis Modell- und Probenwerten übereinstimmen. So ist es beispielsweise möglich, die Dicke einer Siliziumdioxidschicht auf einem Siliziumwafer zu bestimmen. Wird die gleiche Messung nach einer Silanisierung der Oberfläche wiederholt, kann der Schichtdickenzuwachs durch die Funktionalisierung ermittelt werden.

2.3.4 Kontaktwinkelmessung

Die aus der Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche resultierende Form eines Flüssigkeitstropfens kann zur Abschätzung bestimmter Eigenschaften der Oberfläche verwendet werden.[58–60] Als Maß für die Tropfenform wird im Allgemeinen der zwischen Festkörper- und Tropfenoberfläche eingeschlossene Kontaktwinkel θ verwendet (s. Abbildung 2.10).

Generell lassen sich für die Benetzung einer Oberfläche mit einem Lösungsmittel zwei Fälle unterscheiden. Spreitet der auf die Oberfläche gegebene Tropfen komplett auf, gilt

für den resultierenden Kontaktwinkel $\theta = 0°$. Für endliche Kontaktwinkel, $\theta > 0°$, bildet sich das in Abbildung 2.10 gezeigte Dreiphasensystem aus Festkörper (S), Flüssigkeit (L) und Gas/Luft (G) aus. Die drei Phasengrenzen zwischen Festkörper/Flüssigkeit (SL), Festkörper/Gasphase (SG) und Flüssigkeit/Gasphase (LG) besitzen die Oberflächenspannung σ_{SL}, σ_{SG} bzw. σ_{LG} und treffen im Tropfenrand auf der Oberfläche zusammen. Sieht man die Oberflächenspannungen als Kräfte an, deren Vektoren im Tropfenrand entspringen und tangential zur jeweiligen Oberfläche wirken, ergibt sich der Kontaktwinkel gemäß der YOUNG-Gleichung (s. Gleichung 2.10).

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \tag{2.10}$$

Da die Form des Tropfens und damit der Kontaktwinkel nicht ausschließlich durch die Festkörper/Flüssigkeits-Wechselwirkung, sondern auch durch die Kohäsionskraft der Flüssigkeit (Kohäsionsarbeit $W_K = 2\sigma_{LG}$) bestimmt wird, lassen sich Kontaktwinkel verschiedener Lösungsmittel auf der gleichen Oberfläche nur bedingt vergleichen.[58] Wird zur Messung des Kontaktwinkels Wasser verwendet, lassen sich hydrophile ($0° < \theta < 90°$) und hydrophobe Oberflächen ($90° < \theta < 180°$) unterscheiden. In der Regel ist der Kontaktwinkel auch für stark hydrophobe Oberflächen kleiner 150°.[58] Die Messung des Kontaktwinkels ist daher eine etablierte Methode zur Reaktionskontrolle in der Oberflächenfunktionalisierung. So ändert sich beispielsweise durch die Anbindung organischer Silane an gereinigte und aktivierte SiO_2-Oberflächen der Wasserkontaktwinkel von $< 10°$ auf Werte $> 45°$.[39,61]

Zusätzliche Faktoren, die die Form des Flüssigkeitstropfens maßgeblich bestimmen, sind die Topographie der Oberfläche und die Ausrichtung der Probe. Daher ist es vor allem im Vergleich der chemischen Eigenschaften verschiedener Proben sehr wichtig, dass die Oberflächen eine ähnliche Rauheit besitzen. Darüber hinaus muss eine gleichmäßige Wirkung der Gravitation auf den Tropfen (senkrecht zu diesem) gewährleistet sein, um eine asymmetrische Verformung zu vermeiden.

Sind die oben genannten Bedingungen erfüllt, lässt sich der Kontaktwinkel aus einem achsensymmetrischen Tropfenprofil computergestützt ermitteln.[62–64]

2.4 Lithographie

Die Bezeichnung Lithographie beschreibt ein Flachdruckverfahren und leitet sich vom historischen Vorgang der Technik ab.[65] Durch Vorbehandlung wird ein hydrophiler Druckstein an den zu druckenden Stellen lipophil, sodass eine fetthaltige Druckfarbe nur in diesen Bereichen haftet. Mit Hilfe dieses vorstrukturierten/vorgemusterten Steins (griech.: lithos) wird die Farbe auf ein Papier „geschrieben“ (griech.: graphein). Von diesem klassischen Verfahren leiten sich die modernen Techniken zur Strukturierung in der Mikrosystemtechnik ab.

2.4.1 Photolithographie

Die Photolithographie ist ein etabliertes Verfahren zur Strukturierung in der Halbleitertechnik.[19] Auf Grund der Ähnlichkeit zur eingangs beschriebenen klassischen Drucktechnik, beispielsweise ähnlichen Prinzipien und Prozessschritten, wird die Methode als Lithographie bezeichnet. Eine beschichtete Halbleiteroberfläche wird durch eine Maske, die das gewünschte Muster enthält, mit Licht bestrahlt. Je nach dem, ob die belichteten oder unbelichteten Bereiche auf der Oberfläche das gewünschte Muster darstellen, unterscheidet man Positiv- und Negativlithographie.[21,66] Abbildung 2.11 zeigt die einzelnen Prozessschritte für beide Varianten.

Zunächst wird die zu strukturierende Oberfläche (I) durch Rotationsbeschichtung mit einer dünnen Schicht Schutzlack bedeckt (II). Für die Positivlithographie werden Polymerlacke und für die Negativlithographie Monomerlacke verwendet. Anschließend wird der Schutzlack durch eine Maske mit Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt (III). Dadurch werden abhängig von der Lithographievariante unterschiedliche chemische Reaktionen im Lack ausgelöst. Im Fall der Positivvariante werden die Polymerketten des Lacks durch die Belichtung gespalten. In der Negativvariante wird ein Monomerlack durch die Bestrahlung polymerisiert und chemisch beständiger. Anschließend werden in beiden Varianten die unbeständigeren, kurzkettigen Lackbereiche mit Hilfe eines Lösungsmittels entfernt („Entwicklung“ IV). Durch die so entstandenen Fenster im Lack kann dann beispielsweise eine dünne Metallschicht aufgedampft/-gesputtert oder nach Entfernen der obersten Oxidschicht eine Dotierung vorgenommen werden (V). Abschließend wird der verbliebene Schutzlack entfernt („Lift-off“ VI). Im Fall der Erzeugung von Metallstrukturen ist eine abgewandelte Prozessführung möglich. Dazu wird vor der Lackierung die gesamte Oberfläche mit der gewünschten Metallschicht bedeckt. Durch

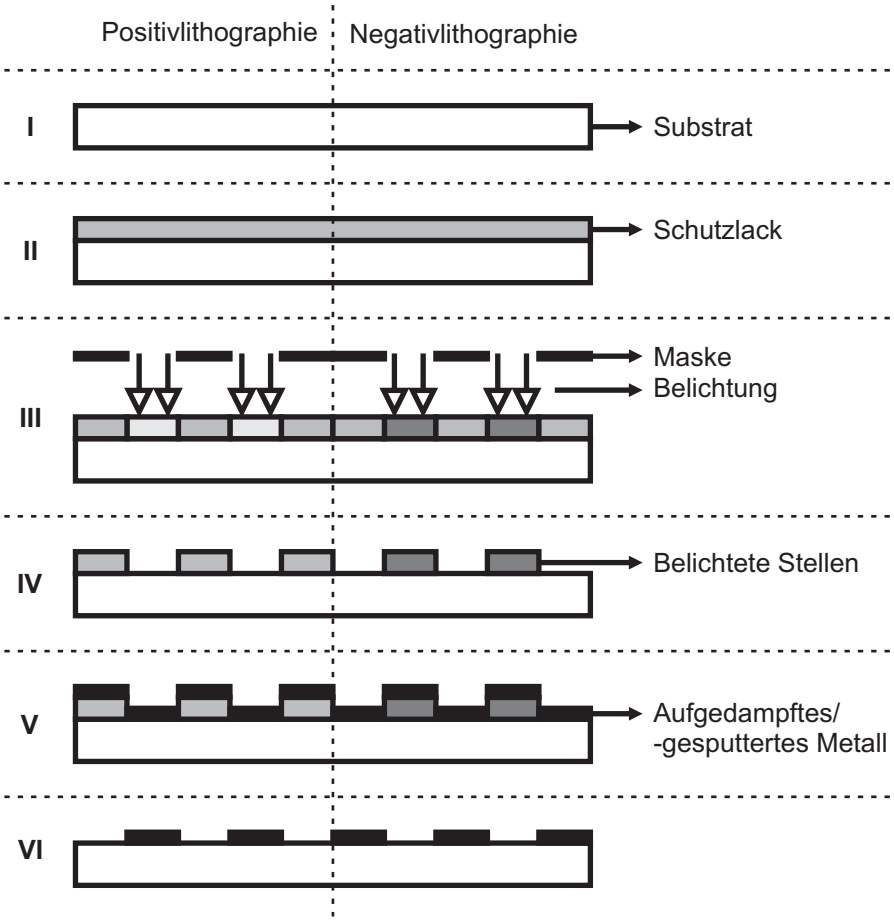


Abbildung 2.11: Vergleich von Positiv- und Negativlithographie ausgehend vom gereinigten Substrat (I), das per Rotationsbeschichtung zunächst lackiert wird (II). Die weiteren Prozessschritte sind Belichtung (III), Entwicklung (IV), Dotierung/Bedampfung/Besputterung (V) und „Lift-off“(VI).

die im analogen Verlauf erzeugten Lackfenster wird die ungeschützte Metallschicht dann lokal geätzt. In diesem Verfahren liefert ein Positivlack später das Strukturnegativ auf der Oberfläche.[66]

Die Vorteile der Photolithographie liegen in der Parallelisierbarkeit, da auf Grund der flächigen Belichtung mit Hilfe einer entsprechenden Maske auf einem Wafer gleichzeitig zahlreiche Strukturen geschrieben werden können. Nachteilig bleiben trotz Wiederverwendbarkeit die relativ aufwändige Herstellung, Kontrolle und Reparatur der benötigten Masken.[21]

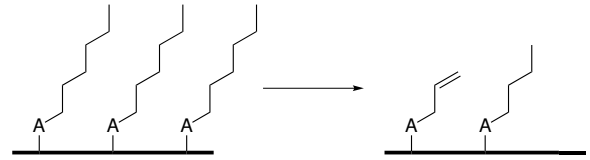
Ein fundamentales Problem der Photolithographie liegt jedoch in der Durchstrahlung der Maske mit Licht, die keine unbegrenzte Strukturverkleinerung erlaubt.[2] Um Beugung der einfallenden Lichtstrahlen an der Maske und damit Fehlbelichtungen zu vermeiden, muss für die Belichtung einer Struktur Licht mit hinreichend kleiner Wellenlänge verwendet werden. Für eine Verkleinerung der Zielstruktur ist daher auch die Verwendung von Licht kleinerer Wellenlänge notwendig. Für die derzeit gewünschten Strukturgrößen ist die Wellenlänge des sichtbaren Lichts bereits um ein Vielfaches zu groß, sodass Strahlung im extremen UV-Bereich (EUV) verwendet wird. Jedoch lässt sich die Wellenlänge der verwendeten Strahlung aus technischen und ökonomischen Gründen nicht beliebig verringern. Sowohl in wissenschaftlicher wie auch in technologischer Hinsicht sind andere Lithographiearten, wie Dip-Pen-Nano-,[67,68] Nano-Imprint-[66,69] und Teilchenstrahllithographie (beispielsweise Elektronenstrahllithographie) vielversprechende Alternativen.

2.4.2 Elektronenstrahllithographie

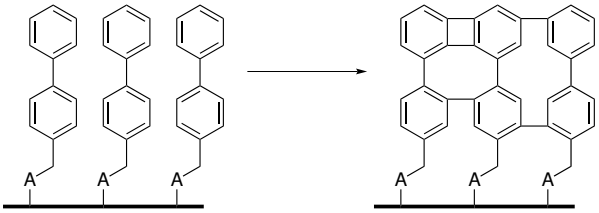
Die ESL ist aus mehreren Gründen eine vielversprechende Alternative zur herkömmlichen Photolithographie. Die De Broglie-Wellenlänge eines Elektrons ist um ein Vielfaches kleiner als die eines Photons, sodass mit dem in Unterabschnitt 2.4.1 beschriebenen maskengestützten Verfahren kleinere Strukturen erzeugt werden können. Durch die Verwendung von Elektronenstrahlen zur Belichtung sind so prinzipiell Strukturen im Sub-10 nm-Bereich zugänglich. Darüber hinaus kann die ESL maskenlos durchgeführt werden, da sich Elektronenstrahlen mit Hilfe von Spulen einfach ablenken lassen. Im Wesentlichen wird der Elektronenstrahl zur Veränderung der lokalen Eigenschaften eines Lackes verwendet. Diese Möglichkeiten finden bereits in der Maskenherstellung und Entwicklung von Prozessorprototypen Anwendung.[21,70–72]

Ein vergleichsweise neues Verfahren ist die chemische Nanolithographie oder chemische

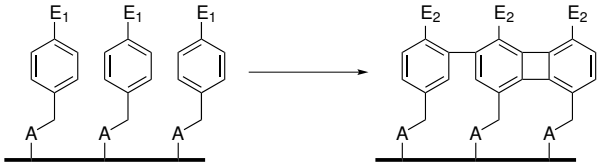
Elektronenstrahllithographie.[7] In diesem Verfahren wird der Elektronenstrahl zusätzlich zur Veränderung der chemischen Beständigkeit des Lacks gegenüber einem Lösungsmittel auch zur gezielten Reduktion funktioneller Gruppen der Lackmoleküle eingesetzt.[10,73–75] Auf Grund ihrer definierten Struktur und guten Reproduzierbarkeit werden für diese Anwendungen in der Regel SAMs als Lackschicht verwendet.



(a) Spaltung.



(b) Vernetzung.



(c) Reduktion.

Schema 2.2: Durch Elektronenbestrahlung von SAMs mit Ankergruppe A und Endgruppe E (E_1: NO_2 beziehungsweise SO_3H; E_2: NH_2 beziehungsweise SH) induzierte chemische Reaktionen.

Schema 2.2 zeigt vereinfacht die möglichen chemischen Reaktionen, die durch die Bestrahlung mit Elektronen induziert werden können. Dabei stellt die in Schema 2.2a gezeigte Spaltung aliphatischer Ketten den Prozess mit der größten Ähnlichkeit zur herkömmlichen Photolithographie dar.[76,77] In Abhängigkeit der Kettenlänge kommt es entweder zur kompletten Desorption der SAM-Moleküle (beispielsweise für kurzkettige Alkanthiole auf Goldoberflächen) oder zur Kettenspaltung, teilweise unter Bildung endständiger Alkene. Messung mit Fourier-Transform-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (FT-IRRAS) haben gezeigt, dass die Kettenspaltung bevorzugt am Kettenende (vor der terminalen CH_3-Gruppe) langkettiger Alkylmonolagen auftritt.[77] Im Gegensatz zur eher unkontrollierten Spaltung von Alkylketten wurde auch die selektive Spaltung von Disulfidbindungen in organischen Monolagen gezeigt.[78]

Im Gegensatz zu aliphatischen Monolagen neigen die Moleküle aromatischer Mono-

lagen bei der Bestrahlung mit Elektronen, wie in Schema 2.2b gezeigt, zur Vernetzung.[5,6,8,12,14,35,70,79–82] Die Vernetzung ist ein mehrstufiger Prozess. Dieser beginnt mit der Aufnahme eines Elektrons, die zu einer C-H-Bindungsspaltung am aromatischen Ring führt.[83,84] Das so teilweise dehydrierte Molekül rekombiniert mit einem benachbarten Phenylring unter Ausbildung einer C-C-Bindung.[81] Die durch diesen Prozess gebildeten 2D-Netzwerke zeichnen sich durch hohe Stabilität aus. Zum einen lassen sich die Moleküle in einer vernetzten Monolage weitaus schwerer in Lösung austauschen[8] oder thermisch desorbieren[81] als unvernetzte Moleküle. Zum anderen können auf Goldsubstraten vernetzte Biphenylthiolmonolagen von der Metalloberfläche abgelöst und als Membran mit Dicken von wenigen Nanometern verwendet werden. Auf Grund ihres geringen Kontrastes für Elektronenstrahlen eignen sie sich beispielsweise als Membranen in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).[35]

Zusätzlich zu den oben beschriebenen oxidativen Vernetzungen aromatischer Monolagen lassen sich die einzelnen Moleküle aromatischer Monolagen in bestimmten Fällen gezielt reduzieren. So ist die in Schema 2.2c gezeigte Reduktion der Endgruppe E_1 zur Endgruppe E_2 für die Systeme Nitro/Amino[6,8,9,80] und Sulfonsäure/Thiol[14] bekannt. In beiden Fällen findet die Reduktion als Nebenreaktion der Vernetzung statt. Da aliphatische Monolagen bevorzugt gespalten werden, wird die analoge Reduktionen bei diesen nicht beobachtet. Für die Reduktion von Nitrobiphenylthiol (NBPT) auf Gold wird postuliert, dass der *in situ* gebildete Wasserstoff (acht Wasserstoffatome pro NBPT) für die Reduktion der Nitrogruppen (sechs Wasserstoffatome notwendig) genutzt wird.[6] Im Fall monophenylischer Sulfonsäuren ist die Anzahl an abspaltbaren Wasserstoffatomen (vier pro Ring) nicht ausreichend, um die Sulfonsäureendgruppen vollständig zu reduzieren. Die gezeigte Umwandlung in Thiole läuft daher wahrscheinlich über die Abspaltung unvollständig gesättigter Sauerstoffspezies ab.[14] Die elektronenstrahlinduzierte Reduktion wurde auch für die Reaktion von Iminen zu sekundären Aminen innerhalb einer Monolage gezeigt.[32]

Die für die einzelnen oben genannten Reaktionen notwendigen Energien zur Bindungsspaltung liegen im Bereich einiger Elektronenvolt, etwa 4 eV, 5 eV und 7 eV für C-H-, O-S- bzw. N-O-Bindungen.[31] Dennoch werden die unterschiedlichen publizierten Experimente zur chemischen Elektronenstrahllithographie in einem großen Energiebereich der eingestrahlten Primärelektronen durchgeführt (s. Tabelle 2.1). Es wird daher davon ausgegangen, dass die Reaktionen (Spaltung, Vernetzung und Reduktion) nicht durch die eingestrahlten Primärelektronen, sondern durch die im Substrat ausgelösten Sekundärelektronen induziert werden.[81,85] Generell liegt die Energie der Sekundärelektronen in

Tabelle 2.1: In der Literatur verwendete Beschleunigungsspannungen (EHT, engl. extra high tension) zur Elektronenstrahllithographie auf unterschiedlichen Substrat/Monolagen-Systemen mit 3-(4-Nitrophenoxy)-propyltrimethoxysilan (NPPTMS), 4'-Nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol (NBPT), ultrananokristallinem Diamant (UNCD) und Phenylsulfonsäure (PSA)

Referenz	System	EHT / eV
Mendes et al.[9]	Si/SiO_2/NPPTMS	$5 \times 10^3 - 6 \times 10^3$
Beyer et al.[8]	Au/NBPT	1×10^2
Turchanin et al.[80]	Au/NBPT	$5 \times 10^1 - 1 \times 10^2$
Jung et al.[32]	Si/SiO_2/Imin	5×10^2
Lud et al.[14]	UNCD/PSA	3×10^2

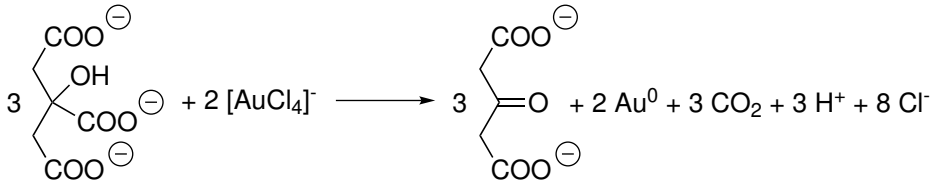
der Größenordnung der oben genannten Bindungsenergien (s. Abbildung 2.4).[45] Ein weiterer Hinweis für die Sekundärelektroneninduktion ist die Beobachtung der in Schema 2.2 gezeigten Prozesse bei der Verwendung von Röntgen-[14,86,87] oder extrem ultravioletter Strahlung[85] statt Elektronenstrahlung. In diesen Fällen werden zur Prozessierung keine Primärelektronen eingesetzt, jedoch werden durch die Bestrahlung Sekundärelektronen aus dem Substrat ausgelöst.

2.5 Goldnanopartikel

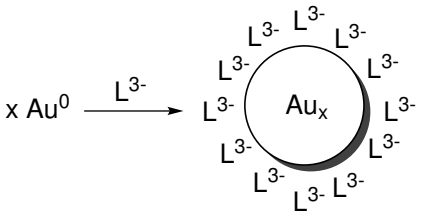
Nanopartikel und im Speziellen AuNP sind auf Grund ihrer größenabhängigen elektrischen, optischen und katalytischen Eigenschaften von stetig wachsendem Interesse.[36] Im Allgemeinen besitzen die verwendeten AuNP Durchmesser bis etwa 100 nm.[88,89] In der Literatur werden AuNP häufig weiter klassifiziert und in Goldcluster und Goldkolloide unterteilt. Jedoch besteht zwischen diesen Begriffen keine klare Abgrenzung, weder auf Grund der Partikelgröße noch ihrer Eigenschaften.[15,36,88,90–92] Vor allem der Begriff Goldkolloid ist historisch durch die erste wissenschaftliche Erwähnung der Synthese von AuNP durch Faraday in der Mitte des 19. Jahrhunderts bedingt.[93] In der Regel sind solche AuNP > 10 nm und nicht aus einer genau definierten Anzahl an Goldatomen aufgebaut. Im Fall von Goldclustern leitet sich der Begriff durch eine klar definierte Anzahl an Metallatomen (beispielsweise Au_9[94] oder Au_{55}[95]) und das Vorhandensein von Metall-Metall-Bindungen aus der Komplexchemie ab.

2.5.1 Darstellung von Goldnanopartikeln

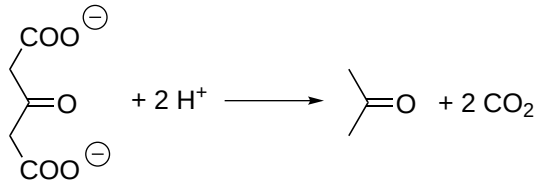
AuNP mit einer Größe von etwa 15 nm lassen sich nach Turkevich oder Frens durch Reduktion von Hydrogentetrachloridoaurat(III)-Lösung mit Trinatriumcitrat[96–98] darstellen (s. Schema 2.3). Durch die Reduktion entstehen Au^0-Atome in Lösung, die Partikelkeime bilden.[36] Diese wachsen im Verlauf der Reaktion durch fortschreitende Reduktion des Goldkomplexes weiter. Trinatriumcitrat ist im Fall dieser Synthesen nicht nur das Reduktionsmittel, sondern wirkt ebenfalls als Ligand, stabilisiert die dargestellten AuNP und verhindert so eine Aggregation der gebildeten Partikel. Das als Oxidationsprodukt gebildete β-Ketoglutarat zerfällt in einer intramolekularen Redoxreaktion in Aceton und Kohlendioxid. Die Größe der dargestellten AuNP lässt sich zwischen etwa 8 nm und 150 nm über das Verhältnis von Tetrachloridoaurat(III) zu Trinatriumcitrat einstellen, wobei ein kleineres Verhältnis zu kleineren Partikeln führt.[98,99]



(a) Goldreduktion



(b) AuNP-Bildung



(c) Zerfall von β-Ketoglutarat

Schema 2.3: Reduktion von Hydrogentetrachloridoaurat(III) mit Trinatriumcitrat zur Darstellung von AuNP nach Turkevich[96] und Frens[98] mit Citrat (L^{3-}) als Liganden.

Durch alternative Syntheserouten sind im Vergleich zu den Methoden von Turkevich oder Frens sowohl kleinere als auch größere AuNP zugänglich. Dazu werden andere Reduktionsmittel (beispielsweise Borhydride), zusätzliche Liganden (Thiole, Phosphane) oder andere Lösungsmittel für die Synthese eingesetzt.[89] So kann beispielsweise der von Schmid et al. beschriebene Au_{55}-Cluster durch Reduktion von Triphenylphosphangold(I)chlorid mit Diboran in Benzol dargestellt werden.[95]

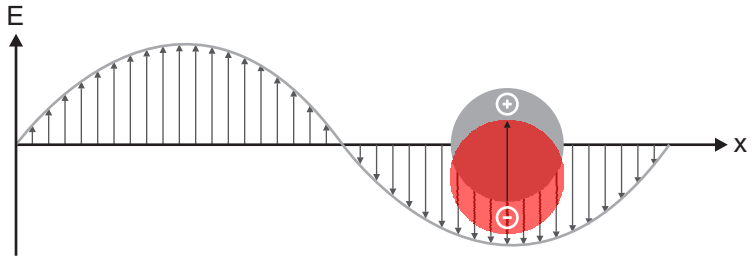


Abbildung 2.12: Darstellung der Plasmonenresonanz eines AuNP durch das elektrische Feld E einer Lichtwelle.

2.5.2 Eigenschaften von Goldnanopartikeln

Die elektrischen Eigenschaften von AuNP korrelieren stark mit ihrer Größe. Für relativ große AuNP ($d > 10\,\text{nm}$), deren Kern metallisches Verhalten zeigt, ähnelt auch die elektronische Struktur der des Bulkgoldes.[90–92] So besitzen diese AuNP ein Valenz- und ein Leitungsband, die einen gewissen Überlapp haben, sodass sich die Leitungselektronen frei bewegen können.

Sofern die AuNP kleiner als die Hälfte der Wellenlänge λ des eingestrahlten Lichts sind, wirkt auf alle Elektronen des AuNP das gleiche elektrische Feld (s. Abbildung 2.12).

Die Leitungselektronen können durch das elektrische Feld einer Lichtwelle kollektiv gegenüber den Ionenrümpfen des Goldkerns verschoben werden, sodass ein Elektronenüberschuss an einer Seite des AuNP entsteht. In Folge dessen entsteht an der gegenüberliegende Seite des AuNP eine positive Gegenladung. Die zwischen diesen beiden Ladungspolen wirkende Coulomb-Wechselwirkung führt zu einer Rückstellkraft, die auf die Leitungselektronen wirkt. Auf Grund des auf das AuNP wirkenden Wechselfelds bildet sich eine konstante Oszillation der Leitungselektronen aus. Diese führt zu einer periodischen Ladungstrennung (zwischen Leitungselektronen und Goldkern), sodass sich ein wechselnder Dipol ausbildet. Die kollektiv schwingenden Leitungselektronen werden auch Plasma genannt, deren Schwingungsquant das Plasmon ist.[100–102] Für eine resonante Anregung des Plasmons bei einer für das AuNP charakteristischen Wellenlänge wird die Absorption des eingestrahlten Lichts maximal. Diese Wellenlänge λ_{max} wird auch als Plasmonenbande bezeichnet und liegt für etwa 15 nm große AuNP bei ungefähr 520 nm (grünes Licht), sodass eine Lösung dieser AuNP in der komplementären Farbe Rot erscheint.

AuNP kleiner 2 nm zeigen diese Plasmonenresonanz nicht.[103] Sie besitzen auf Grund der hohen Anzahl an Goldatomen zwar annähernd eine Bandstruktur, jedoch sind Valenz-

und Leitungsband durch eine Bandlücke getrennt.[92] Weitere Größenreduktion führt zur Ausbildung diskreter Energieniveaus, sodass Quantenpunkte entstehen.

AuNP neigen in Lösung auf Grund von VAN-DER-WAALS-Kräften zur Aggregation und würden ungeschützt in den Bulkzustand übergehen.[88] Zur Stabilisierung von Nanopartikellösungen eignen sich grundsätzlich zwei Konzepte, elektrostatische und sterische Stabilisierung durch Liganden.[90] Im Fall der elektrostatischen Stabilisierung, beispielsweise durch Citrat (vgl. Schema 2.3b), bildet sich durch die Anlagerung der Liganden eine elektrische Doppelschicht um die Nanopartikel aus.[88] Dies führt zu einer elektrostatischen Abstoßung der Partikel und verhindert abhängig von der Ionenstärke und dem pH-Wert der Lösung die Aggregation. Als Maß für die elektrostatische Stabilisierung von Nanopartikeln in Lösung kann das Zeta-Potential verwendet werden.[104,105] Im Allgemeinen sind AuNP-Lösungen mit einem Zeta-Potential $\zeta < -30\,\mathrm{mV}$ oder $\zeta > 30\,\mathrm{mV}$ stabil. Sterische Stabilisierung kann unter anderem durch langkettige Alkanthiole erzeugt werden. Nach Anbindung an die Partikeloberfläche führt die begrenzte Interpenetrierbarkeit der Ligandhüllen sowie osmotische Effekte zur Abstoßung zwischen den einzelnen Nanopartikeln.[36]

2.5.3 Immobilisierung von Goldnanopartikeln auf Oberflächen

AuNP lassen sich aus Lösung auf geeigneten Oberflächen immobilisieren. Dazu eignen sich beispielsweise Oberflächen, die mit SAMs funktionalisiert wurden. Die AuNP werden während des Immobilisierungsprozesses je nach Endgruppe kovalent oder nicht-kovalent an die Oberfläche gebunden.[34,104] Geeignete SAM-Endgruppen sind beispielsweise Thiole[106] oder Amine.[34,104,107] Neben der Inkubationszeit beeinflussen Ionenstärke (Größe der elektrischen Doppelschicht) und pH-Wert (Ladung der Ligandhülle und der Oberflächenendgruppen) die Immobilisierung von AuNP maßgeblich.[34]

2.6 Stromlose Goldabscheidung

Neben elektrischen Möglichkeiten zur Goldabscheidung, die einer elektrischen Kontaktierung des Substrats bedürfen, ist es ebenfalls möglich, Gold stromlos abzuscheiden. Dazu werden Goldkomplexe mit Hilfe eines Reduktionsmittels an Kristallisationskeimen zu elementarem Gold reduziert.[108]

Die Reduktion von Gold-(I)-Komplexen mit Hydrochinon in Lösung hat sich dabei als Methode bewährt.[108] Dazu wird eine wässrige Hydrogentetrachloridoaurat(III)-Lösung mit Kaliumthiocyanat umgesetzt, wodurch ein Tetrathiocyanatoaurat(III)-Kom-plex entsteht, der spontan in den entsprechenden Dithiocyanatoaurat(I)-Komplex zerfällt (s. Gleichungen (2.11) und (2.12)).[109]

$$[AuCl_4]^- + 4\,SCN^- \longrightarrow [Au(SCN)_4]^- + 4\,Cl- \tag{2.11}$$

$$3\,[Au(SCN)_4]^- + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,[Au(SCN)_2]^- + 5\,SCN^- + HCN + HSO_4^- + 6\,H^+ \tag{2.12}$$

Der so gebildete Dithiocyanatoaurat(I)-Komplex wird dann mit Hydrochinon zu elementarem Gold reduziert (s. Gleichung 2.13). Als Oxidationsprodukt dieser Reaktion entsteht Benzochinon.[108]

$$2\,[Au(SCN)_2]^- + \mathsf{Hydrochinon} \longrightarrow 2\,Au + 2\,SCN^- + 2\,H^+ + \mathsf{Benzochinon} \tag{2.13}$$

Die Reduktion findet bevorzugt an metallischen Oberflächen statt, da diese katalytisch wirken. Anstelle ausgedehnter Oberflächen können auch metallische Nanopartikel als Metallisierungskeime fungieren.[110–112]

2.7 Kombination von „top-down“- und „bottom-up“-Verfahren

Die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen „top-down“- (Elektronenstrahllithographie) und „bottom-up“-Verfahren (SAM-Bildung sowie Nanopartikelimmobilisierung) lassen sich kombiniert nutzen, um nanostrukturierte Funktionsmaterialien oder Vorläuferstufen davon zu erzeugen.[113]

Nach Beyer et al. lassen sich Monolagen aus 1,1’-Biphenyl-4-thiol (BPT) bzw. 4’-Nitro-1,1’-biphenyl-4-thiol (NBPT) auf Gold im Elektronenstrahl chemisch umsetzen.[8] Dabei wurde im Fall beider Moleküle eine Vernetzung und im Fall des Nitroderivats eine Reduktion zum Amin beobachtet. In einer zweiten Prozessstufe konnten die nicht belichteten

Monolagenmoleküle durch das jeweils andere (BPT gegen NBPT und umgekehrt) ausgetauscht werden. Nach einem weiteren Belichtungsschritt konnte die so strukturierte Monolage an den erzeugten Aminokopfgruppen mit Pentansäurechlorid umgesetzt werden. Der durch die Umsetzung erzeugte Höhenunterschied der Monolage konnte dann durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) detektiert werden.

Die elektrische Leitfähigkeit und strukturellen Eigenschaften solcher vernetzten Biphenylthiolschichten wurden von Turchanin et al. untersucht.[12,13] Sie zeigten, dass die vernetzte Membran aus aromatischen Ringen als Vorstufe zur Darstellung von einzelnen Graphenschichten oder -flocken genutzt werden kann. Dazu wird die vernetzte Membran im UHV auf Temperaturen zwischen 800 K und 1200 K erhitzt, um die strukturelle Umwandlung durchzuführen. Nach dieser Umwandlung weisen solche Schichten von der Tempertemperatur T abhängige Leitfähigkeiten $\sigma(T)$ und Isolator-Metall-Übergänge auf.

Ein ähnliches Substrat/Monolagen-System wurde von Mendes et al. entwickelt.[9] Siliziumdioxidoberflächen wurden mit 3-(4-Nitrophenoxy)-propyltrimethoxysilan (NPPTMS) funktionalisiert. NPPTMS-Monolagen lassen sich ebenfalls im Elektronenstrahl reduzieren, sodass lokal Aminogruppen entstehen. Diese Aminogruppen wurden zur Anbindung von AuNP aus Lösung genutzt.

Wang et al. nutzten Monolagen aus 2-(Phenyldisulfanyl)-ethyltrimethoxysilan zur Erzeugung von Thiolmustern auf Oberflächen durch Spaltung der Disulfidbrücke im Elektronenstrahl.[78] AFM-Messungen zeigten Furchen in der Monolage, die durch Desorption von Phenylthiolaten nach der Spaltung entstanden. Entgegen anderer Arbeiten haben Wang et al. keine Vernetzung der Phenylendgruppen beobachtet, die ein Ablösen der Spaltprodukte erschweren und eine weitere Nutzung der gebildeten Thiolgruppen verhindern würden.[5,8,11–13,81]

Eine Methode zur Erzeugung von Thiolkopfgruppen, die nicht auf der Spaltung von Disulfiden beruht, wurde von Lud et al. entwickelt.[14] Sie zeigten die Umwandlung von Phenylsulfonsäure-Monolagen auf ultrananokristallinem Diamant und anschließende Derivatisierung mit Fluoreszenzfarbstoffen. Auf Grund der Biokompatibilität des verwendeten Substrats ist dieses System für Bioanwendungen von großem Interesse.

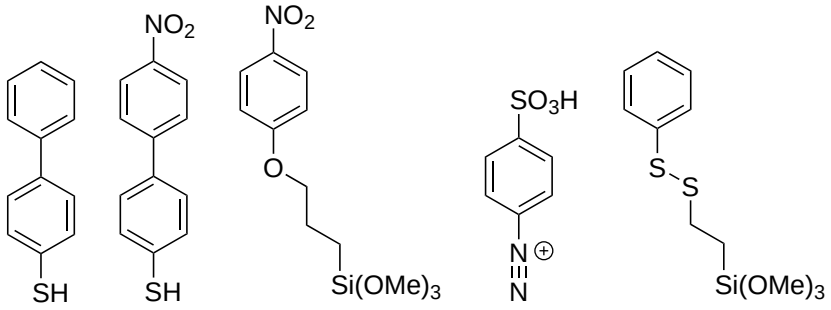


Abbildung 2.13: In der Literatur verwendete SAM-Präkursoren für elektronenstrahllithographische Prozesse: 1,1’-Biphenyl-4-thiol (a), 4’-Nitro-1,1’-biphenyl-4-thiol (b), 3-(4-Nitrophenoxy)-propyltrimethoxysilan (c), 4-Sulfobenzyldiazonium (d) und 2-(Phenyldisulfanyl)-ethyltrimethoxysilan (e).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Funktionalisierung von Goldnanopartikeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Goldnanopartikeln (AuNP) in zwei verschiedenen Größenbereichen gearbeitet, um das größenabhängige Immobilisierungsverhalten zu untersuchen. Die Goldkerndurchmesser der verwendeten AuNP lagen um 6 nm beziehungsweise 13 nm. Die Oberfläche der größeren AuNP kann in guter Näherung als gekrümmte Oberfläche angesehen werden, auf der sich die Liganden in Monolagen hoher Dichte anordnen.[36] Im Gegensatz dazu wird angenommen, dass die kleineren AuNP bis zu einem Durchmesser von $d \approx 4.4\,\mathrm{nm}$ multifacettiert sind und zahlreiche Ecken und Kanten aufweisen.[114] Da Ligandaustauschreaktionen an Ecken und Kanten mit höherer Geschwindigkeit ablaufen,[115] ist es möglich, dass sich die AuNP in den unterschiedlichen Größenbereichen in ihrem Immobilisierungsverhalten unterscheiden. Die unterschiedlichen AuNP wurden zur Änderung des Zeta-Potentials außerdem in Lösungen unterschiedlichen pH-Werts eingesetzt.

3.1.1 Synthese von 13 nm Goldkolloiden

Zur Darstellung von AuNP mit einem Durchmesser von $d = 13\,\mathrm{nm}$ wurde Hydrogentetrachloroaurat(III) in Wasser mit Trinatriumchitrat nach der Frens-Methode reduziert.[98] Die im Verlauf dieser Synthese erhaltene Kolloidlösung wies im UV/Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\mathrm{max}} = 517\,\mathrm{nm} \pm 1\,\mathrm{nm}$ auf (s. Abbildung 3.1a). Dieses ist charakteristisch für AuNP der gewünschten Größe.[116]

Zur Bestimmung der Größe des Goldkerns wurden Messungen per Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl. scanning transmission electron microscopy) durch-

geführt, deren Ergebnis in Abbildung 3.1b exemplarisch gezeigt ist. Eine statistische Auswertung dieser Messungen ergab einen Goldkerndurchmesser von $\bar{d}_{\mathrm{STEM}} = 13\,\mathrm{nm} \pm 1\,\mathrm{nm}$ (s. Abbildung 3.1c). Messungen per dynamischer Lichtstreuung (DLS) ergaben für den Goldkern und die Ligandhülle aus Citrat einen hydrodynamischen Durchmesser von $\bar{d}_{\mathrm{H}} = 18.9\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$. Für das Zeta-Potential wurde bei einem pH-Wert zwischen 5.5 und 6.0 ein Wert von $\zeta = -63\,\mathrm{mV} \pm 4\,\mathrm{mV}$ bestimmt. Das negative Zeta-Potential wird durch die negativ geladenen Citratliganden verursacht.[104]

Der durch die Synthese bedingte pH-Wert war für einige der im weiteren Verlauf gezeigten Experimente zu hoch, sodass er nachträglich gesenkt werden musste. Dazu wurde er mit Hilfe eines Puffers auf einen Wert von 4.7 eingestellt. Da die Lösung bedingt durch die Synthese Citrat in unterschiedlichen Protonierungsstufen enthielt ($\mathrm{p}K_{\mathrm{S2}} = 4.76$,[31] $\mathrm{p}K_{\mathrm{S3}} = 6.40$[31]), wurde ein Citratpuffer zur Einstellung verwendet. Das in Abbildung 3.1a gezeigte UV/Vis-Spektrum der so modifizierten AuNP zeigt keine Verschiebung des Absorptionsmaximums λ_{max}. Hingegen ergibt sich für den aus STEM-Aufnahmen ermittelten Kerndurchmesser der Goldkolloide ein etwas größerer Wert von $\bar{d}_{\mathrm{STEM}} = 16\,\mathrm{nm} \pm 2\,\mathrm{nm}$ (s. Abbildungen 3.1d und 3.1e). Gleiches gilt für den hydrodynamischen Durchmesser, der per DLS zu $\bar{d}_{\mathrm{H}} = 32\,\mathrm{nm} \pm 6\,\mathrm{nm}$ bestimmt wurde. Für das Zeta-Potential der AuNP wurde nach der pH-Einstellung ein Wert von $\zeta = -48\,\mathrm{mV} \pm 1\,\mathrm{mV}$ bestimmt. Das höhere Zeta-Potential kann durch die teilweise Protonierung der Liganden erklärt werden.[104]

Da AuNP durch Citrat elektrostatisch stabilisiert werden, belegt das höhere Zeta-Potential eine Abnahme der Partikelstabilisierung durch die Pufferzugabe. Es ist anzunehmen, dass die schwächere Stabilisierung die Zunahme des Goldkerndurchmessers sowie des hydrodynamischen Durchmessers durch Reifung beziehungsweise Koagulation der eingesetzten AuNP begünstigt.

3.1.2 Synthese von 6 nm Goldkolloiden

AuNP mit einem Kerndurchmesser von $d = 6\,\mathrm{nm}$ wurden durch Reduktion von Hydrogentetrachloroaurat(III) mit Natriumborhydrid und anschließende Zugabe von Trinatriumcitrat als Ligand dargestellt. Das in Abbildung 3.2a gezeigte UV/Vis-Spektrum der so synthetisierten AuNP-Lösung zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\mathrm{max}} = 507\,\mathrm{nm} \pm 1\,\mathrm{nm}$. Die Blauverschiebung des Absorptionsmaximums dieser AuNP im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum von 16 nm AuNP deutet auf einen kleineren Kerndurchmesser hin.

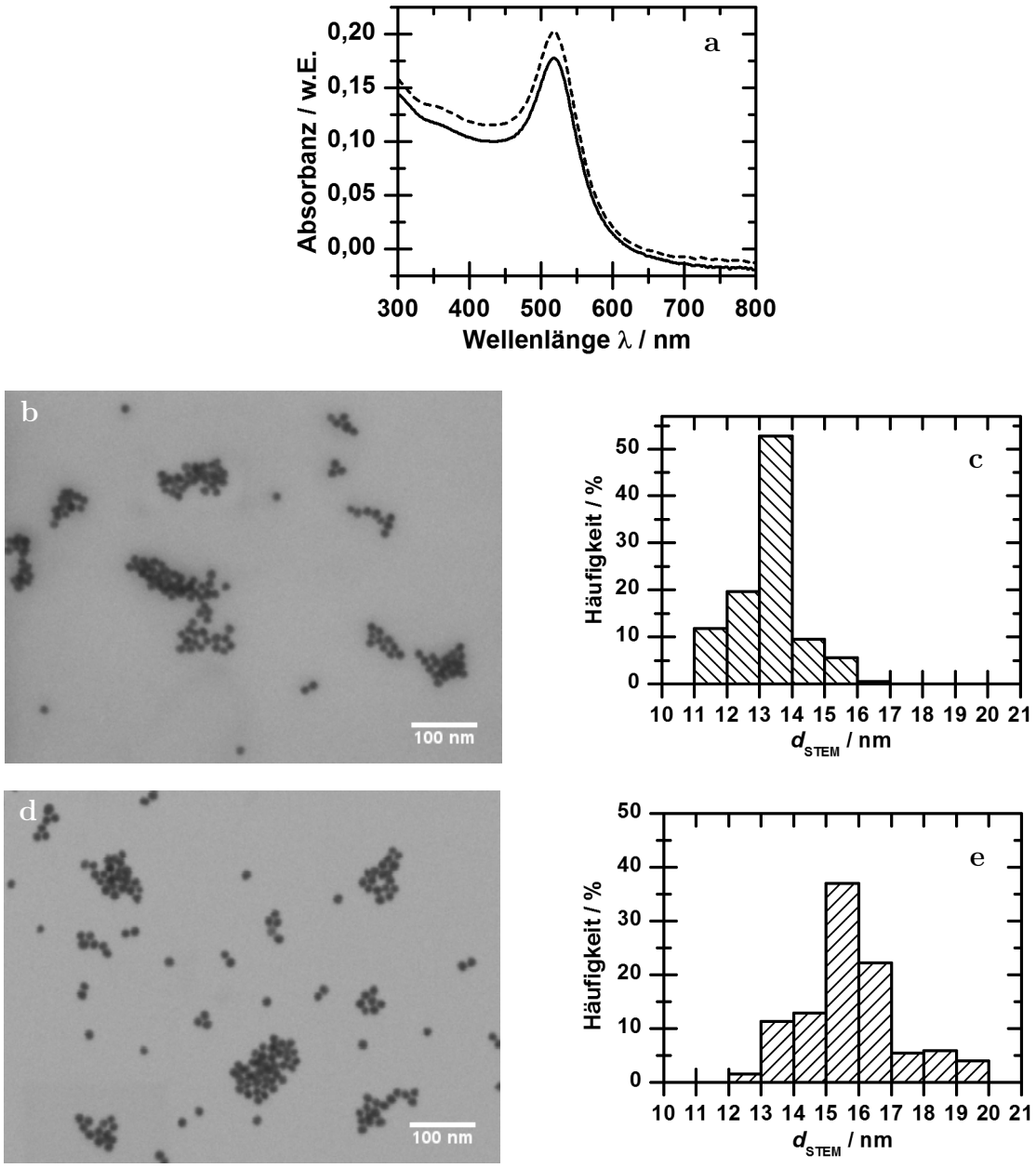


Abbildung 3.1: Charakterisierung der verwendeten 16 nm AuNP durch UV/Vis-Spektroskopie (a: gestrichelt nach Synthese, durchgezogen nach Pufferzugabe) sowie repräsentative STEM-Aufnahmen und ermittelte Histogramme der Goldkerndurchmesser (b und c nach Synthese, d und e nach Pufferzugabe).

Eine repräsentative TEM-Aufnahme ist in Abbildung 3.2b gezeigt. Die statistische Auswertung der Messungen ergab in Übereinstimmung mit den gemessenen UV/Vis-Daten einen mittleren Durchmesser von $\bar{d}_{\mathrm{TEM}} = 7\,\mathrm{nm} \pm 1\,\mathrm{nm}$.

Um in späteren Experimenten einen besseren Vergleich dieser Partikel mit den 16 nm AuNP zu ermöglichen, wurde auch der pH-Wert dieser AuNP-Lösung mit Citratpuffer eingestellt. Das UV/Vis-Spektrum der so eingestellten AuNP-Lösungen (s. Abbildung 3.2a) besitzt ein Absorbtionsmaximum bei $\lambda_{\mathrm{max}} = 513\,\mathrm{nm} \pm 1\,\mathrm{nm}$. Abbildung 3.2d zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme zur Bestimmung des Goldkerndurchmessers. Nach der Anpassung des pH-Werts ergibt sich ein Durchmesser von $\bar{d}_{\mathrm{TEM}} = 6\,\mathrm{nm} \pm 1\,\mathrm{nm}$. Das in Abbildung 3.2e gezeigte Histogramm zeigt eine breitere Größenverteilung der Partikel als das der frisch synthetisierten (vgl. Abbildung 3.2c).

Auf Grund der geringen Größe war eine Charakterisierung per DLS zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius und des Zeta-Potentials der in diesem Abschnitt beschriebenen AuNP nicht möglich.

3.2 Einfluss der Oberflächenterminierung auf die Immobilisierung von AuNP

3.2.1 Erstellung eines Protokolls zur Inkubation mit AuNP

Zur Erstellung eines Inkubationsprotokolls, dass eine selektive Immobilisierung von AuNP auf strukturierten Oberflächen erlaubt, wurden zunächst Standardsubstrate mit und ohne spezifische Bindungsstellen für citratstabilisierte AuNP verwendet.[9,69,104,117–119]

Zur Immobilisierung von AuNP auf Substraten mit spezifischen Bindungsstellen wurden SiO_2-Oberflächen mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan silanisiert und anschließend mit 16 nm AuNP bei pH = 5.5 für eine Stunde inkubiert. Die nach der Inkubation eines solchen Substrats gemachten REM-Aufnahmen sind exemplarisch in den Abbildungen 3.3a und 3.3b gezeigt. Die Bilder zeigen eine homogene Belegung der Oberfläche mit AuNP bei einer Belegungsdichte von $970\,\mathrm{NP}\,\mu\mathrm{m}^{-2}$.

Zur Überprüfung ob das gleiche Inkubationsprotokoll auf Oberflächen ohne spezifische Bindungsstellen für AuNP keine Immobilisierung zur Folge hat, wurden mit Propyltri-

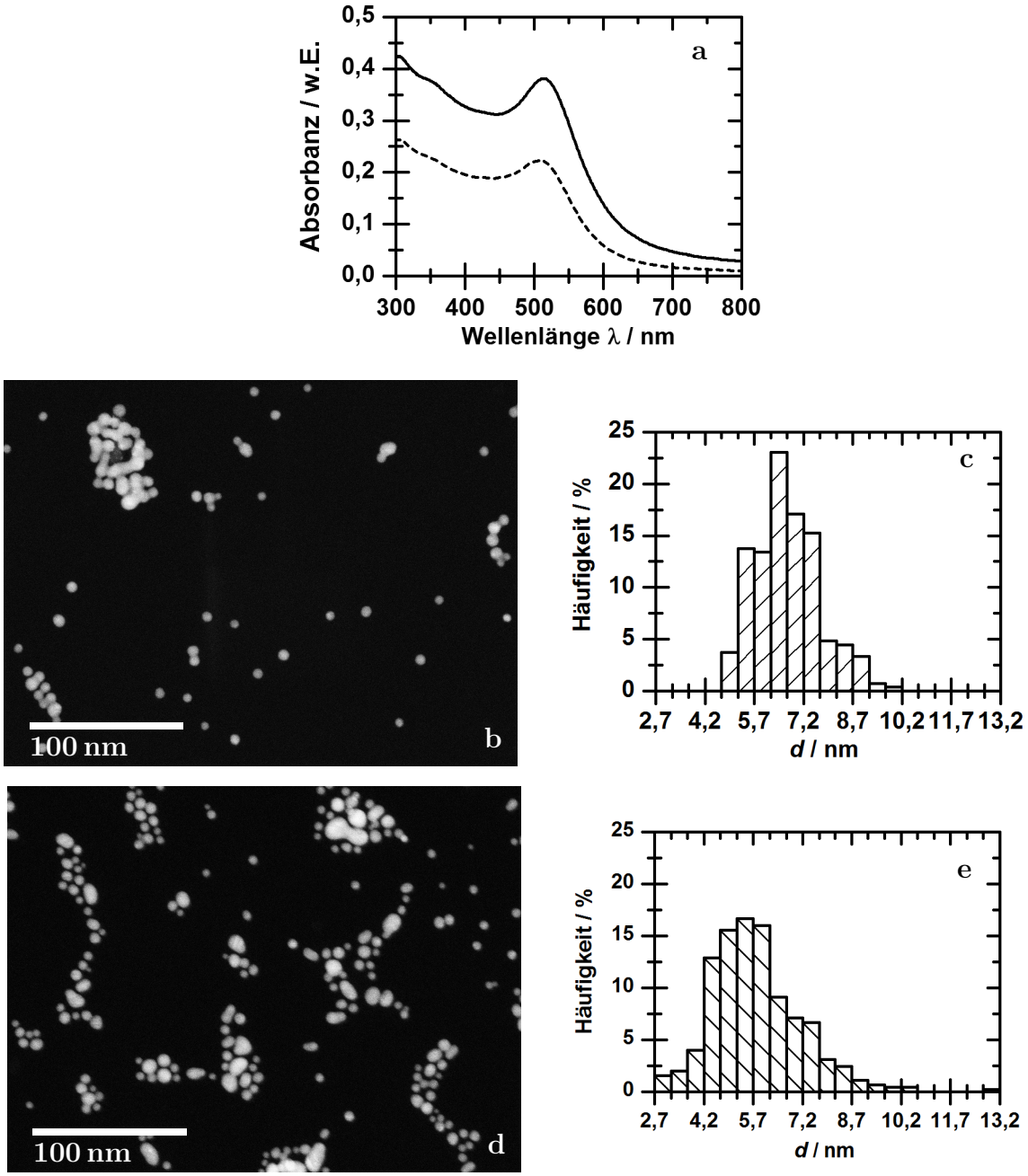


Abbildung 3.2: Charakterisierung der verwendeten 6 nm AuNP durch UV/Vis-Spektroskopie (a: gestrichelt nach Synthese, durchgezogen nach Pufferzugabe) sowie einer repräsentativen TEM-Aufnahme (b) und dem ermittelten Histogramm des Goldkerndurchmessers (c).

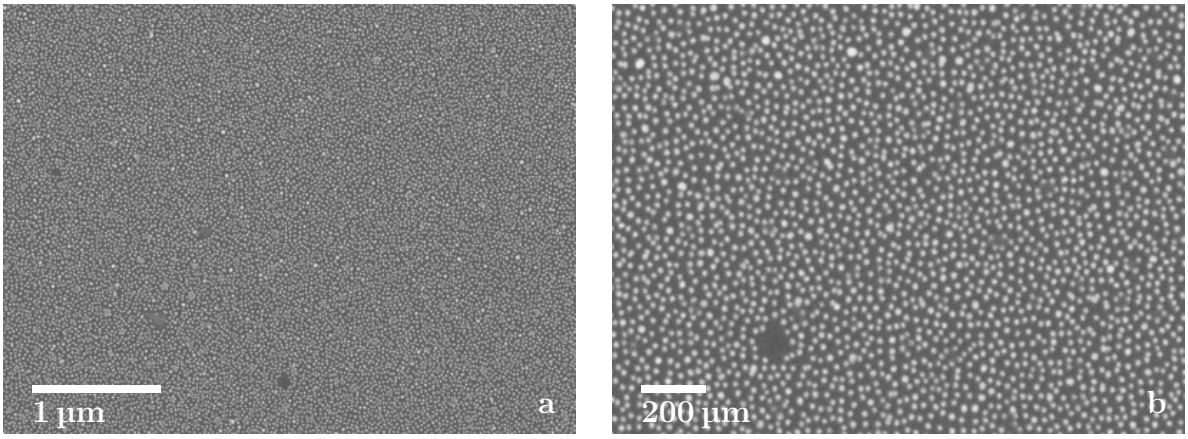


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen von APTMS-silanisierten SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit einer Lösung von 13 nm AuNP bei pH = 5.5 für 1 h.

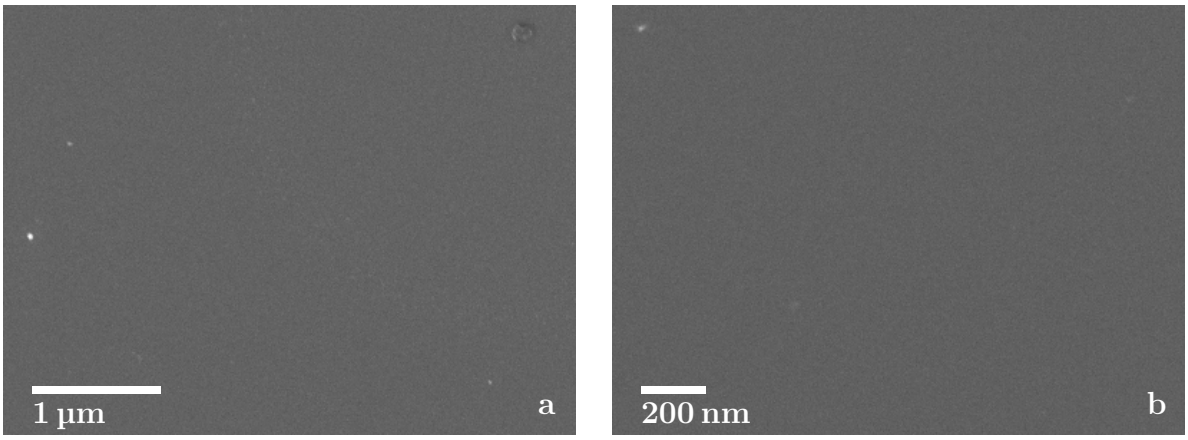


Abbildung 3.4: REM-Aufnahmen von PTMS-silanisierten SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit einer Lösung von 13 nm AuNP bei pH = 5.5 für 1 h.

methoxysilan silanisierte SiO_2-Oberflächen verwendet. Exemplarische REM-Aufnahmen einer solchen Probe nach Inkubation sind in den Abbildungen 3.4a und 3.4b gezeigt. Die Aufnahmen zeigen, dass durch die Inkubation nahezu keine AuNP auf der Oberfläche abgeschieden wurden.

Der Vergleich beider Versuche zeigt, dass das verwendet Inkubationsprotokoll benutzt werden kann, um AuNP gezielt auf Monolagen mit speziellen Bindungsstellen zu immobilisieren.[9,69,104,117–119] Gleichzeitig tritt bei Substraten ohne Bindungsstellen keine Fehlimmobilisierung auf. Die Immobilisierung von citratstabilisierten AuNP auf aminoterminierten Oberflächen erfolgt über eine elektrostatische Anbindung der Partikel.[104,118,120–122] Diese elektrostatische Bindung bildet sich zwischen der durch Citrat negativ geladenen Ligandhülle und der durch Protonierung der Aminogruppen positiv geladenen Monolage aus.

3.2.2 Immobilisierung an thiolterminierten Monolagen

Im Gegensatz zu aminoterminierten Monolagen ist für die Immobilisierung von AuNP an Thiolgruppen keine negativ geladene Ligandhülle notwendig, da die Immobilisierung nicht durch elektrostatische Anbindung erfolgt. Die notwendige Bindung wird direkt zwischen den Thiolgruppen und dem Goldkern ausgebildet. Diese Au−S-Bindung entsteht durch Deprotonierung der Thiolgruppe und ist kovalenter Natur mit starken dativen Bindungsanteilen.[123] Zur Bindungsausbildung werden ein oder mehrere Ligandmoleküle durch die substratgebundenen Thiolgruppen aus der Ligandhülle verdrängt. Dieser Vorgang entspricht einem Ligandaustausch durch einen sterisch anspruchvollen Liganden. Die Triebkraft der Reaktion wird durch die hohe Bindungsenergie der entstehenden Au−S-Bindung von $418\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \pm 25\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ geliefert.[31] Zur Immobilisierung auf thiolterminierten Monolagen eignen sich im Vergleich zu aminoterminierten nicht nur AuNP mit negativ geladenen Liganden, sondern auch solche, die mit neutralen Liganden stabilisiert sind.

Zur Immobilisierung von AuNP an Thiolgruppen wurden mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan silansierte Si/SiO_2-Substrate verwendet. Diese wurden mit 13 nm AuNP bei einem pH-Wert von 5.5 bis 6.0 für 1 h inkubiert. Abbildungen 3.5a und 3.5b zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche nach der Inkubation. Außer einigen Verunreinigungen zeigen die Bilder keine AuNP (vgl. Abbildung 3.3b). Eine mögliche Ursache für die mangelnde Immobilisierung kann eine zu stabile Bindung der Citratliganden

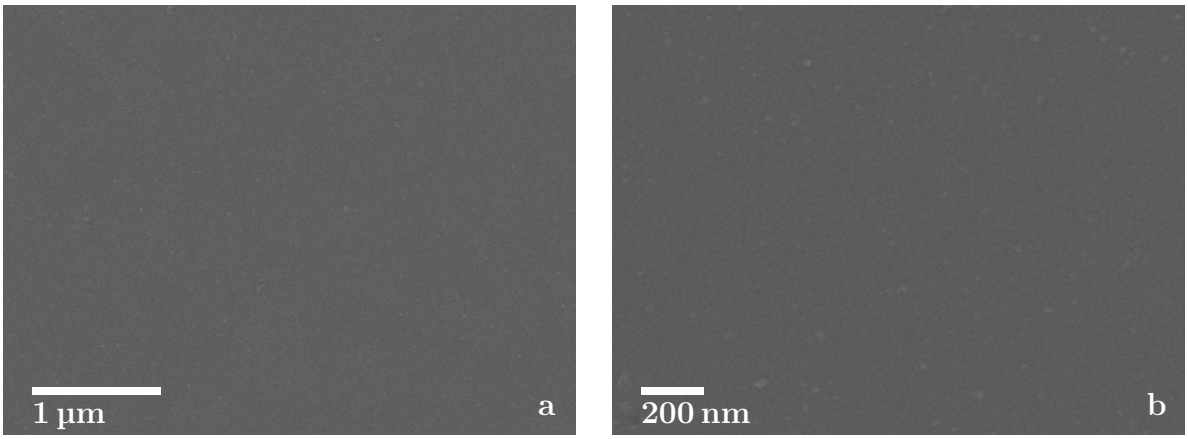


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen von MPTMS-silanisierten SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit einer Lösung von 13 nm AuNP bei einem pH-Wert zwischen 5.5 und 6.0 für 1 h.

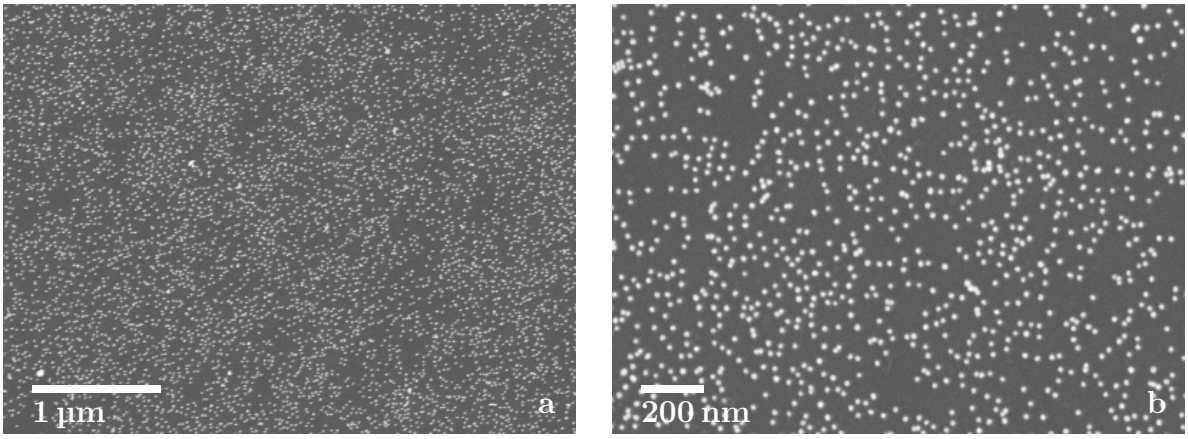


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen von MPTMS-silanisierten SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit einer Lösung von 16 nm AuNP bei pH = 4.7 für 1 h.

an die AuNP sein, so dass ein Ausbildung der notwendigen Thiol-Gold-Bindung durch Ligandaustausch nicht möglich ist. Um einen Ligandaustausch und damit eine Immobilsierung dennoch zu ermöglichen, ist daher eine Schwächung der Gold-Citrat-Bindung notwendig. Dazu wurde der pH-Wert der Lösung von pH $\approx$ 5.5 auf pH $\approx$ 4.7 gesenkt. Durch den niedrigeren pH-Wert werden die Citratliganden protoniert ($pK_{S2} = 4.76$,[31] $pK_{S3} = 6.40$[31]), sodass die Gold-Citrat-Bindung geschwächt und der Energiegewinn durch das Ausbilden einer Au−S-Bindung vergrößert wird. Außerdem wird durch die höhere Ionenkonzentration der Lösung die elektrolytische Doppelschicht um die Partikel verkleinert, sodass die Anbindung eines neuen Liganden vereinfacht wird.

Die Abbildungen 3.6a und 3.6b zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer

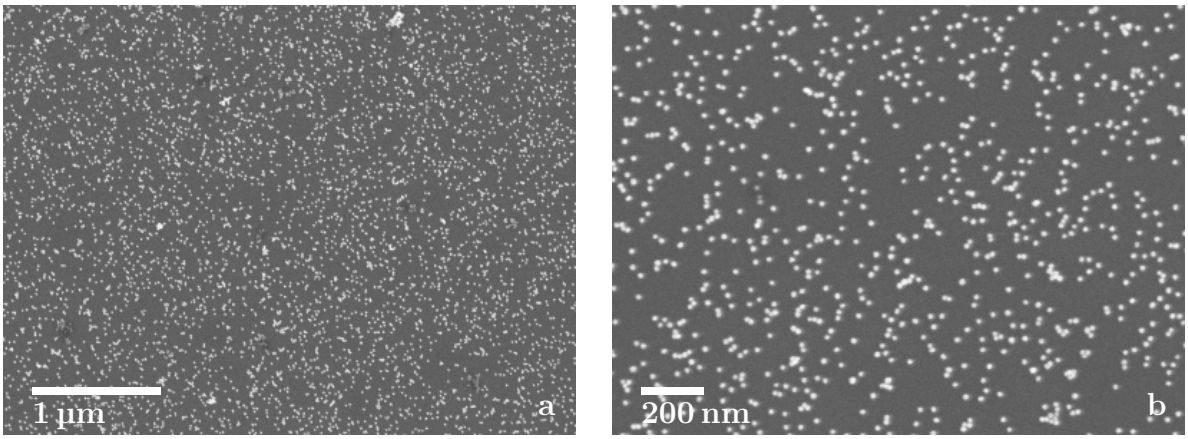


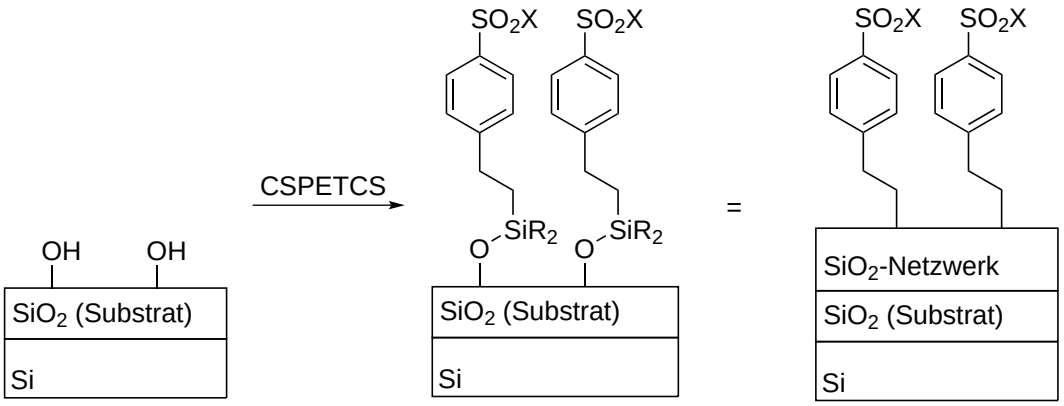
Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen von APTMS-silanisierten SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit einer Lösung von 16 nm AuNP bei pH = 4.7 für 1 h.

MPTMS-Monolage, die mit 16 nm AuNP bei pH $\approx$ 4.7 inkubiert worden ist. Beide Bilder zeigen eine homogene Belegung der Oberfläche mit AuNP. Die Belegungsdichte mit AuNP ist $\bar{\rho}_{\mathrm{AuNP}} > 350\,\mathrm{NP\,\mu m^{-2}}$. Um die Belegungsdichte der thiolterminierten Monolagen mit der Belegungsdichte aminoterminierter vergleichen zu können, wurden die Immobilisierung von AuNP auf APTMS-silanisierten SiO_2-Oberflächen mit 16 nm AuNP bei pH $\approx$ 4.7 wiederholt (s. Abbildungen 3.7a und 3.7b). Für einen niedrigeren pH-Wert ergibt sich eine Belegungsdichte der APTMS-funktionalisierten Oberflächen von $\bar{\rho}_{\mathrm{AuNP}} > 260\,\mathrm{NP\,\mu m^{-2}}$. Demnach werden bei gleichen Immobilisierungsbedingungen auf thiolterminierten Monolagen etwas höhere Belegungsdichten als auf aminoterminierten erzielt. Voraussetzung für die erfolgreiche Immobilisierung ist eine hinreichend saure AuNP-Lösung, um einen Ligandaustausch zu ermöglichen.

3.3 Funktionalisierung oxidischer Oberflächen mit reduzierbaren Schwefelspezies

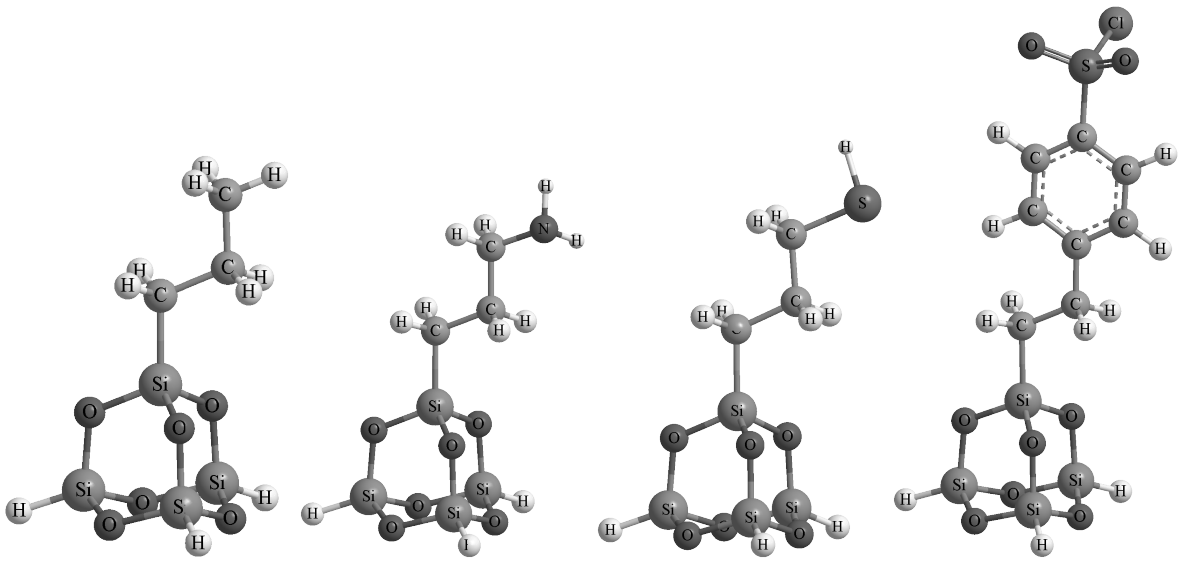
Für die erst später gezeigte lokale Erzeugung von Thiolmustern auf organischen Monolagen per ESL und anschließende selektive Dekoration mit AuNP wurden SAMs mit einer schwefelhaltigen reduzierbaren Endgruppe benötigt. Die an oxidische Oberflächen gebundenen Monolagen mussten eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, die im Folgenden kurz aufgeführt werden. Zur Erzeugung möglichst glatter Schichten sollte die Oberfläche homogen mit einer einzelnen Molekülage bedeckt werden. Die einzelnen Moleküle der Monolage sollten dabei so orientiert sein, dass die eingeführten Schwefelgruppen

exponiert zur Oberfläche sind, um die spätere Anbindung von AuNP zu gewährleisten. Außerdem sollte die angebundene Monolage so stabil sein, dass sie in mehreren nasschemischen Nachbehandlungen nicht von der Oberfläche entfernt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde 2-(4-Chlorosulfonylphenylethyltrichlorosilan) (CSPETCS) als reduzierbare Schwefelspezies verwendet. Durch vollständige Reduktion würde aus der Sulfonsäure- eine Thiolgruppe entstehen. Eine schematische Darstellung der erzeugten Monolagen ist in Schema 3.1 gezeigt. Die exakte Skizzierung der Anbindung und Quervernetzung der einzelnen Silanmoleküle ist nicht möglich und daher über den Rest R nur angedeutet.



Schema 3.1: Darstellung der Silanisierung eines Si/SiO_2-Substrats mit CSPETCS (X=OH, Cl). Der Übersicht halber ist nur die Anbindung der einzelnen Moleküle zur Oberfläche gezeigt. Zusätzlich bildet jedes Silanmolekül zwei weitere Sauerstoffbrücken R zu anderen Molekülen und/oder der Oberfläche aus. Im folgenden wird das dadurch entstandene 2D-SiO_2-Netzwerk der Silangruppen vereinfacht dargestellt.

Zur Reaktionsverfolgung und Charakterisierung der erzeugten Schichten auf Si/SiO_2-Substraten wurden vor und nach Anbindung der CSPETCS-Monolage ellipsometrische Messungen der Oxidschichtdicke durchgeführt. Wie in der Literatur üblich wurde auf Grund der nahezu gleichen Brechungsindices für SiO_2 und organische SAM-Präkusoren ein binäres Modellschichtsystem verwendet.[124,125] Die zu erwartenden Schichtdickenzuwächse durch die Silanisierung wurden theoretisch berechnet. Als Modell der Waferoberfläche wurde stets ein sesselförmiger, wasserstofferminierter Si_3O_3-Zyklus gewählt, dessen Bezugsebene durch die drei Siliziumatome gebildet wurde. Das jeweilige Silan wurde dann mit drei Si−O−Si-Bindungen an diese Modelloberfläche angebunden. Anschließend wurde eine Geometrieoptimierung durch Energieminimierung per MM2 durchgeführt. Durch Projektion der Moleküllänge auf das Oberflächenlot wurde die erzeugte Schichtdicke erhalten. Die 3D-Modelle der im Rahmen dieser Arbeit berechneten Moleküle sind in Abbildung 3.8 gezeigt. Für das verwendete CSPETCS ergibt sich nach dieser Metho-



(a) PTMS **(b)** APTMS **(c)** MPTMS **(d)** CSPETCS

Abbildung 3.8: 3D-Modelle der berechneten Silanmonolagen.

Tabelle 3.1: Theoretisch berechnete Schichtdickenzuwächse, der in Abbildung 3.8 gezeigten Monolagen.

Monolagenpräkursor	Abkürzung	$\Delta d_{\mathrm{theo}}/\mathrm{nm}$
Propyltrimethoxysilan	PTMS	0.68
3-Aminopropyltrimethoxysilan	APTMS	0.79
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	MPTMS	0.84
2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilan	CSPETCS	1.15

de ein theoretischer Schichtdickenzuwachs von $\Delta d_{\mathrm{theo}} = 1.15\,\mathrm{nm}$ (s. Tabelle 3.1 für alle Schichtdicken).

Außerdem wurden Messungen des Kontaktwinkels zur Bestimmung der Hydrophilie durchgeführt. Als Referenzwert für die Zunahme des Wasserkontaktwinkels durch die Silanisierung wurde der Wasserkontaktwinkel gereinigter und aktivierter SiO_2-Substrate bestimmt. Dieser lag stets bei Werten $\theta < 10°$. Die eingesetzten Oberflächen können demnach als hydrophil angesehen werden. Durch die Silanisierung ist eine Abnahme der Hydrophilie zu erwarten.

Tabelle 3.2: Schichtdicken- und Kontaktwinkelmessungen an mit CSPETCS in der Gasphase silanisierten Si/SiO_2-Substraten.

Nr.	d_{Elli}(vor)/nm	d_{Elli}(nach)/nm	Δd_{Elli}/nm	$\theta/^\circ$
1	1.7 ± 0.1	1.8 ± 0.1	0.1	37
2	1.6 ± 0.1	1.7 ± 0.1	0.1	41
$\bar{x}$			0.1	39

3.3.1 Gasphasenabscheidung von CSPETCS auf SiO_2

Zunächst wurde die Erzeugung von Monolagen per Gasphasenabscheidung untersucht, da sich Monolagen mit dieser Methode in der Regel sehr homogen und reproduzierbar darstellen lassen.[39,69,126] Dazu wurden die aktivierten Si/SiO_2-Substrate bei vermindertem Druck von $p \approx 10\,\mathrm{mbar}$ erst einer Wasser- und dann einer CSPETCS-Atmosphäre ausgesetzt.

Der im Vergleich der ellipsometrischen Messungen vor und nach dem Prozess sehr geringe Schichtdickenzuwachs von $\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}} = 0.1\,\mathrm{nm}$ deutet darauf hin, dass kein Silan auf der Oberfläche abgeschieden worden ist (s. Tabelle 3.2). Außerdem wurde die Oberflächenfunktionalisierung durch Messung des Wasserkontaktwinkels untersucht (s. Tabelle 3.2). Die Zunahme des Kontaktwinkels auf 39° ist geringer als für eine CSPETCS-Monolage zu erwarten wäre ($\theta > 50^\circ$). Die dennoch vorhandene Zunahme kann durch Adsorption vereinzelter CSPETCS-Moleküle und durch eine Oberflächenveränderung während der Prozessierung im Vakuum, beispielsweise eine Deaktivierung durch Kondensation benachbarter Oberflächensilanolgruppen unter Freisetzung von Wasser, erklärt werden.

Auf Grund des recht hohen Molekulargewichts des verwendeten Silans ist es möglich, dass dieses im Vergleich zu leichteren Alkyltrialkoxysilanen gar nicht oder nicht in ausreichender Menge verdampft wurde, um eine geschlossene Monolage zu bilden. Eine Verringerung des Drucks auf $p < 10\,\mathrm{mbar}$ könnte zu einer erhöhten Verdampfung des eingesetzten Silans führen. Jedoch war dies auf Grund der apparativen Gegebenheiten nicht möglich. Daher wurde auf eine Gasphasenabscheidung von CSPETCS zur Darstellung der gewünschten Monolagen verzichtet.

Tabelle 3.3: Auflistung der einzelnen Optimierungsschritte für die Silanisierung mit CSPETCS bei Verwendung von Ausgangslösung A (DCM-haltig).

Silanausgangslösung	Lösungsmittel	ϑ/°C	$\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}}$/nm	$\bar{\theta}$/°
A	DCM	RT	1.0 ± 0.4	50 ± 10
A	Toluol	56	1.2 ± 0.1	59 ± 2
A	Toluol	80	3.2 ± 0.6	54 ± 2

3.3.2 Nasschemische Abscheidung von CSPETCS auf SiO_2

Die nasschemische Abscheidung von CSPETCS auf oxidischen Oberflächen wurde mit zwei verschiedenen kommerziellen Ausgangslösungen durchgeführt. Zum einen wurde ein Gemisch A aus Dichlormethan (DCM)/CSPETCS (50 wt%), zum anderen ein Gemisch B aus Toluol/CSPETCS (50 wt%) als Ausgangslösung eingesetzt. Beide Ausgangslösungen wurden zur Verringerung der CSPETCS-Konzentration mit unterschiedlichen Lösungsmitteln verdünnt. Vorversuche mit beiden Ausgangslösungen haben gezeigt, dass bei Verwendung des gleichen Lösungsmittels zur Verdünnung und gleichen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Silanschichtdicken auf den Substraten erhalten wurden. Daher wurden die Prozessparameter getrennt für beide Ausgangslösungen optimiert.

Silanisierung ausgehend von der DCM-haltigen Ausangslösung A

Zuerst wurde die nasschemische Silanisierung von SiO_2-Oberflächen mit CSPETCS unter Verwendung der DCM-haltigen Silanausgangslösung durchgeführt. Zur Einstellung einer in der Literatur üblichen Silankonzentration von $c = 10\,\mathrm{mM}$ wurde absolutiertes DCM verwendet.[61,127,128] Wegen des niedrigen Siedepunkts des Lösungsmittels wurde das Substrat bei Raumtemperatur (RT) silanisiert. Nach der Reaktionszeit von $t = 60\,\mathrm{min}$ betrug der gemessene Schichtdickenzuwachs $\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}} = 1.0\,\mathrm{nm} \pm 0.4\,\mathrm{nm}$. Dieser befindet sich zwar im Bereich des erwarteten Werts, jedoch deutet die hohe Standardabweichung der Schichtdicke auf eine inhomogene Monolage hin. Der gemessene Wasserkontaktwinkel von $\bar{\theta} = 50° \pm 10°$ zeigt eine deutliche Abnahme der Hydrophilie.

Um eine homogenere Monolage zu erzeugen und eine bessere Kontrolle über die Reaktionstemperatur zu erreichen, wurde anstelle von DCM absolutiertes Toluol zur Konzentrationseinstellung verwendet. Die Silanisierung bei erhöhten Temperaturen von $\vartheta = 56\,°\mathrm{C}$ beziehungsweise $\vartheta = 80\,°\mathrm{C}$ resultierte in größeren Schichtdickenzuwächsen von

Tabelle 3.4: Auflistung der einzelnen Optimierungsschritte für die Silanisierung mit CSPETCS bei Verwendung von Ausgangslösung B.

Schritt	c(CSPETCS)/mM	t/min	ϑ/°C	$\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}}$/nm	$\bar{\theta}$/°
1	**8**	60	56	2.6 ± 0.1	77 ± 2
1	**4**	60	56	2.8 ± 0.2	77 ± 2
1	**2**	60	56	2.1 ± 0.1	76 ± 2
2	2	**45**	56	2.1 ± 0.1	88 ± 5
2	2	**30**	56	1.9 ± 0.1	77 ± 1
2	2	**15**	56	2.0 ± 0.2	81 ± 4
3	2	30	**48**	1.4 ± 0.1	75 ± 1
3	2	30	**40**	1.2 ± 0.2	76 ± 3
3	2	30	**30**	1.2 ± 0.1	77 ± 3

$\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}} = 1.2\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$ und $\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}} = 3.2\,\mathrm{nm} \pm 0.6\,\mathrm{nm}$. Außerdem zeigte die Messung der Kontaktwinkel eine Abnahme der Hydrophilie (s. Tabelle 3.3). Im Fall der Synthese bei einer Temperatur von $\vartheta = 56\,°\mathrm{C}$ wurden CSPETCS-SAMs der theoretisch berechneten Dicke mit guter Reproduzierbarkeit dargestellt. Diese wurden in weiteren Versuchen verwendet.

Silanisierung ausgehend von der toluolhaltigen Ausangslösung B

Die Silanisierung mit toluolhaltiger Ausgangslösung B lieferte unter gleichen Bedingungen Silanschichten anderer Dicke. Daher wurden die für die Reaktion relevanten Steuerungsparameter (Silankonzentration, Reaktionszeit und -temperatur) unabhängig und nach einander optimiert (s. Tabelle 3.4).

In Schritt 1 der Parameteroptimierung wurde zunächst die CSPETCS-Konzentration ($c = 2\,\mathrm{mM}$, $4\,\mathrm{mM}$ und $8\,\mathrm{mM}$) bei konstanter Reaktionszeit $t = 60\,\mathrm{min}$ und -temperatur $\vartheta = 56\,°\mathrm{C}$ variiert. Der Vergleich der ermittelten Schichtdickenzuwächse zeigt, dass diese mit sinkender Konzentration geringer werden und sich dem theoretisch berechneten Wert annähern (s. Tabelle 3.4). Die gemessenen Kontaktwinkel θ variierten kaum und lagen im erwarteten Bereich ($50° < \theta < 90°$). Eine weitere Verringerung der Konzentration wurde aus praktischen Gründen nicht durchgeführt. Im zweiten Optimierungsschritt wurde die Reaktionszeit ($t = 15\,\mathrm{min}$, $30\,\mathrm{min}$ und $45\,\mathrm{min}$) bei konstanter Silankonzentration $c = 2\,\mathrm{mM}$ und Reaktionstemperatur $\vartheta = 56\,°\mathrm{C}$ varriert. Die besten Ergebnisse

mit einem Schichtdickenzuwachs von $\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}} = 1.9\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$ und einem Kontaktwinkel von $\bar{\theta} = 77° \pm 1°$ wurden bei einer Reaktionszeit von 30 min erreicht. Als letzter Schritt wurde die Reaktionstemperatur ($\vartheta = 30\,°\mathrm{C}$, $40\,°\mathrm{C}$ und $48\,°\mathrm{C}$) bei den zuvor ermittelten Optimalwerten für Silankonzentration und Reaktionszeit bestimmt. Die Messungen des Schichtdickenzuwachses ergaben für die Temperaturen $\vartheta = 30\,°\mathrm{C}$ und $40\,°\mathrm{C}$ den gleichen Wert von $1.2\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$ beziehungsweise $\pm 0.2\,\mathrm{nm}$. Wie in den meisten Versuchen dieser Reihe wurden für den Wasserkontaktwinkel Werte von $\theta = 77° \pm 3°$ beziehungsweise $76° \pm 3°$ bestimmt.

Durch Anpassung der Reaktionsparamter konnte auch für die toluolhaltige CSPETCS-Ausgangslösung B ein Protokoll zur Erzeugung qualitativ hochwertiger CSPETCS-Monolagen erstellt werden.

Vergleich der erzeugten CSPETCS-SAMs aus beiden Ausgangslösungen

Die in den beiden vorherigen Abschnitten beschriebenen Synthesen aus DCM- beziehungsweise toluolhaltigen Ausgangslösungen lieferten bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen CSPETCS-SAMs gleicher Schichtdicke von $\Delta\bar{d}_{\mathrm{Elli}} = 1.2\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$ beziehungsweise $\pm 0.2\,\mathrm{nm}$. Die ermittelten Wasserkontaktwinkel der verschiedenen Schichten zeigten mit $\bar{\theta}_{\mathrm{DCM}} = 59° \pm 2°$ und $\bar{\theta}_{\mathrm{Toluol}} = 76° \pm 3°$ jedoch Abweichungen voneinander. Diese kann durch eine unterschiedliche Nachbehandlung der Proben erklärt werden. Auf Grund einer modifizierten Nachbehandlung wurden Proben, die mit toluolhaltiger Ausgangslösung hergestellt wurden, nach der Silanisierung und Reinigung für 15 min bei $130\,°\mathrm{C}$ getempert. Durch Umorganisation und veränderte Anbindung der SAM an die Oberfläche ist eine Veränderung der SAM-Struktur denkbar, die einen anderen Wasserkontaktwinkel bedingt.

Da die beiden Substratarten ansonsten keine unterschiedlichen Eigenschaften zeigten, wurden diese gleichwertig verwendet, sodass im Folgenden einzelne Ergebnisse nicht der jeweiligen Substratsyntheseroute zugewiesen sind. Generell wurden CSPETCS-Schichten bis zu einer Schichtdicke von etwa 1.9 nm verwendet.

3.3.3 Nasschemische Abscheidung von CSPETCS auf ITO

Es ist gezeigt worden, dass sich neben SiO_2- auch eine Reihe weiterer oxidischer Oberflächen, beispielsweise TiO_2-, SnO_2- oder ITO-Oberflächen, durch Silanisierung funktionalisieren lassen.[129–134] Daher sollte die Übertragung des im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Konzepts auf weitere Substrate am Beispiel von ITO-beschichteten Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) gezeigt werden, die im Folgenden als ITO-Substrate bezeichnet werden. Im Gegensatz zu den vorher verwendeten Substraten sind ITO-Substrate transparent und biegsam. Da das Trägermaterial eine dünne PET-Folie ist, lassen sich die Substrate leicht in die gewünschte Form schneiden und ermöglichen so eine einfache Herstellung der benötigten Ausgangssubstrate.

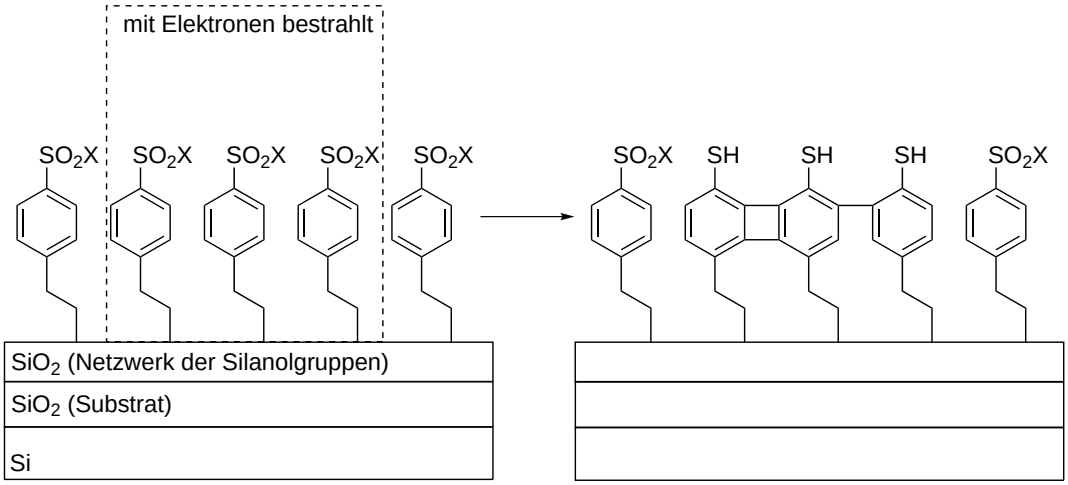
Die gereinigten und aktivierten ITO-Substrate wiesen wie die verwendeten SiO_2-Oberflächen einen Wasserkontaktwinkel von $\theta < 10°$ auf. Die Silanisierung wurde mit toluolhaltiger CSPETCS-Ausgangslösung in absolutem Toluol bei den ermittelten Reaktionsparametern durchgeführt. Auf Grund des nicht reflektierenden Substrats war eine ellipsometrische Bestimmung des Schichtdickenzuwachses nicht möglich. Als Hinweis auf die erfolgte Reaktion kann jedoch der ermittelte Wasserkontaktwinkel von $\bar{\theta} > 80°$ verwendet werden. Die so silanisierten ITO-Substrate wurden für ESL-Experimente verwendet.

3.4 Strukturierung von CSPETCS-Schichten durch chemische Elektronenstrahllithographie

Verglichen mit der lokalen Reduktion von Nitro- zu Aminogruppen im Elektronenstrahl[6–9] ist die Reduktion oxidierter Schwefelspezies zur selektiven Erzeugung von Thiolen nur wenig untersucht.[14] Bisherige Untersuchungen beschränken sich auf die Verwendung von biokompatiblen Diamantoberflächen. Zur Darstellung von Thiolmustern auf gängigen Si/SiO_2-Substraten, wurden die dargestellten CSPETCS-Monolagen mit Hilfe von ESL belichtet (s. Schema 3.2) und anschließend per REM und XPS charakterisiert.

3.4.1 REM-Kontrast

Erste Versuche zur elektronenstrahlinduzierten Umsetzung von CSPETCS-SAMs wurden in Anlehnung an ähnliche ESL-Prozesse in der Literatur bei einer Beschleunigungs-



Schema 3.2: Darstellung von Thiolmustern durch Bestrahlung von CSPETCS-Monolagen mit Elektronen. Die durch die Bestrahlung induzierte Quervernetzung der Ringe ist beispielhaft durch theoretisch mögliche Bindungsausbildung zwischen benachbarten aromatischen Ringen gezeigt.[5,7,8,11,35,81]

Tabelle 3.5: Soll- d_s und Istdurchmesser $\bar{d}_\mathrm{i}$ der in Abbildung 3.9b gezeigten, lithographisch erzeugten Kreismuster.

Punktreihe	d_s/µm	$\bar{d}_\mathrm{i}$/µm	Abweichung / %
1	20.0	21.0 ± 0.3	5
2	15.0	15.5 ± 0.4	3
3	10.0	10.9 ± 0.2	9
4	5.0	5.8 ± 0.4	16

spannung von $U_\mathrm{REM} = 4\,\mathrm{kV}$ durchgeführt.[9] Abbildung 3.9b zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme der Monolage nach Belichtung des in Abbildung 3.9a gezeigten Musters. Die im Muster gezeichneten Punkte sind nach dem Belichtungsprozess auf dem Substrat durch Kontraständerung erkennbar. Dieser Kontrast kann durch eine binäre Monolage mit unterschiedlichen Rückstreueigenschaften verursacht werden.[135,136] Dies deutet auf eine elektronenstrahlinduzierte Umsetzung der homogenen Ausgangsmonolage hin. Der horizontale Punktabstand im Muster beträgt $L_{s\leftrightarrow} = 100\,\mu\mathrm{m}$, der vertikale $L_{s\updownarrow} = 50\,\mu\mathrm{m}$. Die gemittelten realen Abstände nach der Belichtung von $\bar{L}_{i\leftrightarrow} = 97.9\,\mu\mathrm{m} \pm 0.3\,\mu\mathrm{m}$ und $\bar{L}_{i\updownarrow} = 51.8\,\mu\mathrm{m} \pm 0.4\,\mu\mathrm{m}$ weichen mit 2 % beziehungsweise 4 % nur geringfügig von den Sollwerten ab. Die Soll- d_s und Istdurchmesser $\bar{d}_\mathrm{i}$ der belichteten Kreise zeigen ebenfalls nur geringe Abweichungen voneinander (s. Tabelle 3.5).

Im Vergleich der einzelnen Punktspalten ist eine Zunahme der Schwärzung des ge-

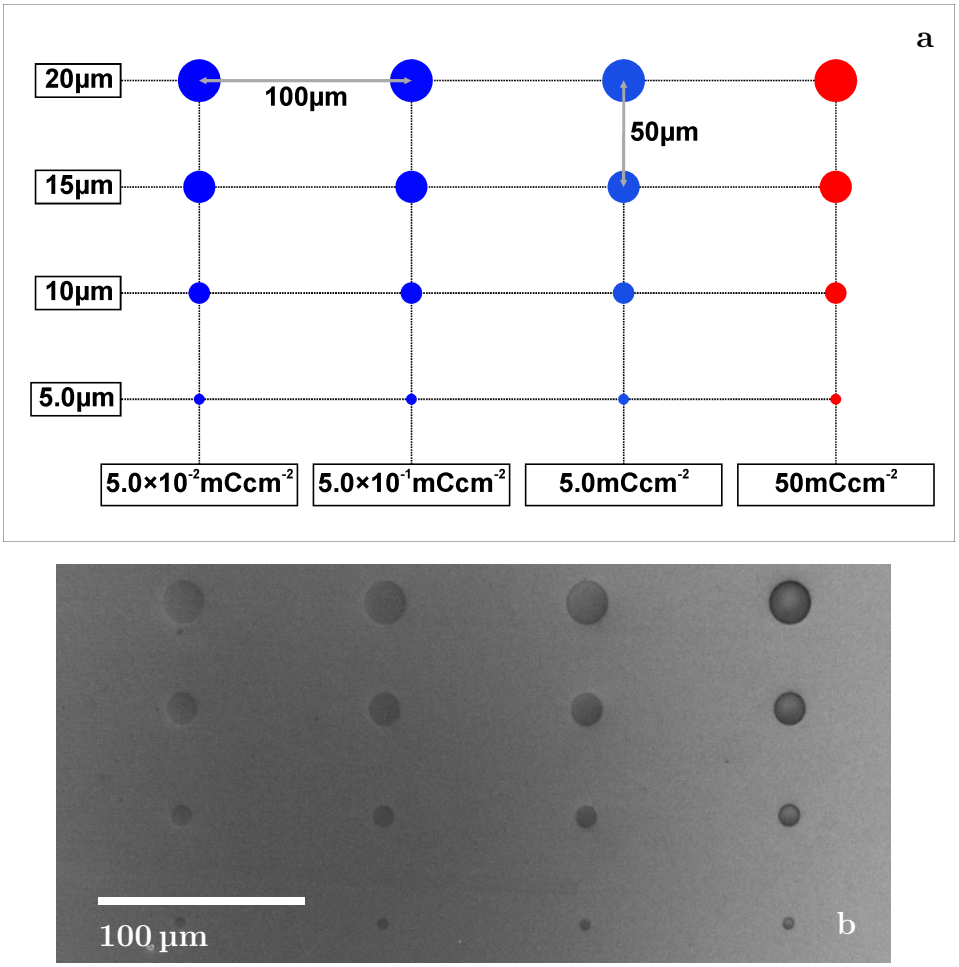


Abbildung 3.9: Lithographische CAD-Vorlage mit Kenngrößen (a) und entsprechend erzeugtes Muster auf einer CSPETCS-SAM (b).

schriebenen Musters mit steigender Dosis (von links nach rechts) zu beobachten. Die beiden Spalten geringerer Dosen mit $D = 5.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ beziehungsweise $D = 5.0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ zeigen einen homogenen Kontrast der geschriebenen Kreise zur unbelichteten Monolage. Die Spalten höherer Dosis mit $D = 5.0\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ beziehungsweise $D = 50\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ weisen einen stärkeren Kontrast gegenüber der Monolage auf und sind in sich nicht homogen strukturiert. Die Inhomogenität weist auf eine ungleichmäßige Umsetzung der Monolage, evtl. durch Überbelichtung, hin. Daher kann die Dosis von $D = 5.0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ auf Grund des stärksten und homogensten Kontrasts als Basisdosis für eine elektronenstrahlinduzierte Veränderung benutzt werden.

3.4.2 XPS-Messungen

Um die im vorherigen Kapitel beschriebenen Veränderungen einer CSPETCS-SAM durch Bestrahlung mit Elektronen spektroskopisch nachzuweisen und die chemischen Veränderungen zu bestimmen, wurden Messungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. X-ray photoelectron spectroscopy) durchgeführt. Dazu wurde ein mit CSPETCS funktionalisiertes Si/SiO_2-Substrat an einer mit Elektronen bestrahlten und einer unbestrahlten Stelle vermessen (s. Abbildung 3.10). Zur Bestrahlung mit Elektronen wurde eine Beschleunigungsspannung von $U_{\mathrm{REM}} = 2\,\mathrm{kV}$ und eine Dosis von $D = 5.0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ verwendet. Auf Grund des Durchmessers des XPS-Messbereichs von $d_{\mathrm{XPS}} = 800\,\mu\mathrm{m}$ wurde die Mitte des Substrats mit dicht gepackten Kreismustern ($d_{\mathrm{Struktur}} = 400\,\mu\mathrm{m}$) großflächig belichtet. Innerhalb des Messbereichs sollten so mehr als 84 % der Fläche im Elektronenstrahl umgesetzt worden sein.

Die elektronenstrahlinduzierte Reduktion des SAM-Terminus kann über die elektronische Struktur der Schwefelorbitale nachgewiesen werden. Eine Betrachtung der in der Literatur häufig analysierten S2p-Orbitale[53,75,137–139] ist auf Grund des verwendeten Substrats nicht möglich, da die S2p-Orbitale von der bulk-Plasmonenbande des Silizium bei etwa 168 eV überlagert werden.[78,140] Daher wurden die Bindungszustände des S2s-Orbitals bestimmt. Die Abbildungen 3.11a bis 3.11d zeigen die XPS-Spektren der beiden Stellen nach unterschiedlichen Messdauern im Energiebereich des S2s-Orbitals. Auf Grund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N) ist eine quantitative Auswertung dieser Spektren nicht möglich. Die im Folgenden bestimmten Integrale dienen daher nur als Richtwerte, ohne einen direkten Rückschluss auf die Anzahl der jeweiligen funktionellen Gruppen zu geben.

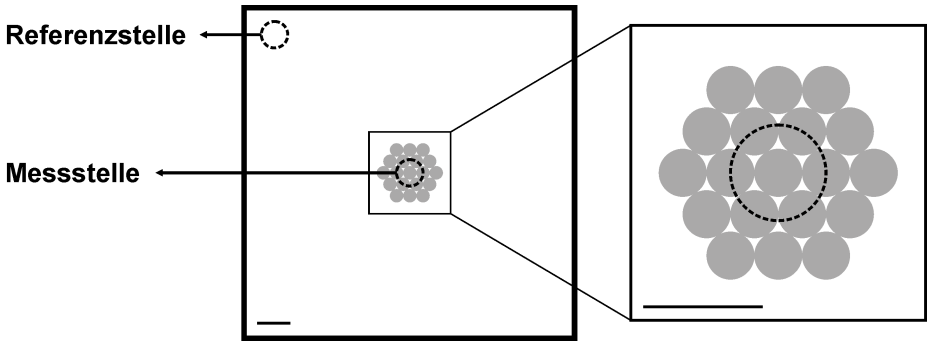


Abbildung 3.10: Positionen der Referenz- und Messstelle für die durchgeführten XPS-Messungen (Größenbalken entspricht 1 mm).

Das in Abbildung 3.11a gezeigte Referenzspektrum (Stelle ohne vorherige Bestrahlung durch Elektronen) wurde mit 200 Messzyklen aufgenommen. Im betrachteten Energiebereich können bei Bindungsenergien von 232.3 eV und 228.0 eV Signalspitzen bestimmt werden. Die erste Signalspitze lässt sich einer hochoxidierten Schwefelspezies, in diesem Fall der eingesetzten (chlorierten) Sulfonsäure, zuordnen (vgl. Schema 3.2).[55,56] Die zweite Signalspitze bei niedrigeren Energien deutet auf eine reduzierte Schwefelspezies hin. Die Bindungsenergie lässt sich in Übereinstimmung mit der Literatur einer Thiolfunktion zuordnen.[53–56] Abbildung 3.11b zeigt das Referenzspektrum nach 400 Messzyklen. Es weist bei Bindungsenergien von 232.8 eV und 228.0 eV ebenfalls Signalspitzen auf. Diese lassen sich den gleichen funktionellen Gruppen zuweisen. Eine semi-quantitative Auswertung der Integrale der Signalspitzen beider Spektren zeigt eine zeitliche Veränderung der einzelnen Signale (vgl. Tabelle 3.6). Mit zunehmender Messzeit nimmt die Fläche der Sulfonsäuresignalspitze ab und die der Thiolsignalspitze zu. Dies deutet darauf hin, dass die Endgruppen der Monolage während der Messung reduziert wurden. Es ist wahrscheinlich, dass die bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ausgelösten Sekundärelektronen diese Reduktion verursacht haben, analog zu in der Literatur bekannten Beispielen.[14,86,87,141] Noch deutlicher wird diese Zunahme am Integralverhältnis I_V (s. Gleichung 3.1).

$$I_V = \frac{I_{SH}}{I_{SO_2X}} \tag{3.1}$$

Dieses verdoppelt sich etwa während der Messung von 0.23 auf 0.47 (s. Tabelle 3.6).

Die Abbildungen 3.11c und 3.11d zeigen XPS-Spektren des S2s-Orbitals im lithographierten Bereich (Messstelle in Abbildung 3.10) nach 200 und 400 Messzyklen. Auch

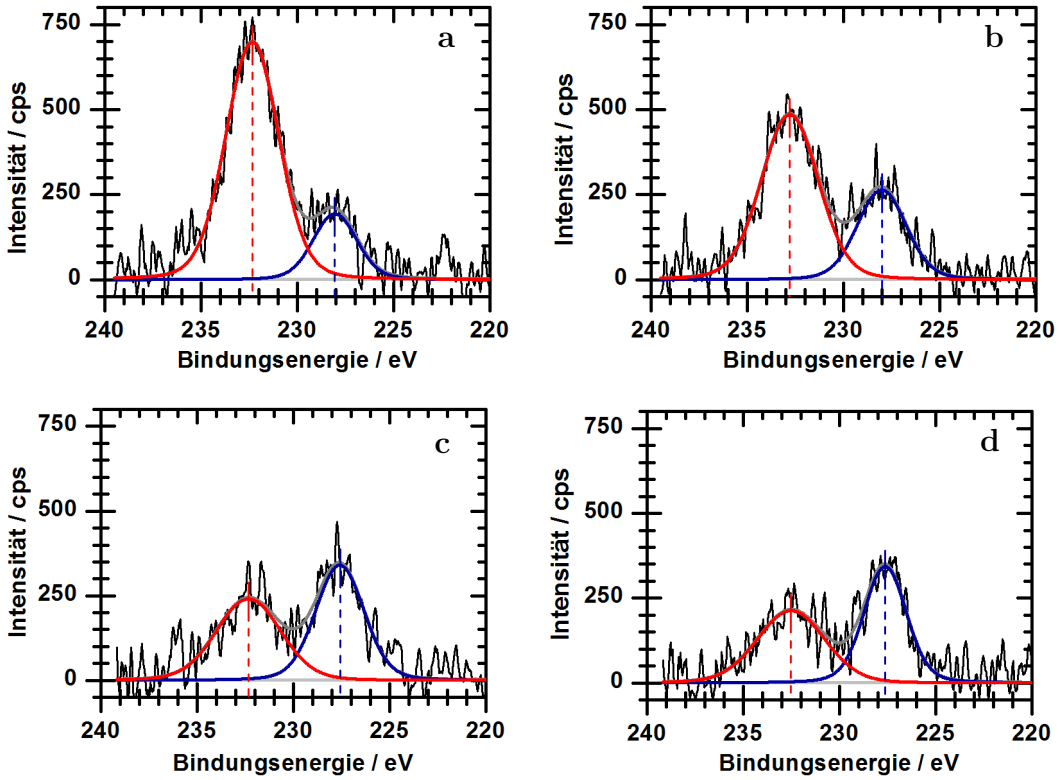


Abbildung 3.11: XPS-Spektren der untersuchten Probe an Referenz- (a, b) und Messstelle (c, d) nach 200 (a, c) und 400 Messzyklen (b, d). Alle Spektren zeigen Signalspitzen für eine Sulfonsäurefunktion bei $\approx 232.5\,\mathrm{eV}$ und eine Thiolfunktion bei $\approx 227.8\,\mathrm{eV}$.

Tabelle 3.6: Ermittelte Integrale der Signalspitzen aus den Abbildungen 3.11a bis 3.11d und Integralverhältnisse I_V (s. Gleichung 3.1) für Messungen gleicher Zyklenzahl und Stelle.

Bereich	Referenz		nach ESL	
N(Messungen)	200	400	200	400
I_{SH}	586	887	1132	1010
I_{SO_2X}	2540	1877	1047	970
I_V	0.23	0.47	1.08	1.04

diese Spektren zeigen Signalspitzen für die Sulfonsäurefunktion bei 232.3 eV beziehungsweise 232.5 eV und die Thiolfunktion bei 227.6 eV. Die Integrale und ihre Verhältnisse sind ebenfalls in Tabelle 3.6 notiert. Im Vergleich der Spektren gleicher Messzyklenzahl ist I_V für die lithographierte Stelle stets signifikant größer als für die Referenzstelle (200 Zyklen: $1.08 > 0.23$, 400 Zyklen: $1.04 > 0.47$). Dies belegt die elektronenstrahlinduzierte Reduktion der Sulfonsäure zum Thiol vor der XPS-Messung.

Für die lithographierte Stelle steigt das Integralverhältnis I_V mit steigender Messzyklenzahl nicht an, sondern sinkt leicht von 1.08 auf 1.04. Die Abnahme des Sulfonsäureintegrals von 1047 auf 970 deutet zwar auf eine weitere Reduktion von Sulfonsäureendgruppen hin, jedoch zeigt die Abnahme des Thiolintegrals von 1132 auf 1010, dass die wiederholte Bestrahlung der Probe auch zu einer Zerstörung bereits gebildeter Thiolgruppen führen kann. Dies unterstützt die bereits beobachtete Überbelichtung lithographischer Sturkturen bei hohen Strahlungdsdosen (vgl. Unterabschnitt 3.4.1).

Die spektroskopische Analyse per XPS zeigt, dass es möglich ist, sulfonsäureterminierte Monolagen lokal in thiolterminierte Monolagen umzuwandeln. Die so erzeugten Thiolmuster wurden als Templat für Versuche zur Selbstanordnung von AuNP benutzt.

3.5 Immobilisierung von 13 nm AuNP an elektronenstrahllithographisch erzeugten Thiolen

Nanoskalige, funktionelle Bauteile lassen sich beispielsweise durch spontane Selbstanordnung von Nanopartikeln realisieren.[113] Die für solche Anwendungen notwendige ortsselektive Immobilisierung ist für citratstabilisierte AuNP auf Aminomustern durch elektrostatische Anbindung erfolgreich gezeigt worden.[9,69] Zur Verbesserung der anschlie-

ßenden nasschemischen Prozessierbarkeit wurde versucht, die gezielte Immobilisierung von AuNP auf elektronenstrahllithographisch erzeugten Thiolmustern zu realisieren.

Die in den nächsten beiden Abschnitten gezeigten Ergebnisse wurden auf Si-Wafern mit einer 100 nm dicken SiO_2-Schicht erzeugt. Die Übertragung auf andere Substrate ist in den Abschnitte 3.5.5 und 3.5.6 gezeigt.

3.5.1 Anwendung der Immobilisierungskonzepte vollflächiger Thiolmonolagen an strukturierten CSPETCS-Schichten

Ausgehend von den in Unterabschnitt 3.2.2 beschriebenen Immobilisierungsversuchen an MPTMS-SAMs wurden elektonenstrahllithograpisch sturkturierte CSPETCS-Monolagen mit 16 nm AuNP bei pH = 4.7 inkubiert. Dazu wurden per ESL strukturierte CSPETCS-Monolagen für 1 h mit etwa 40 µL AuNP-Lösung inkubiert. Um ein Eintrocknen der Lösung zu verhindern, wurden die Immobilisierungsexperimente in einer kleinen, abgedichteten Kammer durchgeführt.

Abbildung 3.12a zeigt die REM-Aufnahme einer strukturierten CSPETCS-SAM nach der Inkubation mit AuNP. Durchmesser und Abstände der Kreise zueinander entsprechen denen des in Abbildung 3.9a gezeigten Musters, jedoch wurden die einzelnen Spalten mit Dosen D eines kleineren Bereichs belichtet (D = 2.5 mC cm^{-2}, 5.0 mC cm^{-2}, 7.5 mC cm^{-2} und 10.0 mC cm^{-2}). In den Abbildungen 3.12b bis 3.12e ist eine bevorzugte Belegung der lithographierten Stellen gegenüber den unlithographierten Bereichen deutlich zu erkennen. Die durchschnittliche Belegungsdichte mit AuNP von $\bar{\rho}_{\mathrm{AuNP}}$ = 230 NP µm^{-2} ± 80 NP µm^{-2} entspricht der Belegungsdichte inkubierter MPTMS- beziehungsweise APTMS-Monolagen bei diesem pH-Wert (vgl. Unterabschnitt 3.2.2). Außerhalb der belichteten Bereiche lassen sich nur sehr vereinzelt AuNP detektieren, sodass eine Belegungsdichte von $\bar{\rho}_{\mathrm{AuNP}} \ll 1$ NP µm^{-2} ergibt. Die hohe Selektivität der Abscheidung kann durch zwei synergistische Effekte erklärt werden. Zum einen ist die Immobilisierung der AuNP im belichteten Bereich durch Ausbildung der kovalenten Au−S-Bindung energetisch begünstigt. Zum anderen ist es vorstellbar, dass sich die citratstabilisierten AuNP auf Grund repulsiver Wechselwirkungen nicht auf der unbelichteten Monolage absetzen können. Messungen an alipahtischen Monolagen mit Sulfonsäuregruppen haben gezeigt, dass diese zwischen pH-Werten von 2 bis 11 deprotoniert sind und eine negative Oberflächenladung besitzen.[137] Im Fall einer analogen Deprotonierung der CSPETCS-SAMs, für die kein pK_{S}-Wert bekannt ist, würde eine negative Oberflä-

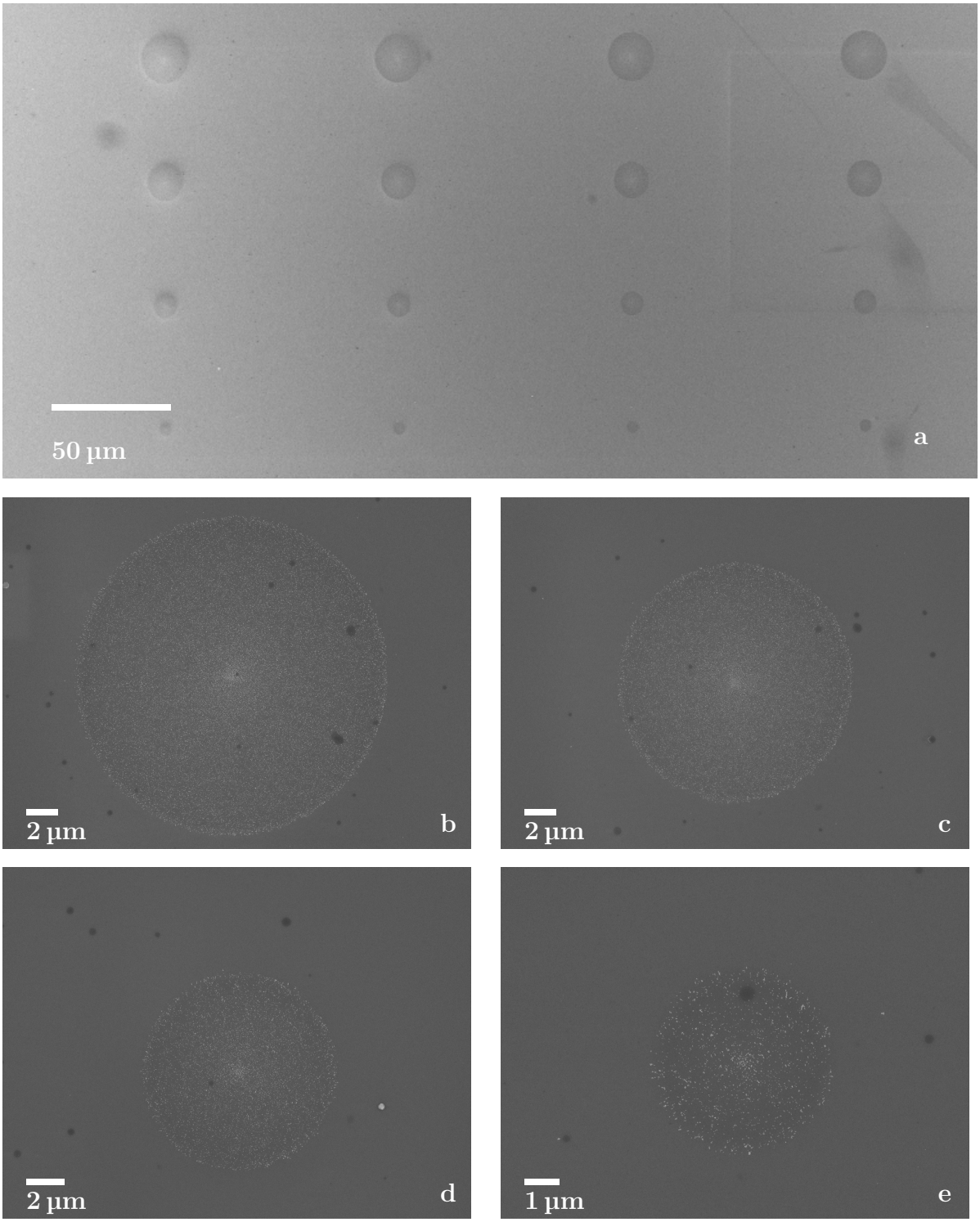


Abbildung 3.12: Übersichts-REM-Aufname einer ESL-strukturierten CSPETCS-SAM nach Inkubation mit 16 nm AuNP (a) und Vergrößerungen der einzelnen Kreise der linken Spalte. Die Dosis D der einzelnen Spalten steigt von links nach rechts mit $2.5\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$, $5.0\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$, $7.5\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ und $10.0\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ an. Die gezeigten Bilder sind nicht gleich skaliert.

chenladung während der Immobilisierung zu einer elektrostatischen Abstoßung der citratstabilisierten AuNP führen. Beide Effekte hätten eine bevorzugten Immobilisierung der AuNP auf den belichteten Bereichen zur Folge.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich elektronenstrahllithographisch erzeugte Thiolgruppen nasschemisch selektiv mit AuNP belegen lassen. Die erreichten Belegungsdichten entsprechen denen inkubierter MPTMS- beziehungsweise APTMS-Monolagen.

3.5.2 Bestimmung der notwendigen Idealdosis

Einer der wichtigsten Prozessparameter in strahlungsbasierten Lithographiemethoden ist die Dosis D.[26] Sie gibt die zugeführte Energie pro Fläche an. Die Idealdosis ist die geringste Dosis, bei der sich das geplante Muster vollständig und ohne Fehler im Lack abbilden und später entwickeln lässt. Im Fall der ESL gibt die Dosis an, welche Ladungsmenge Q pro Fläche A für die Umsetzung im Elektronenstrahl notwendig ist. Sie wird für Einzelpunkte, Linien beziehungsweise Flächen in C, $\mathrm{C\,cm^{-1}}$ und $\mathrm{C\,cm^{-2}}$ angegeben. Für eine reproduzierbare Strukturierung eines Lacks durch eine lithographische Prozessierung ist daher die Kenntnis der notwendigen Idealdosis unerlässlich.

Um die notwendige Idealdosis für die in dieser Arbeit verwendeten CSPETCS-SAMs zu bestimmen, wurde das in Abbildung 3.13 gezeigte Muster mit einer Beschleunigungsspannung von $U_{\mathrm{REM}} = 2\,\mathrm{kV}$ auf das Substrat geschrieben. Die einzelnen Punkte des Musters haben einen Solldurchmesser $d_{\mathrm{s}} = 400\,\mathrm{nm}$ sowie einen horizontalen $L_{\mathrm{s}\leftrightarrow}$ und vertikalen Sollabstand von $L_{\mathrm{s}\updownarrow} = 1\,\mu\mathrm{m}$. Die Dosis der einzelnen Punktreihen nimmt von unten ($D = 0.00\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$) nach oben ($D = 10.00\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$) gleichmäßig in Schritten von $0.25\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ zu.

Abbildung 3.14a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme der Oberfläche nach Strukturierung per ESL und Inkubation mit 16 nm AuNP. Die belichteten Kreise zeigen im Bereich mittlerer und hoher Dosen eine selektive Belegung mit AuNP. Im Bereich niedriger Dosen sind hingegen nicht alle belichteten Kreise mit AuNP belegt. Darüber hinaus zeigt sich in diesem Bereich eine Abnahme des Durchmessers der einzelnen Kreise. Der horizontale und vertikale Abstand der einzelnen Kreise zueinander entspricht mit $\bar{L}_{\mathrm{i}\leftrightarrow} = 980\,\mathrm{nm} \pm 30\,\mathrm{nm}$ und $\bar{L}_{\mathrm{i}\updownarrow} = 990\,\mathrm{nm} \pm 30\,\mathrm{nm}$ den Vorgaben des Musters.

Die dosisabhängige Entwicklung des Kreisdurchmessers ist in Abbildung 3.15 aufge-

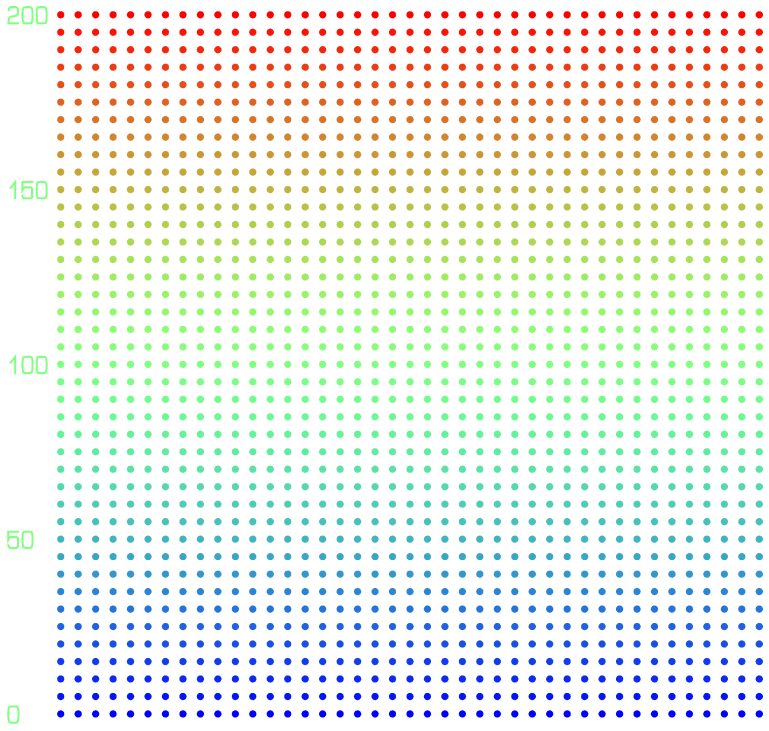


Abbildung 3.13: Lithographiemuster bestehend aus Punkten mit einem Durchmesser $d_s = 400\,\text{nm}$ und horizontalem $L_{s\leftrightarrow}$ und vertikalem Abstand $L_{s\updownarrow} = 1\,\mu\text{m}$ zur Bestimmung der Idealdosis. Dosiszunahme in vertikaler Richtung von $D = 0.00\,\text{mC}\,\text{cm}^{-2}$ (unten) bis $D = 10.00\,\text{mC}\,\text{cm}^{-2}$ (oben) in Schritten von $0.25\,\text{mC}\,\text{cm}^{-2}$.

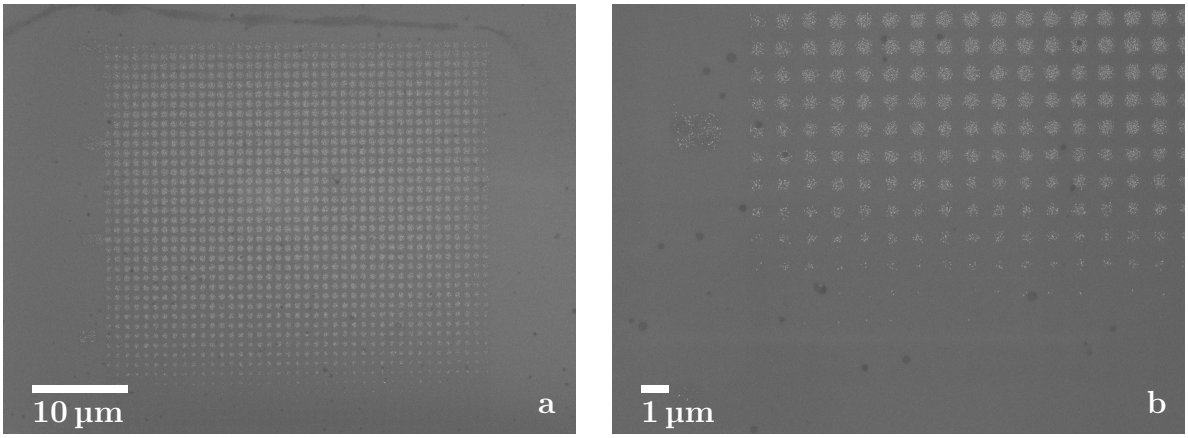


Abbildung 3.14: REM-Aufnahmen einer CSPETCS-SAM nach Belichtung mit dem in Abbildung 3.13 gezeigten Muster und Inkubation mit 16 nm AuNP.

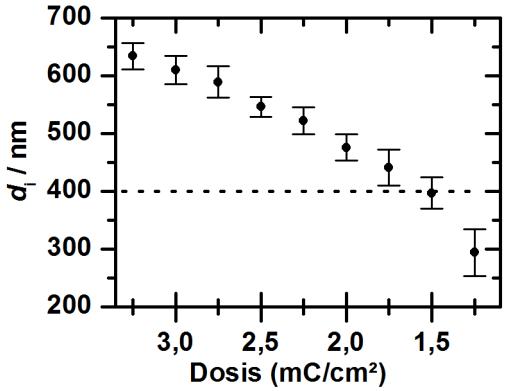


Abbildung 3.15: Dosisabhängige Entwicklung des Kreisdurchmessers in Abbildung 3.14b und Solldurchmesser laut Muster (gestrichelte Linie).

tragen. Mit sinkender Dosis D sinkt auch der Durchmesser der mit AuNP dekorierten Strukturen. Der Durchmesser $\bar{d}_\mathrm{i}$ der partikelbelegten Strukturen entspricht bei einer Dosis $D = 1.50\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ dem Solldurchmesser $d_\mathrm{s} = 400\,\mathrm{nm}$. Bei geringeren Dosen ist der Kreisdurchmesser geringer beziehungsweise die belichteten Stellen sind inhomogen oder gar nicht mit AuNP belegt. Daher entspricht ein Dosiswert von $D = 1.50\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ der Idealdosis für die Belichtung dieser Strukturen.

Auf die gleiche Weise wurden die in den Abbildungen 3.16a und 3.16b gezeigten Muster zur Belichtung genutzt und die strukturierte Monolage anschließend mit 16 nm AuNP inkubiert. Der Aufbau der Muster gleicht dem des zuvor verwendeten mit anderen Werten für die Solldurchmessern der Kreise von $d_\mathrm{s} = 200\,\mathrm{nm}$ beziehungsweise $d_\mathrm{s} = 100\,\mathrm{nm}$. Die elektronenmikroskopischen Übersichtsaufnahmen dieser Versuche sind in den Abbildungen 3.16c und 3.16d gezeigt. Im Gegensatz zu den Kreisen mit einem Durchmesser von $d_\mathrm{s} = 400\,\mathrm{nm}$ sind für die Kreise geringeren Durchmessers eine geringere Anzahl der belichteten Punkte mit AuNP belegt und es ergeben sich eine andere Idealdosen D. Für die in Abbildung 3.16c gezeigten Kreise mit einem Durchmesser von $d_\mathrm{s} = 200\,\mathrm{nm}$, wird eine Mininmaldosis von $D = 4.00\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ benötigt, um eine homogene Belegung mit AuNP zu erreichen. Für Kreise mit einem Durchmesser von $d_\mathrm{s} = 100\,\mathrm{nm}$ war es im gewählten Dosisbereich bis $D = 10.00\,\mathrm{mC\,cm^{-2}}$ nicht möglich, eine gezielte Erzeugung eines AuNP-Musters zu erreichen (s. Abbildung 3.16d).

Die ermittelten Idealdosen zeigen eine Größenabhängigkeit. Diese könnte unter anderem durch „proximity“-Effekte erklärt werden.[21,142] Die fehlerfreie Erzeugung eines Musters hängt nicht nur von der Strahlgeometrie sondern auch von zusätzlichen Wechselwirkungen der eingestrahlten Elektronen mit dem Substrat ab. So wird der zunächst fokussierte Strahl beim Eintritt in das Substrat durch Streuung an den Atomen aufgeweitet. Auf

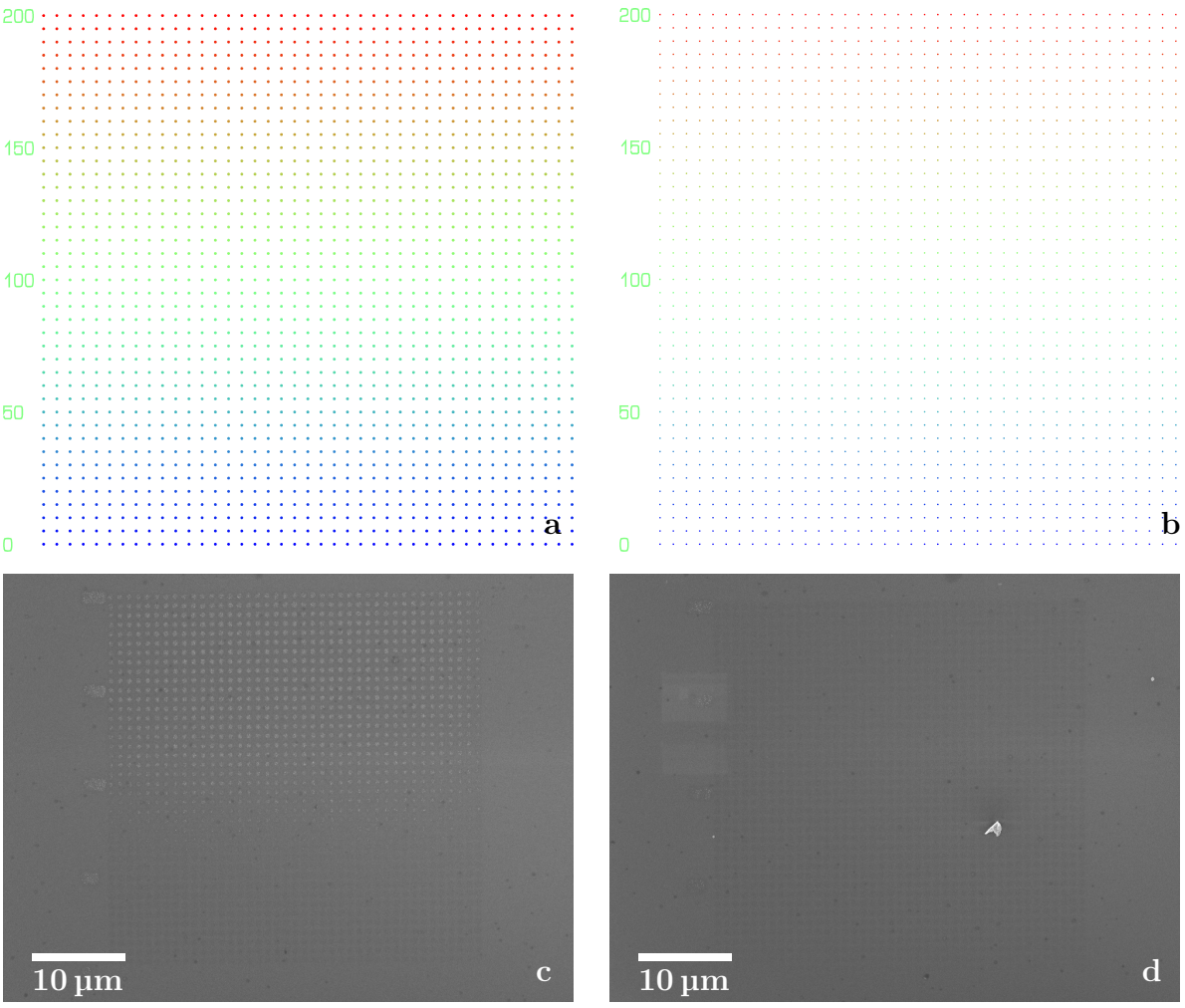


Abbildung 3.16: Lithographiemuster bestehend aus Punkten mit einem Durchmesser $d_s = 200\,\text{nm}$ (a) und 100 nm (b). Abstände und Dosis der einzelnen Reihen entsprechen denen in Abbildung 3.13. Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen von CSPETCS-Schichten nach Belichtung mit diesen Mustern und Inkubation mit 16 nm AuNP sind entsprechend darunter gezeigt (c, d).

Tabelle 3.7: Unterschiedliche Rand-zu-Rand-Abstände L_{RzR} der einzelnen Kreismuster mit Durchmesser d_{s} bei gleichbleibendem Kreismittenabstand L_{s}.

d_{s}/nm	L_{s}/nm	L_{RzR}/nm
400	1000	600
200	1000	800
100	1000	900

Grund der hohen Masse der Atome des Substrats kann der Streuwinkel teilweise größer als 90° sein. Durch diese Rückstreuung können Primärelektronen so stark abgelenkt werden, dass sie die Oberfläche an anderer Stelle wieder verlassen und die Monolage quasi von unten belichten. Isolierte Elemente mit großem Abstand zueinander werden daher mit einer geringeren effektiven Dosis belichtet also solche, die näher beieinander sind. Durch geringeren Abstand der Musterelemente zueinander, nimmt die zusätzliche Belichtung eines Elements durch die Belichtung der Nachbarelemente zu.[142] Im Fall der Kreismuster unterschieden sich zusätzlich zu den Kreisdurchmessern d_{s} auch die effektiven Rand-zu-Rand-Abstände L_{RzR} bei gleichbleibendem Kreismittenabstand L_{s} (s. Tabelle 3.7). Es ist daher anzunehmen, dass die effektive Dosis der kleineren und stärker voneinander isolierten Kreise nicht ausreichte, um eine für die Immobilisierung ausreichende Monolagenreduktion zu erreichen. Die Größenabhängigkeit der ermittelten Idealdosis lässt sich daher durch „proximity“-Effekte erklären.

3.5.3 Erzeugung komplexerer Partikelmuster auf Si-Wafern

Ein Vorteil der ESL gegenüber anderen Lithographieverfahren ist die maskenlose Belichtung. Durch den frei über die Oberfläche rasterbaren Elektronenstrahl lassen sich nahezu beliebige Muster planen und belichten. Um die Anwendbarkeit der Methode auf die Erstellung komplexerer Strukturen zu zeigen, wurden CSPETCS-SAMs mit weiteren Mustern belichtet und mit AuNP belegt.

Unter Verwendung der Belichtungsparameter für Kreisstrukturen wurden Ringstrukturen belichtet. In anderen Lithographiearten wie z. B. Photolithographie müssen für ähnliche Muster Brücken zwischen Außen- und Innenkreis gezogen werden oder die Maske muss auf ein für die Strahlung transparentes Substrat aufgebracht werden. Das in diesem Fall erstellte Muster kann ohne Brücken für freigestellte Bereiche, in diesem Fall den inneren Kreis, erstellt werden (vgl. Abbildung 3.17) und ist in Abbildung B.1 gezeigt.

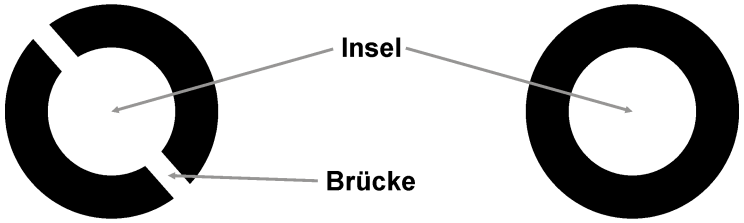


Abbildung 3.17: Unterschiedliche Masken zur Belichtung von Ringstrukturen: links mit und rechts ohne Brücken zur Positionierung des zentralen Maskenteils. Brückenlose Masken stützen das zentrale Maskenteil in der Regel über strahlungstransparente Hilfsschichten.

Tabelle 3.8: Auswertung der Linienbreite der in den Abbildungen 3.18a bis 3.18e gezeigten AuNP-Ringmuster.

b_s/nm	b_i/nm	Dosis D_s/mC cm^{-2}
1000	1130	1
800	840	1
600	854	3
400	670	5
200	520	5
100	450	6
50	370	7
25	320	8

Abbildung 3.18a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme einer CSPETCS-SAM nach Belichtung des Ringmusters und Inkubation mit 16 nm AuNP. Auch in diesem Versuch ist die Größenabhängigkeit der Idealdosis zu erkennen. Die Ringe geringer Linienbreite benötigen höhere Dosen, um nach der Inkubation mit AuNP belegt zu sein. In den Abbildungen 3.18b bis 3.18e sind Vergrößerungen einzelner Ringstrukturen unterschiedlicher Linienbreite gezeigt. Die Linenbreiten der gezeigten Strukturen weichen mit Istwerten von $b_\mathrm{i} = 1130\,\mathrm{nm}$ beziehungsweise $b_\mathrm{i} = 840\,\mathrm{nm}$ nur wenig von den Sollwerten $b_\mathrm{s} = 1000\,\mathrm{nm}$ beziehungsweise $b_\mathrm{s} = 800\,\mathrm{nm}$ ab. Strukturen kleinerer Linienbreite zeigen größere Abweichungen (vgl. Tabelle 3.8).

Die Messungen zeigen, dass die Belichtung von Ringstrukturen bei diesem System prinzipiell möglich ist. Die teilweise sehr großen Abweichungen in den angestrebten Linienbreiten bedürfen jedoch weiterer Optimierung, auf die in Unterabschnitt 3.5.4 näher eingegangen wird.

Ein weiteres Beispiel für die Vielfältigkeit der Belichtungsmöglichkeiten der ESL sollte

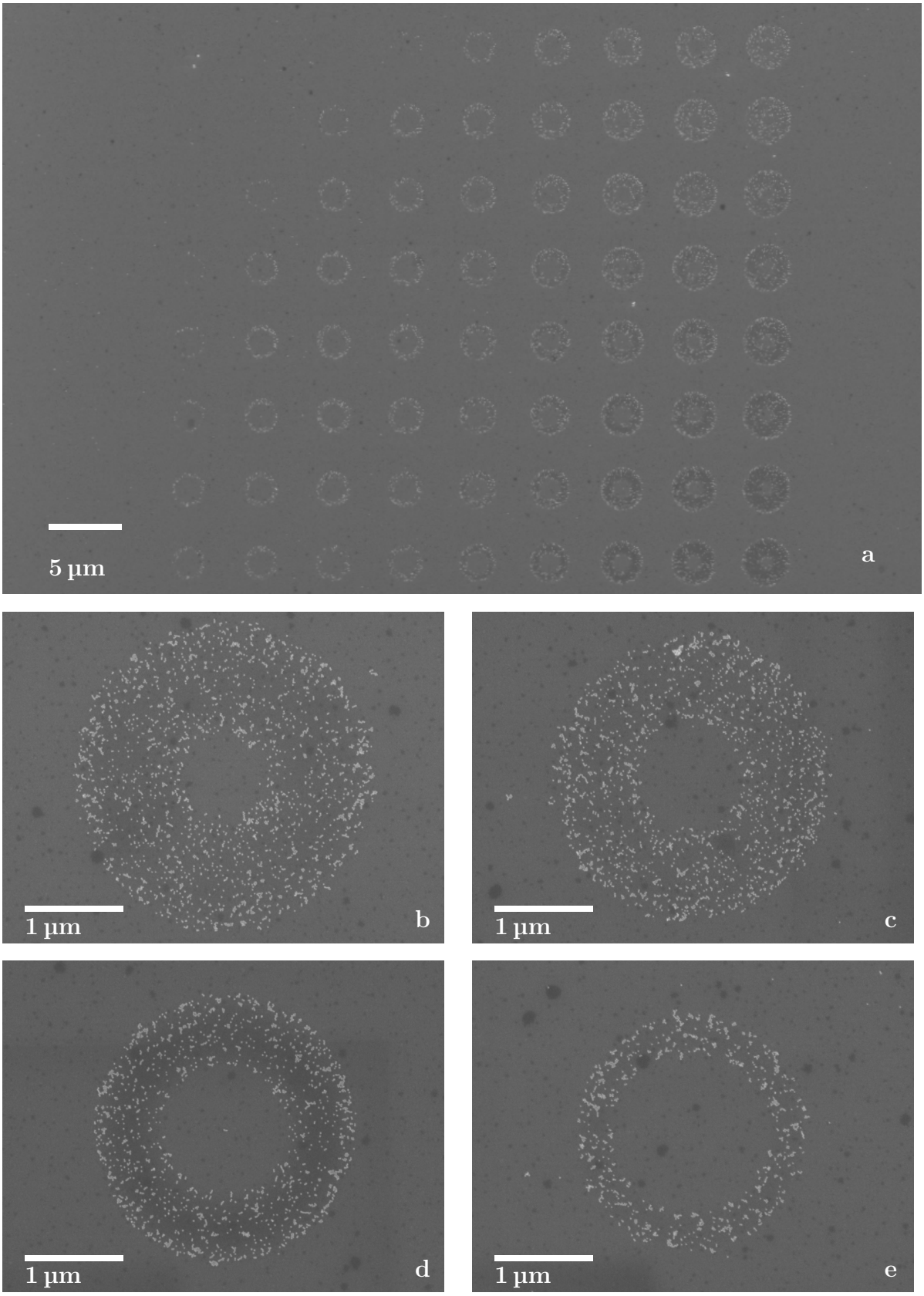


Abbildung 3.18: Übersichts-REM-Aufnahmen nach Belichtung einer CSPETCS-Schicht mit dem in Abbildung B.1 gezeigten Muster und Inkubation mit 16 nm AuNP. Die gezeigten Vergrößerungsbilder entsprechen den Ringen bei 3/2 (b), 6/4 (c), 8/7 (d) und 9/8 (e) in Bezug auf den Ring in der Ecke unten rechts.

durch die Belichtung von geraden Linienstrukturen gegeben werden (s. Abbildung B.2 für Muster). Diese sind insbesondere für die Erstellung von Leiterbahnen von großem Interesse. Eine elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme einer CSPETCS-Monolage nach Belichtung und Inkubation mit 16 nm AuNP ist in Abbildung 3.19a gezeigt. Die einzelnen mit AuNP belegten Linien weisen eine durchschnittliche Länge von $\bar{l}_\mathrm{i} = 7.1\,\mu\mathrm{m} \pm 0.1\,\mu\mathrm{m}$ auf (Sollwert $L_\mathrm{s} = 7.0\,\mu\mathrm{m}$) und sind mit einem Abstand von $\bar{L}_\mathrm{i} = 1.0\,\mu\mathrm{m} \pm 0.1\,\mu\mathrm{m}$ (entspricht dem Sollwert) klar voneinander getrennt.

Die Abbildungen 3.19b und 3.19c zeigen Vergrößerungen der Linienpakete mit einer Solllinienbreite von 25 nm beziehungsweise 50 nm. Auch für diese Muster weichen die tatsächlich erzielten Linienbreiten um ein Vielfaches vom Sollwert ab. Gründe für diese Abweichung werden im weiteren Verlauf in Unterabschnitt 3.5.4 diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass mit dem gezeigten Substratsystem die Flexibilität der ESL zur Erzeugung von nahezu beliebigen AuNP-Mustern genutzt werden kann.

3.5.4 Abweichungen zwischen Soll- und Istgröße erzeugter Strukturen

Die bisher gezeigten Strukturen wiesen teilweise große Abweichungen von 50 % bis 100 %, in Einzelfällen über 700 %, zwischen Soll- und Istgröße auf. Diese Abweichungen zeigten in den bisherigen Experimenten keine Systematik auf und konnten daher keinem Effekt beziehungsweise Parameter zugeschrieben werden. Teilweise wurden ovale Verformungen beobachtet.

Für eine fehlerfreie Belichtung eines Musters per ESL ist die korrekte Fokussierung des Elektronenstrahls notwendig. Dazu wird der Arbeitsabstand (WD, engl. working distance), der Abstand zwischen Probenoberfläche und dem unteren Ende des abshließenden Polschuhs, so eingestellt, dass sich die Oberfläche exakt im Brennpunkt des Elektronenstrahls befindet. Weicht der WD von der Probenposition ab, weitet sich der Strahl abhängig von der Größe der Abweichung auf und trifft nicht mehr gebündelt auf einen Punkt der Oberfläche. Es ist anzunehmen, dass sich durch eine solche Strahlaufweitung die Belichtungsgenauigkeit in ähnlicher Weise wie die Abbildungsgenauigkeit im REM-Experiment verändert.

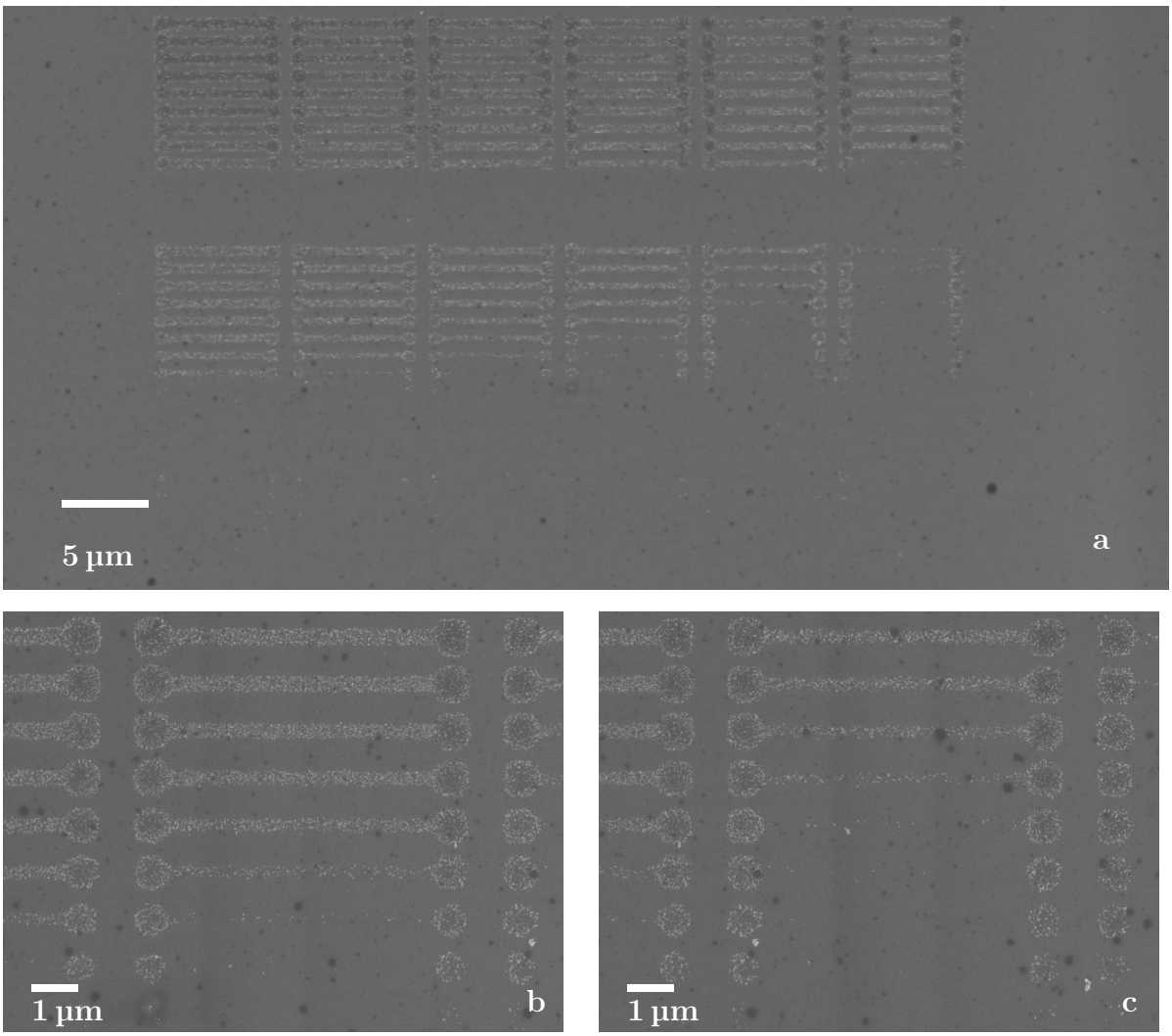


Abbildung 3.19: Übersichts-REM-Aufnahmen (a) nach Belichtung einer CSPETCS-Schicht mit dem in Abbildung B.2 gezeigten Muster und Inkubation mit 16 nm AuNP. Die Vergrößerungsbilder zeigen das vierte (b) beziehungsweise fünfte (c) Linienpakete von links der mittleren Reihe.

Zur Durchführung einer Musterbelichtung per ESL wurde der Elektronenstrahl zunächst auf der Oberfläche fokussiert. Um Fehlbelichtungen durch den Fokussierprozess zu vermeiden, wurden die eigentlichen Belichtungen anschließend an einer anderen definierten Stelle der Probe durchgeführt. Die horizontale Entfernung zwischen Fokusstelle (FS) und Belichtungsstelle (BS) lag normalerweise im Bereich einiger Millimeter. Im Idealfall gibt es für ein ebenes und gerade eingebautes Substrat keinen Höhenunterschied zwischen FS und BS. In der Regel weist jede Probe jedoch eine gewisse Verkippung auf, sodass es zu Abweichungen im effektiven Arbeitsabstand kommt, die eine Strukturvergrößerung zur Folge haben kann.

Zur Überprüfung dieser These wurde erneut ein CSPETCS-silanisiertes Si/SiO_2-Substrat belichtet. Dabei wurden auf dem möglichst eben eingebauten Substrat FS und BS näher beieinander gewählt ($\approx 700\,\mu m$ statt $\approx 3500\,\mu m$). Die Abbildungen 3.20a bis 3.20d zeigen REM-Aufnahmen dieser optimierten Belichtung (vgl. Unterabschnitt 3.5.2). Eine statistische Auswertung ergibt einen mittleren Kreisdurchmesser von $\bar{d}_i = 400\,nm \pm 10\,nm$, der dem erwarteten entspricht.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Strukturabbildung des ESL-Prozesses durch genauere Fokussierung des Elektronenstrahls verbessern ließ. Zur großflächigen Belichtung ausgedehnter Substrate ist daher eine kontinuierliche Korrektur des Arbeitsabstands notwendig, die mit gängigen Mustergeneratoren durchgeführt werden kann, sofern genau vorstrukturierte Substrate zur Orientierung und Ausrichtung verwendet werden.

3.5.5 Erzeugung von AuNP-Mustern auf freischwebenden SiO_2-Membranen

Die in den vorherigen Abschnitten gezeigten Muster wurden auf Si-Wafern mit einer 100 nm dicken SiO_2-Schicht erstellt. Für bestimmte Anwendungen und Fragestellungen, beispielsweise auf dem Gebiet der Transmissionselektronenmikroskopie, werden hingegen möglichst dünne Substrate benötigt, um ein Durchstrahlen der Probe zu ermöglichen.[35] Deshalb wurde versucht, das vorgestellte Konzept auf Substrate mit dünnerer SiO_2-Schicht zu übertragen. Dies ist eine besondere Herausforderung, da die elektronenstrahlinduzierte Reduktion einer Monolage hauptsächlich durch die aus dem Substrat ausgelösten Sekundärelektronen verursacht wird.[81,85]

Zunächst wurden dafür mit CSPETCS silanisierte Si-Substrate mit einer Oxidschichtdi-

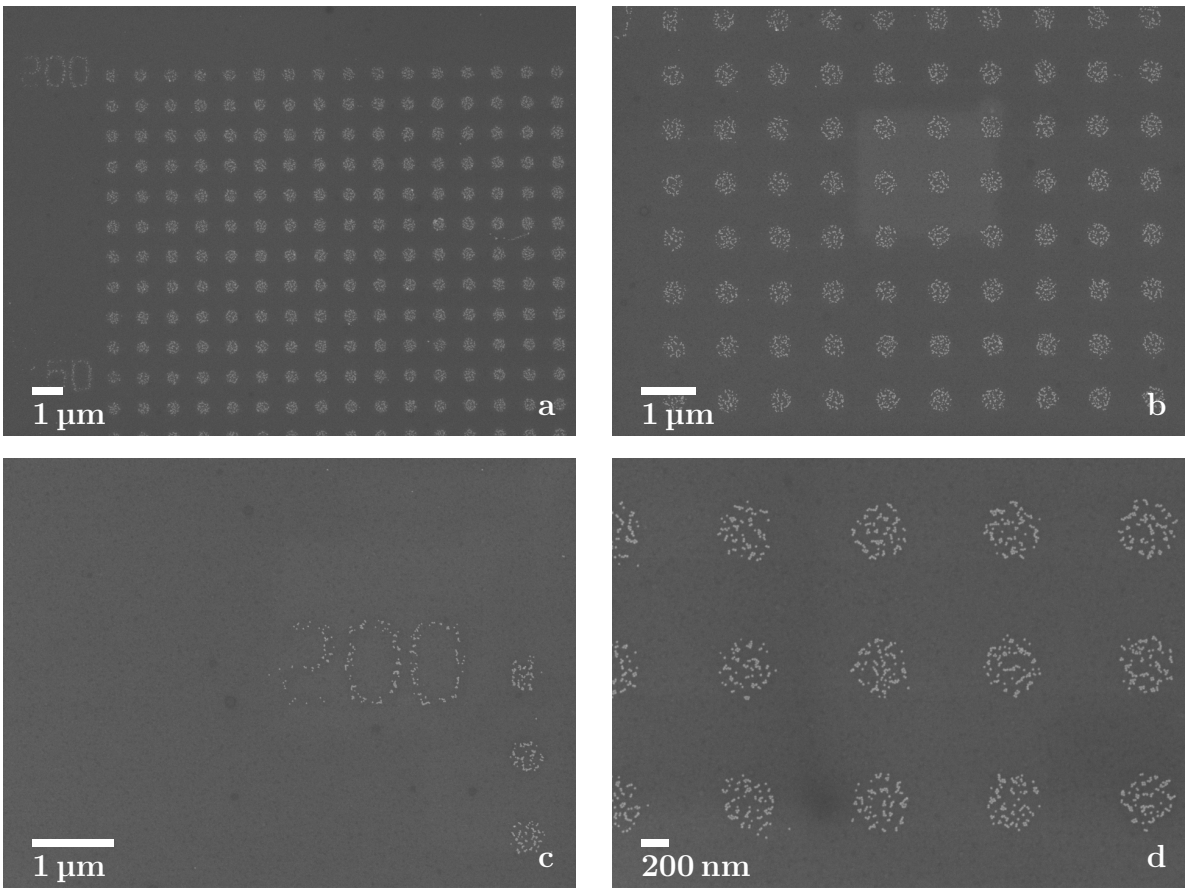


Abbildung 3.20: Optimierte Musterabbildung durch geringere Defokussierung des Strahls bei Wechsel von Fokusstelle zur Belichtungsstelle.

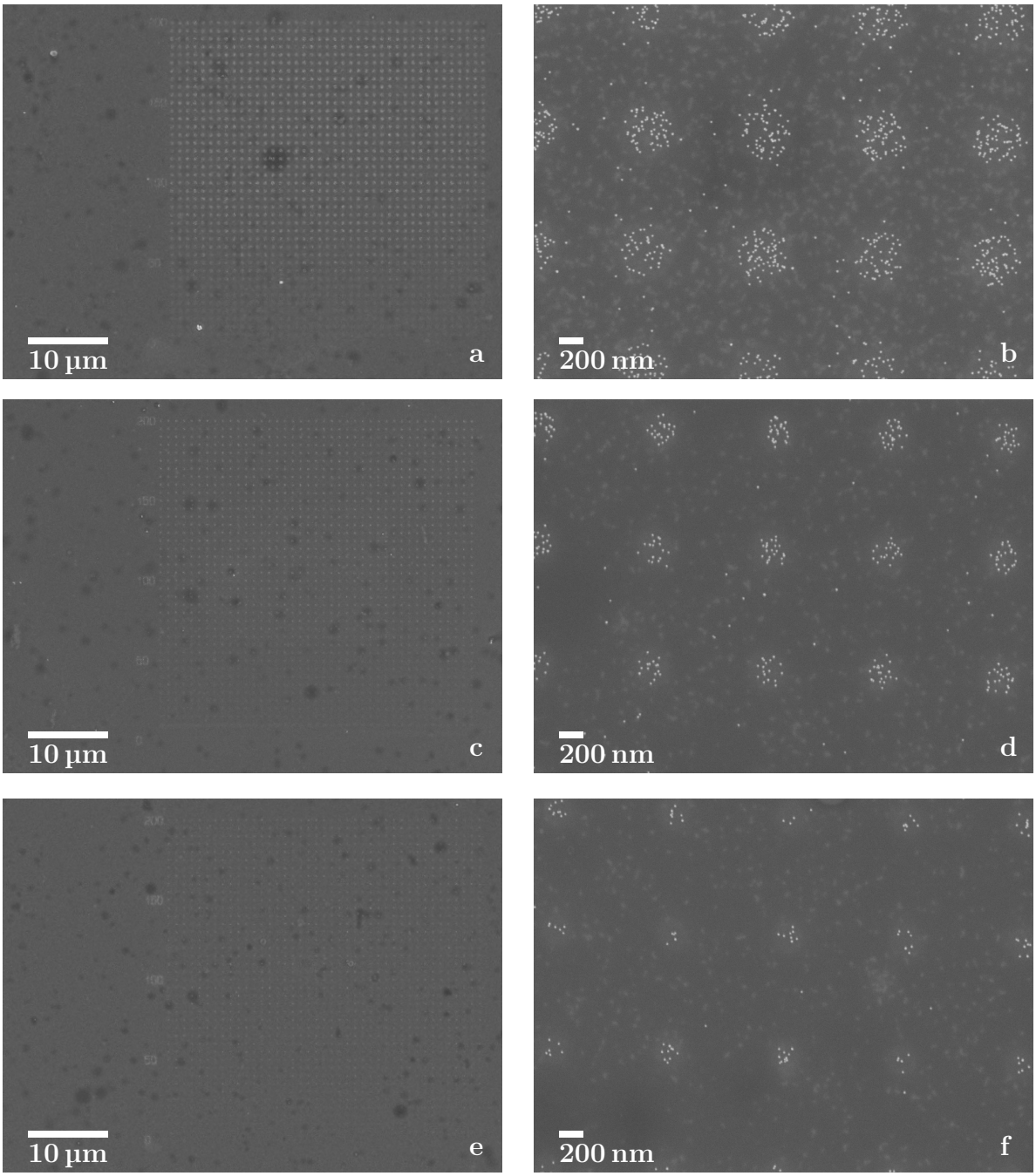


Abbildung 3.21: Rasterelektronenmikroskopische Übersichts- und Detailaufnahmen belichteter und inkubierter Kreisstrukturen mit Solldurchmessern von $d = 400\,\text{nm}$ (a, b), 200 nm (c, d) und 100 nm (e, f) auf Si/SiO_2-Substraten mit 40 nm Oxidschichtdicke.

Tabelle 3.9: Statistische Auswertung der Kreisdurchmesser d und Abstände L der in den Abbildungen 3.21a bis 3.21d gezeigten AuNP-Muster auf Si/SiO_2-Substraten mit 40 nm Oxidschichtdicke.

d_s/nm	$\bar{d}_i$/nm	$L_{s\leftrightarrow}$/µm	$\bar{L}_{i\leftrightarrow}$/µm	$L_{s\updownarrow}$/µm	$\bar{L}_{i\updownarrow}$/µm
400	420 ± 20	1.00	0.97 ± 0.02	1.00	1.00 ± 0.02
200	230 ± 10	1.00	0.97 ± 0.02	1.00	1.00 ± 0.02

cke von $d_{SiO_2} = 40$ nm verwendet. Repräsentative elektronenmikroskopische Aufnahmen der Substrate nach Belichtung (vgl. Abbildungen 3.13, 3.16a und 3.16b für Muster) und Inkubation mit 16 nm AuNP sind in den Abbildungen 3.21a bis 3.21f gezeigt. Für die 400 nm- und 200 nm-Muster ist die Sollwertabweichung der horizontalen $\bar{L}_{i\leftrightarrow}$ (3 %) und vertikalen Abstände $\bar{L}_{i\updownarrow}$ (0 %) sowie der Durchmesser $\bar{d}_i$ (5 % beziehungsweise 15 %) der einzelnen Kreise gering (vgl. Tabelle 3.9). Im Fall der 100 nm-Punkte ist eine genaue Auswertung nicht möglich (s. Abbildung 3.21f). Die Kreisbegrenzung ist auf Grund des kleineren Verhältnisses zwischen Kreis- und Partikeldurchmesser schlechter definiert als in den Mustern mit größeren Kreisen. Die Messungen zeigen, dass die elektronenstrahlinduzierte Reduktion von CSPETCS auch auf Si/SiO_2-Substraten mit SiO_2-Schichtdicken von $d_{SiO_2} \approx 40$ nm durchgeführt werden kann. Diese Ergebnisse sind besonders interessant, da sich SiO_2-Schichten dieser Dicke in TEM-Experimenten mit Elektronen durchstrahlen lassen. Außerdem scheint die Verringerung der Oxidschichtdicke keinen signifikanten Einfluss auf das Rückstreuverhalten der ausgelösten Sekundärelektronen zu haben, die für die Reduktion der Endgruppe verantwortlich sind.

Um eine Durchstrahlung der Probe mit Elektronen zu erreichen, wurden freischwebende, 40 nm dicke SiO_2-Membranen verwendet. Um abzuschätzen, ob diese Veränderung der Substratgeometrie einen Einfluss auf den ESL-Prozess hat, wurden theoretische Berechnungen der Primärelektronenpfade durchgeführt. Für Si/SiO_2-Substrate mit einer Oxidschichtdicke von $d_{SiO_2} = 40$ nm zeigen diese, dass ein Großteil der Primärelektronen die Oxidschicht durchdringt und das darunterliegende bulk-Material erreicht (s. Abbildung 3.23). Da die Austrittstiefen für ausgelöste SE in Metalloxiden zwischen 1 nm und 30 nm liegen,[45] sollten die in dieser Tiefe ausgelösten SE jedoch keinen Einfluss auf die Umsetzung der Monolage im Elekronenstrahl haben. Daher ist eine erfolgreiche Strukturierung von CSPETCS-Schichten auf SiO_2-Membranen wahrscheinlich.

Die Abbildungen 3.24a und 3.24b zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer mit 400 nm-Kreisen bei gleichen ESL-Parametern strukturierten SiO_2-Membran nach Inkubation mit 16 nm AuNP. Auch für dieses Substrat weichen die Abstände (2 %

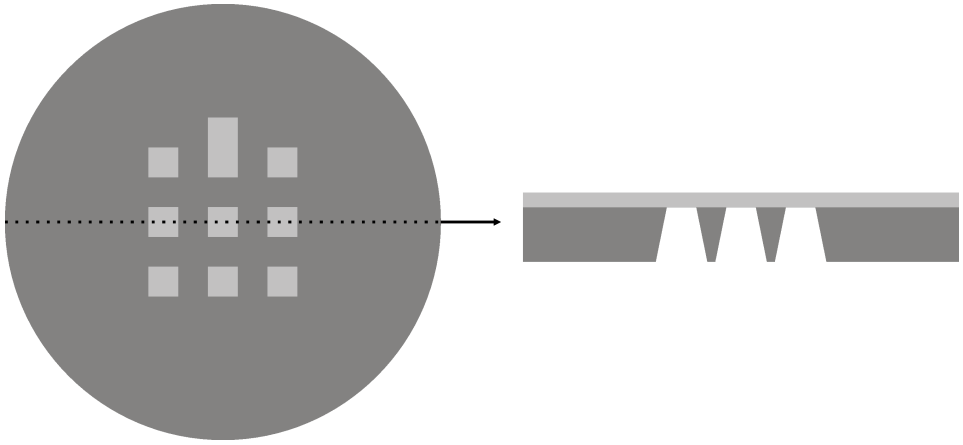


Abbildung 3.22: Skizzierte Aufsicht und Querschnitt einer SiO_2-Membran bestehend aus einem 100 µm dicken Si-Rahmen (dunkelgrau) und der, teilweise freischwebenden, 40 nm dicken SiO_2-Schicht (hellgrau). Die Größe der SiO_2-Fenster beträgt 100 µm × 100 µm (Ausnahme: ein SiO_2-Fenster von 200 µm × 100 µm). Abbildung ist nicht maßstabsgetreu gezeichnet.

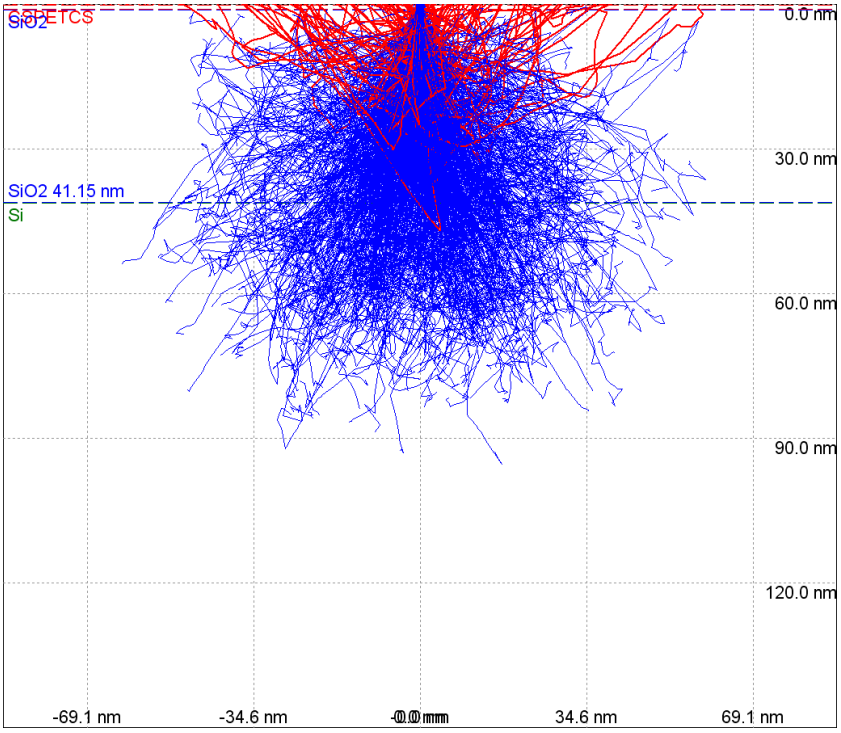


Abbildung 3.23: Graphische Darstellung berechneter Primärelektronenpfade in einem Schichtsubstrat aus bulk-Si, 40 nm SiO_2 und einer CSPETCS-SAM.

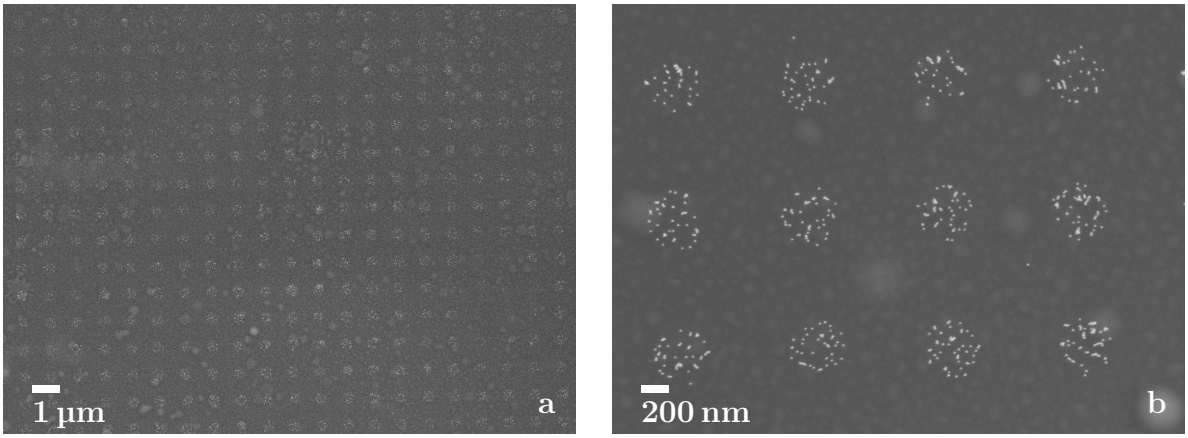


Abbildung 3.24: REM-Aufnahmen von CSPETCS-funktionalisierten und ESL-strukturierten SiO_2-Membranen nach Inkubation mit 16 nm AuNP.

Tabelle 3.10: Statistische Auswertung der in Abbildung 3.24a gezeigten Strukturen.

d_s/nm	$\bar{d}_i$/nm	$L_{s\leftrightarrow}$/µm	$\bar{L}_{i\leftrightarrow}$/µm	$L_{s\updownarrow}$/µm	$\bar{L}_{i\updownarrow}$/µm
400	400 ± 20	1.00	0.98 ± 0.02	1.00	0.99 ± 0.03

beziehungsweise 1 %) und Kreisdurchmesser (5 %) gering von den erwarteten Werten ab (s. Tabelle 3.10). Die Belegungsdichte mit AuNP der einzelnen belichteten Punkte beträgt $\rho_{AuNP} = 300\,NP\,\mu m^{-2} \pm 30\,NP\,\mu m^{-2}$. Verglichen mit einer Belegungsdichte von $\rho_{AuNP} < 1\,NP\,\mu m^{-2}$ in den unbelichteten Bereichen zeigt die Selektivität der Immobilisierung für die Übertragung auf SiO_2-Membranen keine Veränderung. Aus diesen Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass das bulk-Si unterhalb der SiO_2-Schicht keinen entscheidenden Einfluss auf die Umsetzungen im Elektronenstrahl hat. Zwar werden tief ins Substrat eindringende Primärelektronen auch im bulk-Si Sekundärelektronen auslösen, die jedoch nicht wieder die Substratoberfläche erreichen.[45]

Die gezeigten Muster wurden daraufhin per STEM vermessen, um die Nutzung in Elektronentransmissionsexperimenten zu belegen (s. Abbildung 3.25a). Die immobilisierten AuNP sind deutlich vom Untergrund zu unterscheiden. Die in Abbildung 3.25b gezeigte Vergrößerung einer einzelnen Kreisstruktur zeigt, dass die chemische Strukturierung der Monolage im STEM-Experiment nicht zu erkennen ist. Dies kann daran liegen, dass die unterschiedlichen Monolagenendgruppen keinen Einfuss auf die detektierten hochenergetischen Primärelektronen haben (vgl. Abbildung 3.9b).

Die Abbildungen 3.27a und 3.27b zeigen zwei REM-Aufnahmen einer CSPETCS-silanisierten SiO_2-Membran nach Strukturierung und Inkubation an zwei verschiedenen Stellen des Substrats (vgl. Abbildung 3.26). Das Muster, welches näher an der Fokusstelle

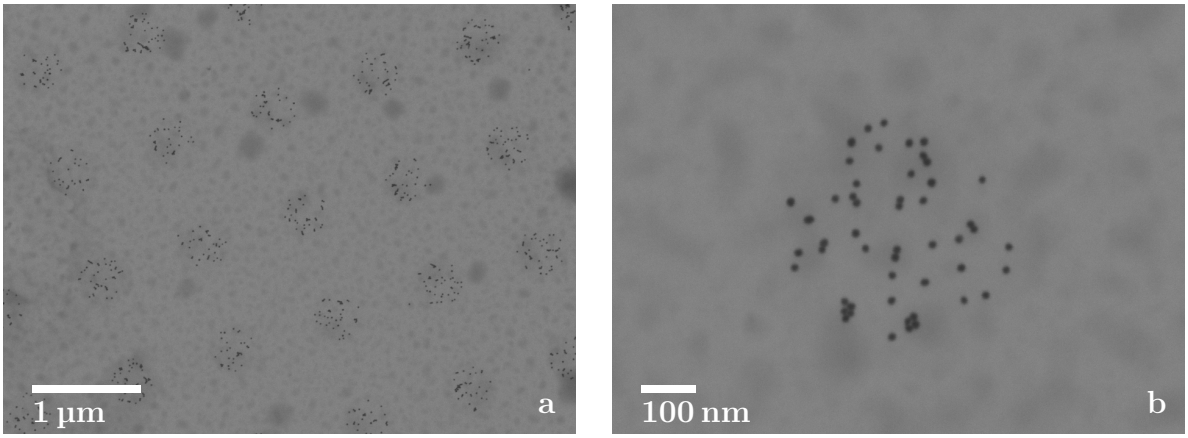


Abbildung 3.25: STEM-Aufnahmen von CSPETCS-silanisierten SiO_2-Fenstern nach Strukturierung per ESL und Inkubation mit 16 nm AuNP.

belichtet wurde, zeigt nahezu keine ovale Verformung (s. Abbildung 3.27a). Die erzeugten Partikelkreise weichen mit einem Durchmesser von $\bar{d_i} = 430\,\text{nm} \pm 20\,\text{nm}$ wenig vom Sollwert $d_s = 400\,\text{nm}$ ab und sind nahezu rund. Im Gegensatz dazu zeigt das weiter vom Fokuspunkt entfernt belichtete Muster erheblich ovale Deformation und Vergrößerung auf (s. Abbildung 3.27b). Die elliptischen Strukturen lassen sich durch Länge der Haupt- d_H und Nebenachse d_N charakterisieren. Statistisch ergeben sich für beide Achsen Längen von $d_H = 880\,\text{nm} \pm 30\,\text{nm}$ und $d_N = 530\,\text{nm} \pm 20\,\text{nm}$. Die elliptische Verformung der runden Strukturen kann auf einen unterschiedlichen Arbeitsabstand im Bereich von 10 µm zurückgeführt werden, den diese Probe aufwies. Damit wird die zuvor aufgestellte These der Strukturaufweitung durch Strahldefokussierung bestätigt (vgl. Unterabschnitt 3.5.4).

Es konnte gezeigt werden, dass sich das beschriebene System zur Erzeugung von AuNP-Mustern auf Substrate übertragen lässt, die mit Elektronen in Transmissionsexperimenten durchstrahlt werden können. Diese Experimente könnten damit ein Ausgangspunkt zur gezielten Untersuchung der Selbstanordung und Immobilisierung von Nanopartikeln auf Oberflächen durch *in situ*-TEM-Experimente sein.

3.5.6 Übertragung des Konzepts auf ITO

Neben den klassischen Si-basierten Bauteilen sind transparente Metalloxide wie ITO für spezielle Anwendungen, z. B. in der Fabrikation von Anzeigegeräten, von großem Interesse.[143] Sie eignen sich nach Auftragung auf Folien auch zur Konstruktion flexibler, trans-

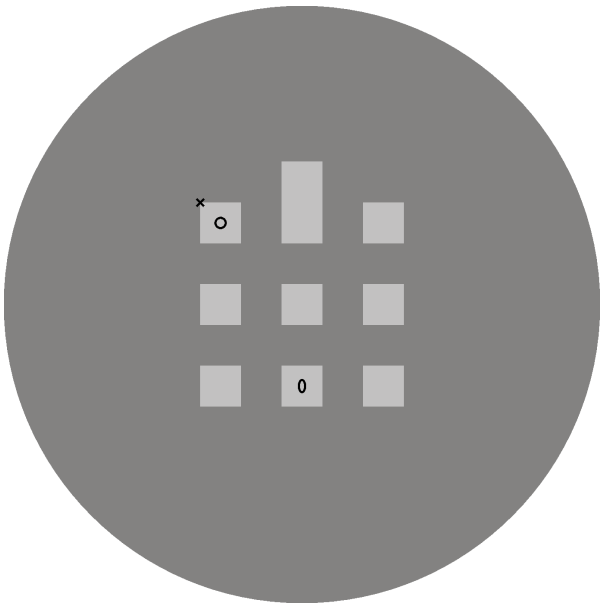


Abbildung 3.26: Skizze der Fokusposition (Kreuz) und beiden Lithographiepositionen (Kreis beziehungsweise Oval) im Verkippungsexperiment aus den Abbildungen 3.27a und 3.27b.

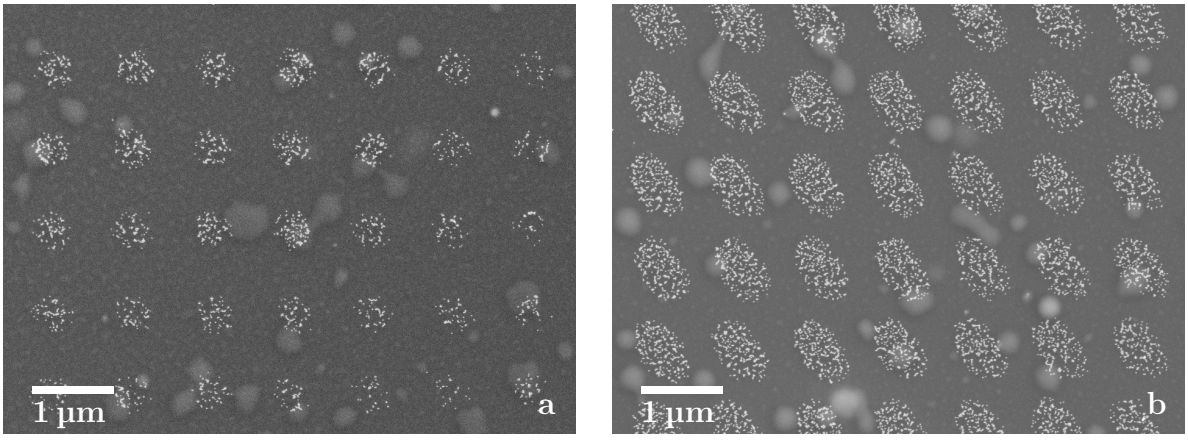


Abbildung 3.27: Rasterelektonenmikroskopische Aufnahmen von belichteten und inkubierten Mustern des gleichen Substrats an unterschiedlichen Stellen, nahe des Fokusspunkts (a) und weiter davon entfernt (b) (vgl. Abbildung 3.26). Die Bilder zeigen eine mit dem Abstand zum Fokuspunkt zunehmende Verzerrung.

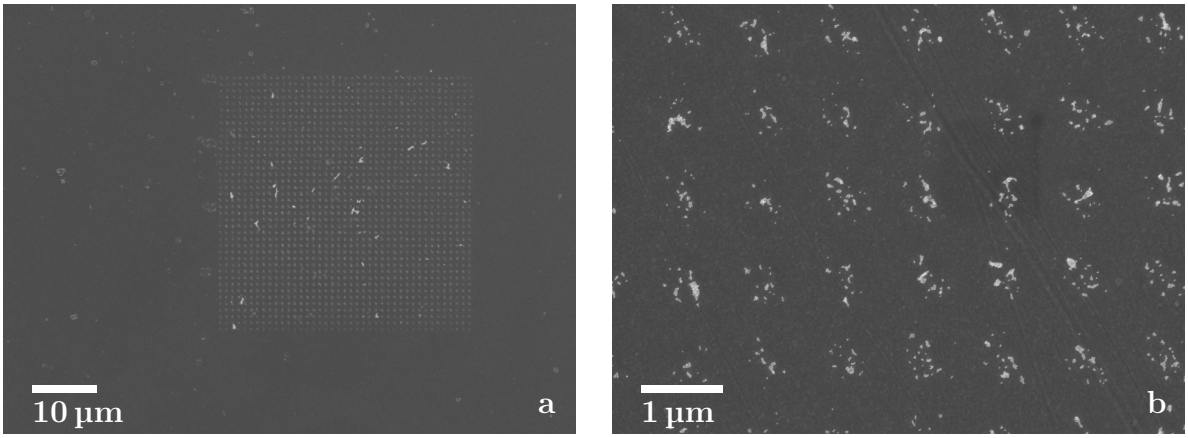


Abbildung 3.28: REM-Aufnahmen von erzeugten AuNP-Mustern auf ITO-beschichteten PET-Folien

parenter Elektroden. Mit Hilfe von ITO und ähnlichen Materialien lassen sich beispielsweise optische, elektrisch addressierbare Bauteile realisieren. Daher sollte versucht werden, das Konzept der selektiven Partikelimmobilisierung auf CSPETCS-funktionalisierte ITO/PET-Folien zu übertragen.

Da die elektrisch leitende ITO-Schicht auf einer nichtleitenden PET-Folie aufgetragen ist, lädt sich das Substrat während der Bestrahlungen mit Elektronen auf. Um dies zu verhindern, wurde die ITO-Schicht an einer Seite mit Leitsilber zur Masse des REM kontaktiert. Die Abbildungen 3.28a und 3.28b zeigen Aufnahmen des Substrats nach Belichtung und Inkubation mit 16 nm AuNP. Eine quantitative Auswertung der Kreisgröße und -abstände sowie der Belegungsdichte ist auf Grund der nicht klar definierten Strukturgrenzen und der inhomogenen Belegung nicht möglich. Qualitativ zeigt sich jedoch eine Immobilisierung der AuNP nach dem verwendeten Muster. Zwischen den einzelnen Musterstellen sind nahezu keine AuNP abgeschieden, sodass sich auch für dieses Substrat die gerichtete Immobilisierung durch die erzeugten Thiolgruppen zeigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Übertragung des Konzepts auf ein anderes oxidisches Substrat (ITO) problemlos möglich ist. Um eine genauere Abbildung des Musters auf ITO und anderen Oxiden zu erreichen, ist eine individuelle Anpassung der Belichtungsparameter notwendig, die im Einzelfall durchgeführt werden muss. Es konnte damit die vielseitige Anwendbarkeit des vorgestellten Systems bewiesen werden.

3.6 Stromlose Goldabscheidung zur Darstellung solider Goldstrukturen

Zur Darstellung elektrisch leitfähiger Strukturen im Nanometermaßstab können verschiedene Verfahren genutzt werden. In den etabilierten photolithographischen Methoden werden strukturierte Lackmasken verwendet. Zur Erzeugung des gewünschten Musters kann dieses mit Hilfe der strukturierten Maske durch Ätzen großflächiger Metallschichten oder Abscheiden von Metallfilmen auf sauberen Oberflächen erzeugt werden. Eine vergleichsweise neuere Methode nutzt zuvor immobilisierte Nukleationskeime zur selektiven Metallabscheidung.[111,112,144] Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten AuNP-Muster sollten zur Darstellung elektrisch leitfähiger Goldstrukturen genutzt werden. Die Goldabscheidung erfolgte stromlos mit Hilfe einer Au(I)/Hydrochinon-Lösung.[108] Diese Goldabscheidung kann in Anlehnung an klassische Photographietechniken als Entwicklung bezeichnet werden.

3.6.1 Einfluss der Abscheidungsdauer auf das Strukturwachstum

Zur Untersuchung der Metallisierung wurden AuNP-Muster in mehreren aufeinander folgenden Entwicklungsschritten mit Au(I)/Hydrochinon-Lösung inkubiert. Ausgehend von den dargestellten AuNP-Mustern wurden in sechs Entwicklungsschritten von je 30 s die in den Abbildungen 3.29a bis 3.29f gezeigten repräsentativen Strukturen erzeugt (vgl. Abbildungen 3.14a und 3.14b auf S. 58). Die Bilder zeigen eine sukzessive Größenzunahme der individuellen AuNP durch Goldabscheidung. Da sich über den gesamten Prozess keine Goldabscheidung auf der restlichen Substratoberfläche beobachten lässt, kann die Entwicklung durch Au(I)/Hydrochinon-Lösung als selektiv angesehen werden.

Mit zunehmender Entwicklungszeit wachsen die immobilisierten sphärischen AuNP ungleichmäßig und nehmen eine blumenkohlartige Struktur an. Dieses Wachstum kann durch die selektive, aber ungerichtete Goldabscheidung erklärt werden. Mit fortschreitender Entwicklung entstehen nahezu geschlossene Goldstrukturen. Die mit Gold belegte Fläche der belichteten Kreise steigt von anfänglich 18 % auf 80 % (vgl. Tabelle 3.11). Der Flächenzuwachs an Gold $A\%$ über die Entwicklungszeit t ist in Abbildung 3.30a graphisch aufgetragen. Insgesamt nimmt die Zuwachsrate mit der Zeit ab. Dieses Verhalten entspricht einer Sättigung, wie sie theoretisch zu erwarten ist, um eine vollständig geschlossene Goldfläche auszubilden. Auf Grund der sukzessiven Goldabscheidung und

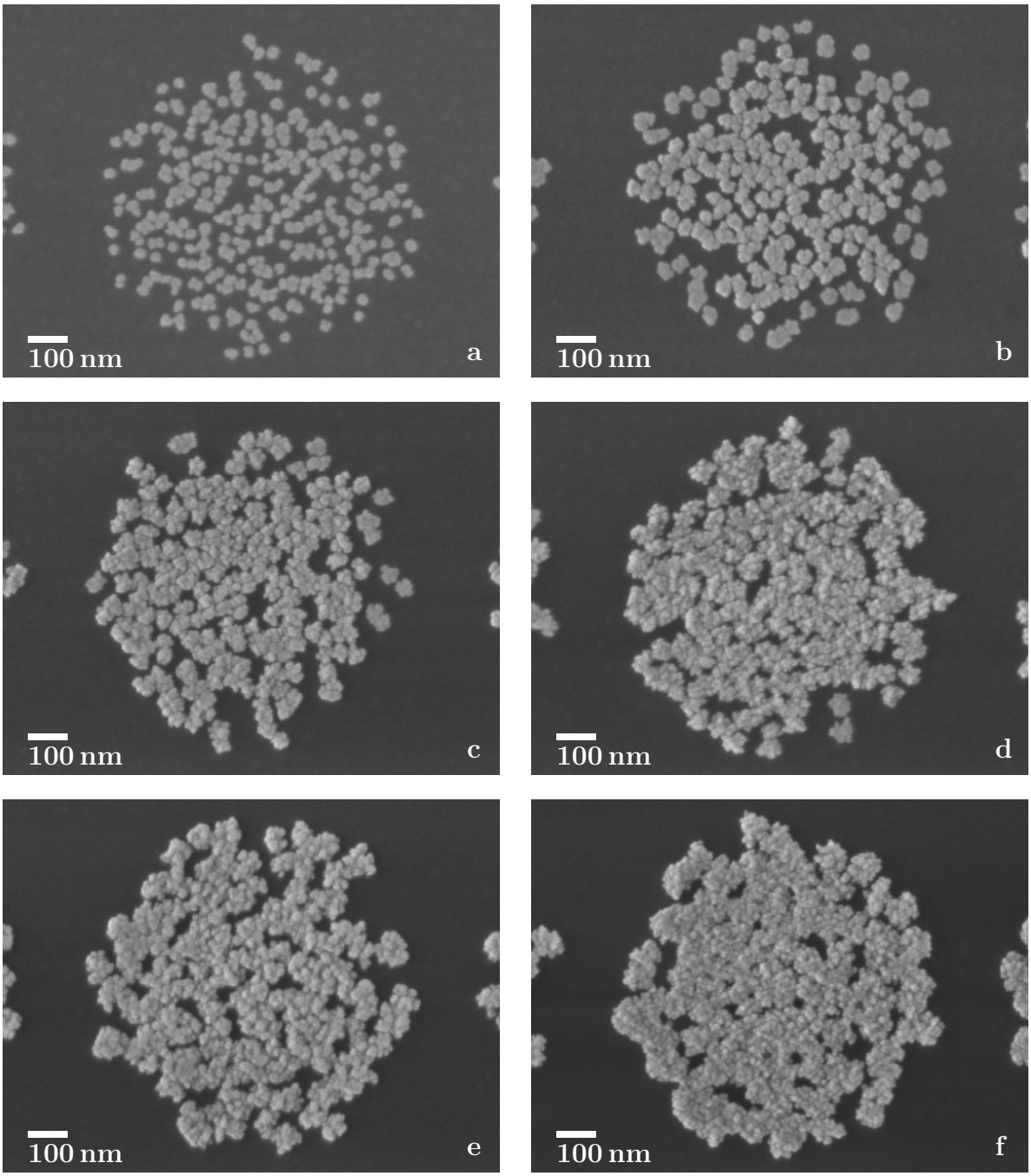


Abbildung 3.29: Repräsentative REM-Aufnahmen entwickelter AuNP-Muster ausgehend von den in den Abbildungen 3.14a und 3.14b gezeigten Strukturen nach 30 s (a), 60 s (b), 90 s (c), 120 s (d), 150 s (e) beziehungsweise 180 s (f) Entwicklung.

Tabelle 3.11: Ermittelte Kreisdurchmesser und goldbedeckte Flächenanteile der einzelnen Entwicklungsschritte immobilisierter AuNP mit Au(I)/Hydrochinon-Lösung.

t/s	$\bar{d}$/nm	A%
0	780 ± 10	18 ± 3
30	810 ± 10	39 ± 2
60	820 ± 20	57 ± 4
90	830 ± 10	60 ± 3
120	830 ± 20	64 ± 3
150	850 ± 20	73 ± 3
180	850 ± 20	80 ± 2

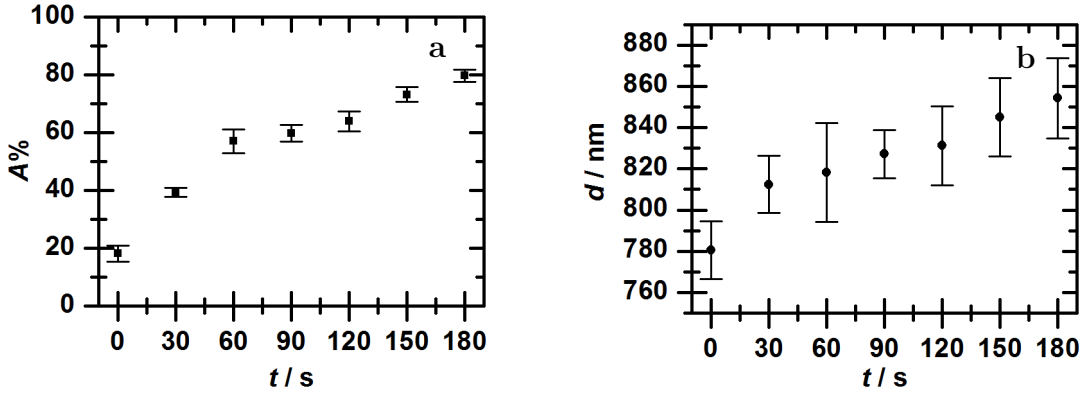


Abbildung 3.30: Graphische Auftragung des zeitlichen Wachstums der mit Gold bedeckten Strukturfläche (a) und zeitliche Entwicklung des Kreisdurchmessers während der Entwicklung immobilisierter AuNP mit Au(I)/Hydrochinon-Lösung.

des Zusammenwachsens der einzelnen AuNP entstehen durch den Entwicklungsprozess granulare Strukturen (vgl. Abbildung 3.29f). Diese könnten als Perkolationspfade für elektrischen Ladungstransport dienen.

Die erzeugten Goldstrukturen wachsen durch die Goldabscheidung auch im Durchmesser. Die zeitliche Entwicklung des Kreisdurchmessers $\bar{d}$ ist in Abbildung 3.30b gezeigt. Nach einer stärkeren Zunahme in den ersten 30 s steigt dieser für die restliche Entwicklungszeit nahezu linear an. Verglichen mit der Ausgangsgröße beträgt die Zunahme 9 %. Damit übersteigt der Flächenzuwachs die Zunahme des Kreisdurchmessers um ein Vielfaches.

Die Messungen zeigen, dass es möglich ist, die zuvor immobilisierten AuNP-Muster durch nasschemische, stromlose Goldabscheidung in nahezu geschlossene, granulare Goldstruk-

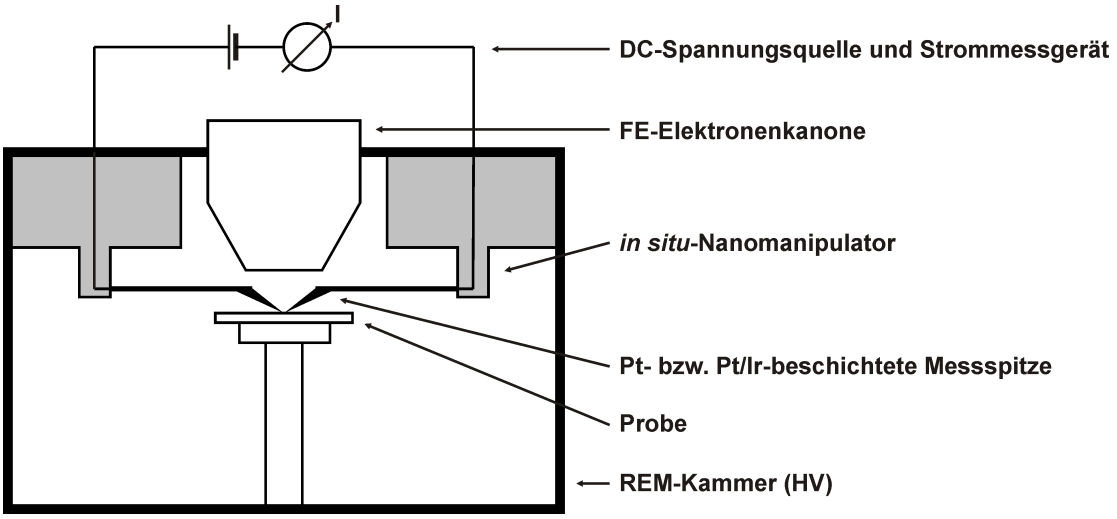


Abbildung 3.31: Skizze des verwendeten Messaufbaus zur elektrischen Charakterisierung der dargestellten Goldstrukturen per *in situ*-DC-Messung.

turen umzuwandeln. Die zuvor immobilisierten AuNP-Muster wachsen dabei nur gering in ihrer Größe, sodass die ursprüngliche Ausdehnung nahezu erhalten bleibt.

3.6.2 Elektrische Charakterisierung einzelner Goldstrukturen

Zur elektrischen Charakterisierung der dargestellten granularen Goldstrukturen wurden an diesen *in situ*-DC-Messungen durchgeführt. Dazu wurde der in Abbildung 3.31 skizzierte Versuchsaufbau verwendet. Die einzelnen Strukturen wurden innerhalb eines Feldemissionsrasterelektronenmikroskops mit Hilfe von piezokristallangetriebenen Manipulatoren gezielt kontaktiert. Als Messspitzen wurden Pt- bzw Pt/Ir-beschichtete AFM-Spitzen verwendet. Auf Grund der hohen Positioniergenauigkeit der Spitzen können Messungen an individuellen Strukturen durchgeführt werden. Zur Schonung der Messspitzen sowie der untersuchten Strukturen wurden alle Messungen mit einer Strombegrenzung von $\pm 5\,\mu A$ durchgeführt.

Zunächst wurden Referenzmessungen zwischen benachbarten, nicht mit einander verbundenen Strukturen durchgeführt, um einen eventuellen Einfluss des Si/SiO_2-Substrats auf die Messungen zu ermitteln (s. Abbildung 3.32a). Die entsprechende $I(U)$-Kennlinie in Abbildung 3.32c zeigt keinen Stromfluss zwischen den beiden Strukturen. Daher kann eine parasitäre Leitfähigkeit durch das Substrat ausgeschlossen werden, wie für eine Oxidschichtdicke von $d_{SiO_2} = 100\,nm$ zu erwarten ist.

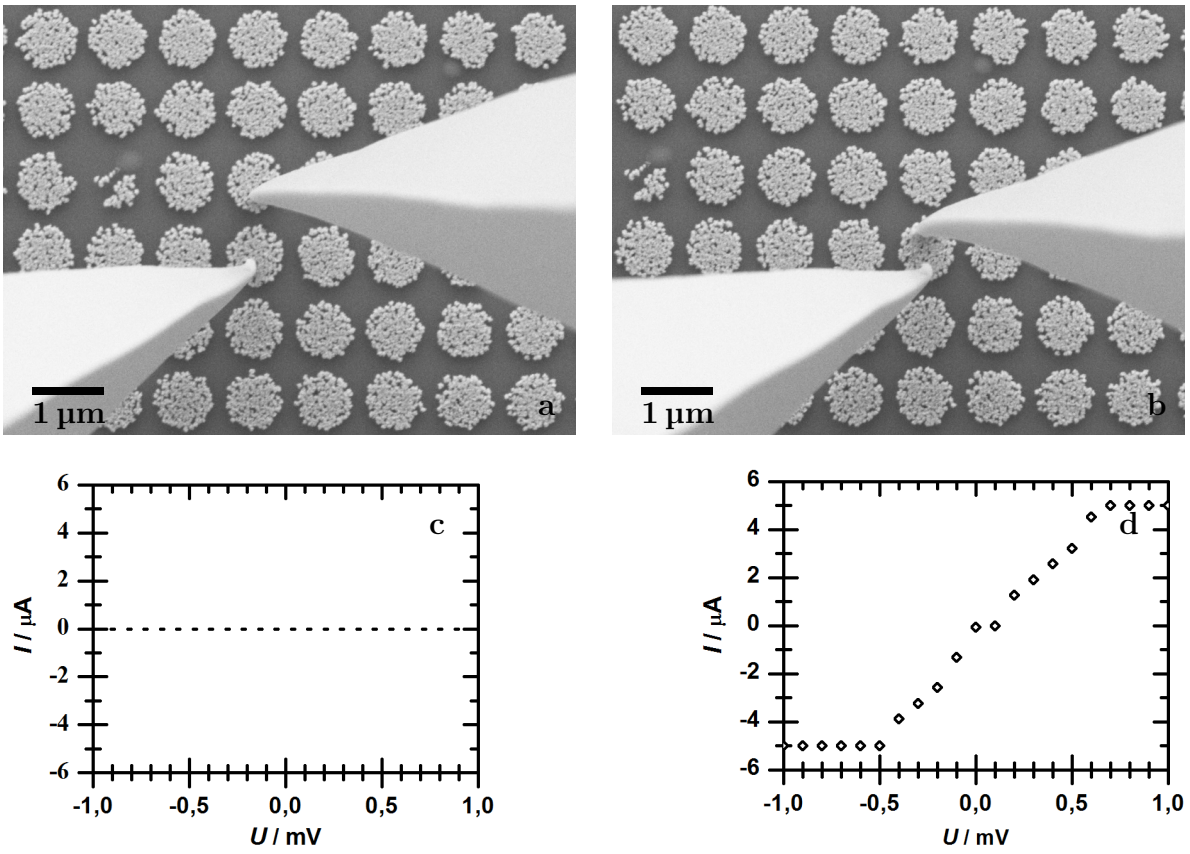


Abbildung 3.32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Spitzenpositionierung auf entwickelten Goldstrukturen und $I(U)$-Kennlinien der jeweiligen Messungen. Gemessen wurde auf zwei benachbarten (a, c) und auf individuellen Strukturen (b, d).

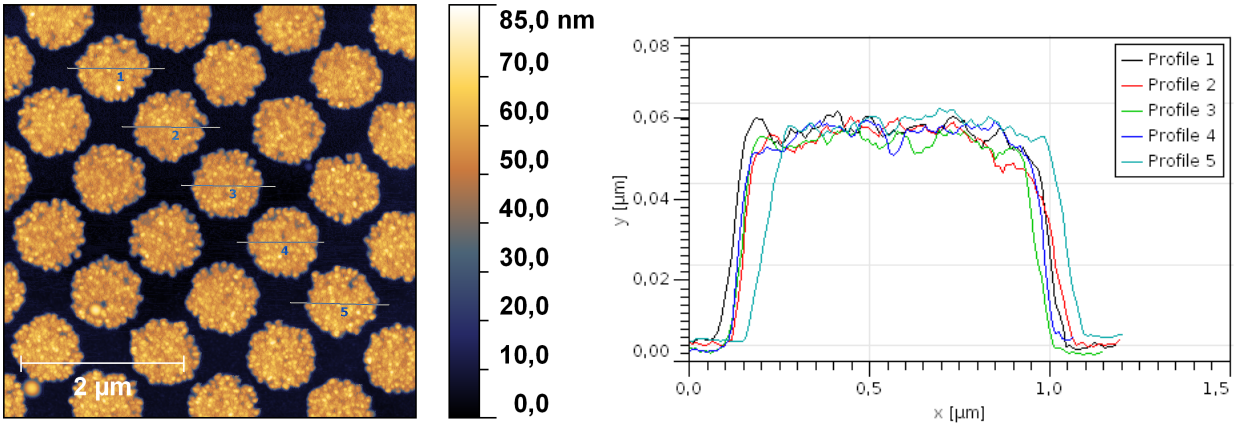


Abbildung 3.33: Bestimmung der Strukturhöhe h_{Struktur} per AFM-Messung.

Die Messungen auf einzelnen Strukturen weisen eine abweichende $I(U)$-Charakteristik auf. Die in Abbildung 3.32d gezeigte $I(U)$-Kennlinie der in Abbildung 3.32b gezeigten Struktur lässt sich in drei Bereiche einteilen. Für angelegte Spannungen U zwischen etwa $-500\,\mu\text{V}$ und $500\,\mu\text{V}$ zeigt sie einen nahezu linearen Verlauf, der dem OHMSCHEN Gesetz folgt. Aus der Steigung der Kennlinie in diesem Bereich lässt sich ein Strukturwiderstand von $R = 120\,\Omega$ bestimmen. Für höhere beziehungsweise niedrigere Spannungen wird der Strom durch die bei der Messung angelegte Strombegrenzung limitiert. Die gezeigte Auswertung wurde am Beispiel der Struktur mit dem niedrigsten Widerstand durchgeführt. Die Messung 19 verschiedener Strukturen ergab im Mittel einen leicht höheren Strukturwiderstand von $\bar{R} = 170\,\Omega \pm 40\,\Omega$. Die geringe Nichtlinearität der der in Abbildung 3.32d gezeigten $I(U)$-Kennlinie deutet auf leichte Abweichungen der untersuchten Struktur von einem absolut metallischen Verhalten hin. Diese Abweichung kann durch Korngrenzen erzeugt werden, die zum einem bei den sukzessiven Metallabscheidungen als auch beim Zusammenwachsen verschiedener Nukleationskeime entstehen.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der erzeugten Strukturen mit tabellierten Werten zu erreichen, wurde aus dem ermittelten Strukturwiderstand R der spezifische Widerstand des Materials ϱ berechnet. Dieser ergibt sich generell aus dem Widerstand R, der Länge l und dem Querschnitt A des Leiters gemäß Gleichung 3.2.

$$\varrho = \frac{R \cdot A}{l} \tag{3.2}$$

Im vorliegenden Messaufbau entspricht die Länge l dem Abstand der beiden Messspitzen L_{Spitzen}. Der Leiterquerschnitt A wird als Produkt der durchschnittlichen Strukturhöhe

$\bar{h}_{\text{Struktur}}$ und dem kleineren der beiden Spitzendurchmesser d_{Spitze} genähert (vgl. Gleichung 3.3).

$$\varrho = \frac{R \cdot d_{\text{Spitze}} \cdot \bar{h}_{\text{Struktur}}}{L_{\text{Spitzen}}} \tag{3.3}$$

Die durchschnittliche Strukturhöhe wurde per Rasterkraftmikroskopie zu $\bar{h}_{\text{Struktur}} = 52.8\,\text{nm} \pm 0.2\,\text{nm}$ bestimmt (s. Abbildung 3.33). Aus den einzelnen ermittelten Strukturwiderständen ergibt sich so ein spezifischer Widerstand ϱ zwischen $4 \times 10^{-7}\,\Omega\,\text{m}$ und $3 \times 10^{-6}\,\Omega\,\text{m}$, der mit Werten granularer Goldstrukturen vergleichbar ist.[145,146] Der gezeigte mehrstufige Prozess ist somit geeignet, um nanoskalige Strukturen mit guter elektrischer Leitfähigkeit zu produzieren.

3.6.3 Strukturleitfähigkeit als Funktion der Goldabscheidung

Zur Bestimmung des Einflusses der Entwicklungszeit auf die elektrische Leitfähigkeit der gebildeten Struktur wurden die im vorherigen Abschnitt gezeigten *in situ*-DC-Messungen wiederholt und nach jedem einzelnen Entwicklungsschritt durchgeführt (vgl. Abbildungen 3.29a bis 3.29f). Die aus diesen Messungen ermittelten Strukturwiderstände R sind abhängig von der Entwicklungszeit t graphisch in Abbildung 3.34 aufgetragen. Das gezeigte Diagramm lässt sich zur Interpretation in drei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich von 0 s bis 90 s zeigt der anfängliche Strukturwiderstand im TΩ-Bereich quasi keine Veränderung durch die Goldabscheidung. Wie in REM-Detailaufnahmen gezeigt gibt es in diesem Entwicklungsstadium keine elektrischen Perkolationspfade zwischen den abgesetzten Messspitzen (s. Abbildungen 3.29a bis 3.29c auf S. 76).

Für den zweiten Bereich zwischen 120 s und 150 s zeigt sich eine breite Streuung des Strukturwiderstands um mehrere Größenordnungen. Die Streuung der Widerstände deutet auf eine Strukturinhomogenität hin, sodass die Positionierung der Messspitzen einen großen Einfluss auf das Messergebnis hat. So lassen sich die in Abbildung 3.35a gezeigten Strukturen jeweils in nicht mit einander verbundene Unterstrukturen einteilen (vgl. Abbildung 3.35b). Der Widerstand ergibt sich somit aus der Spitzenposition, da beide Spitzen entweder auf gleichen oder verschiedenen Unterstrukturen abgesetzt werden können. Generell zeigen diese Messungen, dass die erhöhte Goldabscheidung zu einzelnen Leitungspfaden mit Widerständen im MΩ-Bereich führt. Diese Widerstände sind zu hoch für metallische Leitfähigkeit, sodass die gemessenen DC-Leitfähigkeiten in diesen Fällen

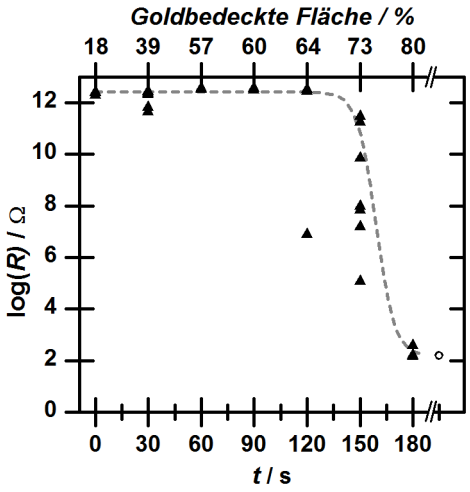


Abbildung 3.34: Graphische Auftragung des Strukturwiderstands R in Abhängigkeit der Entwicklungszeit t (Dreiecke). Zusätzlich wurden der Widerstand des Messaufbaus aus Messspitzen, -kabel und -gerät (Kreis) sowie eine optische Hilfslinie als Trend in das Diagramm eingezeichnet.

eine andere Ursache haben müssen. Am wahrscheinlichsten sind für die gezeigten Messungen bei Raumtemperatur eine Hopping-Leitung, die häufig bei granularen Strukturen beobachtet wird.[147] Diese hat zur Folge, dass die metallischen und elektrisch leitenden AuNP beziehungsweise Goldstrukturen ohne direkten Kontakt eine DC-Leitfähigkeit ermöglichen. Die vorhandenen Energiebarrieren (mit der Aktivierungsenergie E_A) durch Korngrenzen oder kleine Lücken die von den beweglichen Elektronen überwunden werden müssen, haben eine temperaturabhängige Leitfähigkeit zur Folge (s. Gleichung 3.4). Zur genaueren Bestimmung der Hopping-Leitung wären temperatur- und frequenzabhängige AC-Messungen der Strukturen notwendig, die sich mit dem verwendeten Aufbau nicht realisieren ließen.

$$\sigma_\mathrm{DC} \propto \mathrm{e}^{\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T}\right)} \tag{3.4}$$

Der dritte Bereich bei Entwicklungszeiten von 180 s weist Widerstände in der Größenordung von 100 Ω auf, die sich im Bereich des Widerstands des Messaufbaus befinden. Dieser wird durch die Messspitzen, -kabel und das -gerät verursacht. Wie in Unterabschnitt 3.6.2 erläutert sind die Widerstandswerte der dargestellten Goldstrukturen mit denen granularer Goldstrukturen vergleichbar. Die Ergebnisse zeigen, dass die hier angewendeten Verfahren eine zuverlässige Methode zum Aufbau von elektrisch leitenden Strukturen darstellen.

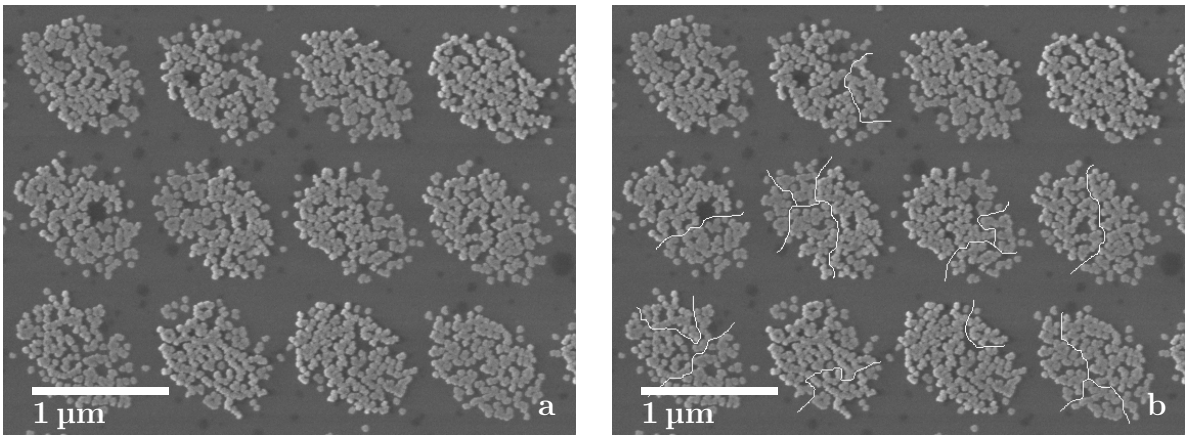


Abbildung 3.35: REM-Aufnahme eines entwickelten AuNP-Musters nach einer Entwicklungszeit von 120 s (a) und Abgrenzung einzelner Unterstrukturen ohne elektrischen Kontakt (b).

3.7 Einzelpartikelimmobilisierung

Auf Grund ihrer Oberflächenbeschaffenheit unterscheiden sich AuNP verschiedener Größe in der Reaktionsgeschwindigkeit des Ligandaustauschs.[114,115] Da die kovalente Immobilisierung von AuNP an thiolterminierten Monolagen einem Austausch der Liganden entspricht, müssten sich AuNP unterschiedlicher Größe auch in ihren Immobilisierungseigenschaften unterscheiden. Daher wurden zusätzlich zu den Immobilisierungsexperimenten mit 16 nm AuNP auch Lösungen von 6 nm AuNP zur Inkubation strukturierter CSPETCS-Schichten verwendet. Zwar lassen sich Nanopartikel (NP) dieser Größe unter idealen Bedingungen per REM abbilden, jedoch zeigten Abbildungsversuche der 6 nm AuNP auf den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substraten nur bedingt zufriedenstellende Ergebnisse. Daher wurde REM nur zweitrangig zur Analyse der dargestellten AuNP-Muster verwendet. Stattdessen wurden Messungen per AFM mit Spitzen großer Formfaktoren („super sharp tips“) durchgeführt.

Zunächst wurden Referenzmessungen an unfunktionalisierten und silanisierten Si/SiO_2-Substraten durchgeführt. Die Abbildungen 3.36a und 3.36b zeigen AFM-Messungen an unfunktionalisierten Substraten. Die Oberfläche zeigt eine sehr geringe Oberflächenrauheit mit $R_{\mathrm{RMS}} = 0.2\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$. Abbildung 3.37a zeigt eine Höhenmessung der eingesetzten Substrate nach Silanisierung und Belichtung per ESL. Eine Messung zwischen den belichteten Strukturen ergab für die Oberflächenrauheit nach der Silanisierung einen Wert von $R_{\mathrm{RMS}} = 0.2\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$, sodass die Oberflächenrauheit durch die Silanisierung mit CSPETCS nicht zunimmt. Die belichteten Muster sind im Höhenbild nur

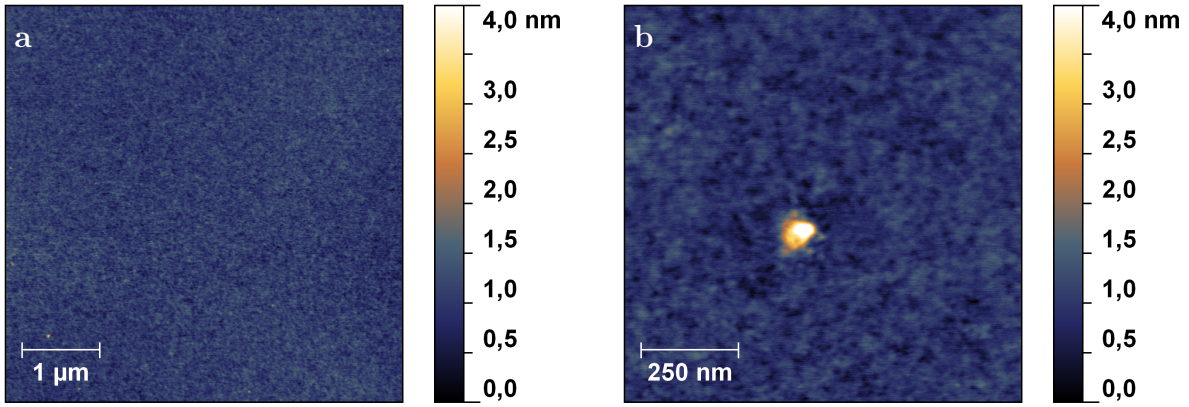


Abbildung 3.36: AFM-Höhenmessungen unfunktionalisierter Si/SiO_2-Substrate mit einer Messbereichsgröße von 5 µm × 5 µm (a) und 1 µm × 1 µm (b).

schwach zu erkennen und zeigen eine geringe Höhenveränderung gegenüber den unbelichteten Bereichen. Auch durch die Elektronenbestrahlung nimmt die Oberflächenrauheit mit $R_{\mathrm{RMS}} = 0.2\,\mathrm{nm} \pm 0.1\,\mathrm{nm}$ nicht zu (s. Abbildung 3.37c). Die Phasenmessung zeigt hingegen einen deutlichen Unterschied zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen. Dieser Kontrast weist auf unterschiedlich starke attraktive beziehungsweise repulsive Wechselwirkungen zwischen der Messspitze und der Oberflächenterminierung hin (s. Abbildungen 3.37b und 3.37d). Dies belegt, dass durch Belichtung der CSPETCS-Schicht mit Elektronen hauptsächlich eine chemische Umwandlung induziert wird, die durch Modifikation der Endgruppen die Oberflächeneigenschaften verändert.

3.7.1 Immobilisierung von 6 nm AuNP auf strukturierten CSPETCS-Schichten

Zur Immobilisierung von AuNP mit einem Durchmesser $d < 10\,\mathrm{nm}$ wurden strukturierte CSPETCS-Schichten verwendet, die mit einer Basisdosis von $D = 10\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ und dem in Abbildung B.3 gezeigten Muster belichtet wurden. Die Inkubationsdauer betrug wie bei den größeren AuNP eine Stunde. Die Abbildungen 3.38a bis 3.38d zeigen AFM-Messungen nach der Inkubation. Die Messungen zeigen eine Belegung der Oberfläche mit kleineren Strukturen, deren Höhe mit dem Durchmesser der eingesetzten AuNP übereinstimmt.

Abbildungen 3.39a und 3.39b zeigen eine AFM-Messung und ein REM-Aufnahme der gleichen Struktur. Die in der AFM-Messung detektierten Strukturen entsprechen denen,

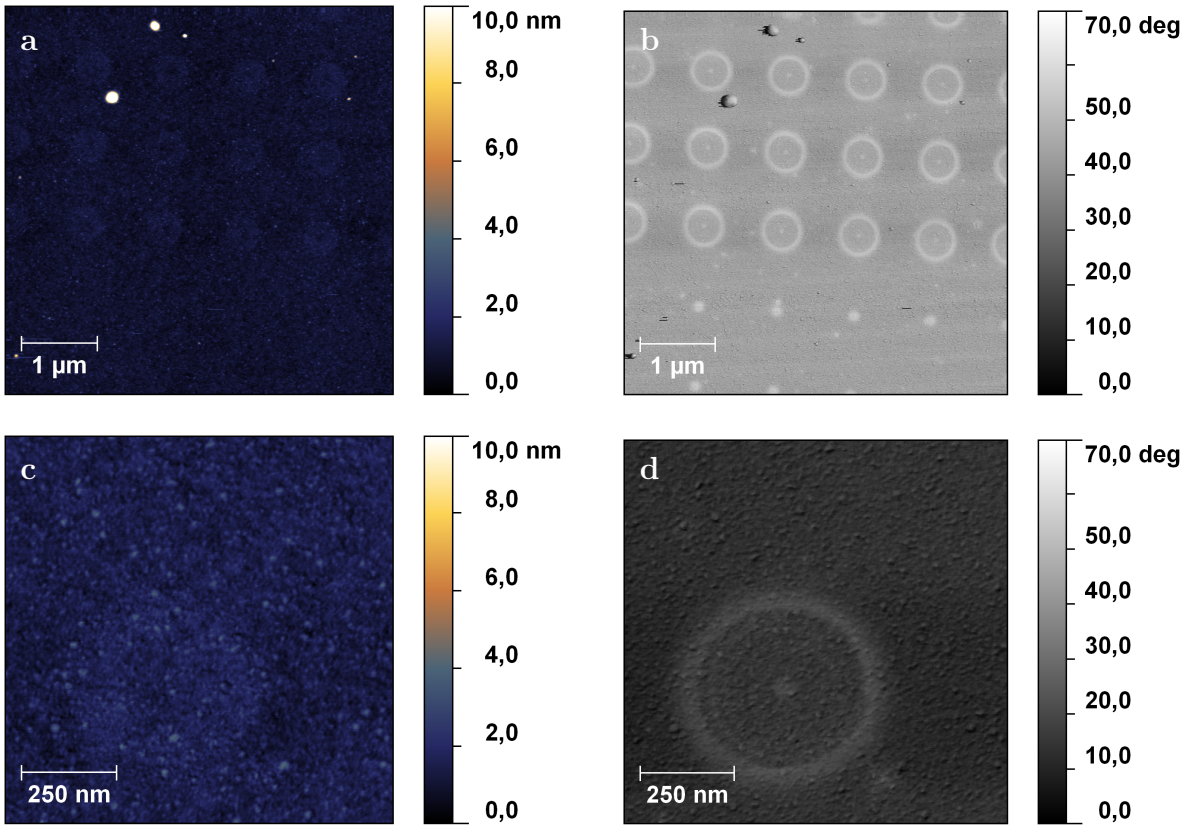


Abbildung 3.37: AFM-Messungen mit einer Messbereichsgröße von 5 µm × 5 µm (a, b) und 1 µm × 1 µm (c, d) an mit CSPETCS silanisierten Substraten nach Strukturierung per ESL. Die Höhen- (a, c) und Phasenmessungen (b, d) zeigen unterschiedlich stark ausgeprägte Veränderungen durch die Bestrahlung mit Elektronen.

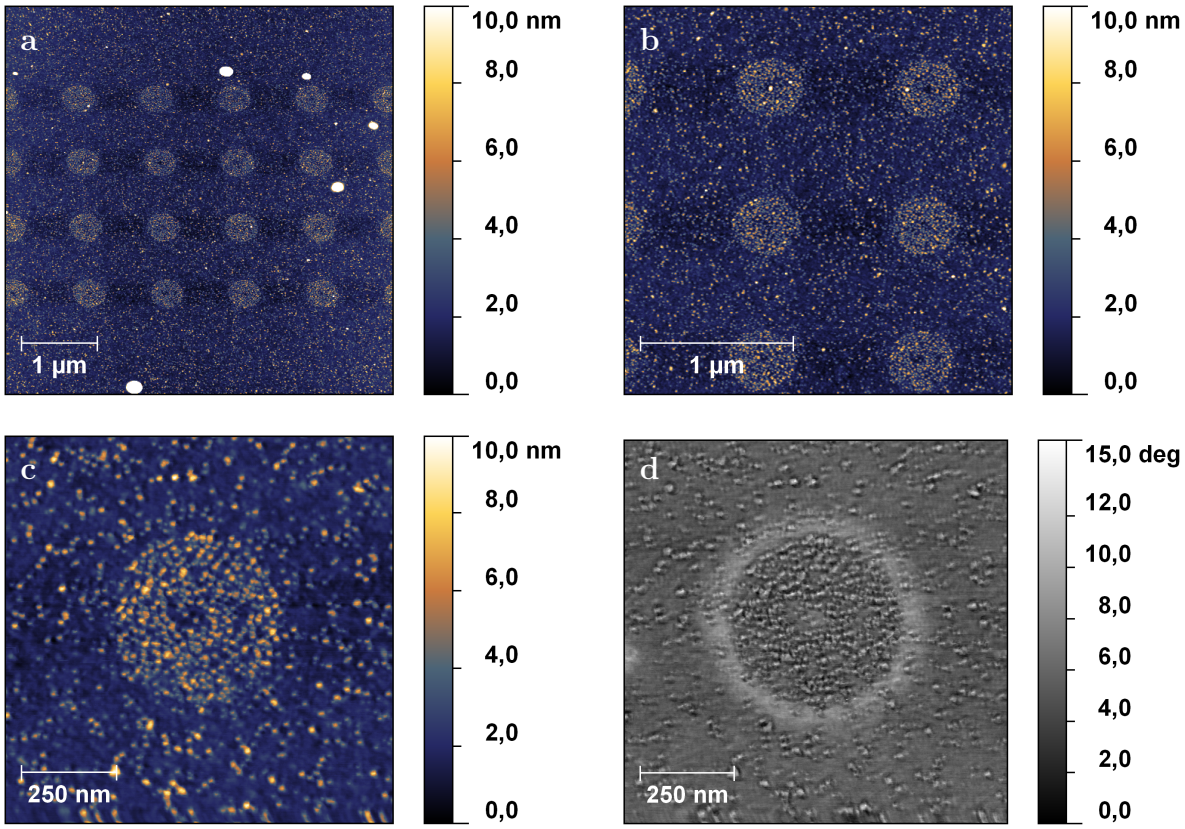


Abbildung 3.38: AFM-Messungen mit einer Messbereichsgröße von 5 µm × 5 µm (a), 2.5 µm × 2.5 µm (b) und 1 µm × 1 µm (c, d) eines mit CSPETCS silanisierten Substrats nach Strukturierung per ESL und Inkubation mit einer Lösung von 6 nm AuNP. Höhen- (c) und Phasenmessung (d) der gleichen Stelle.

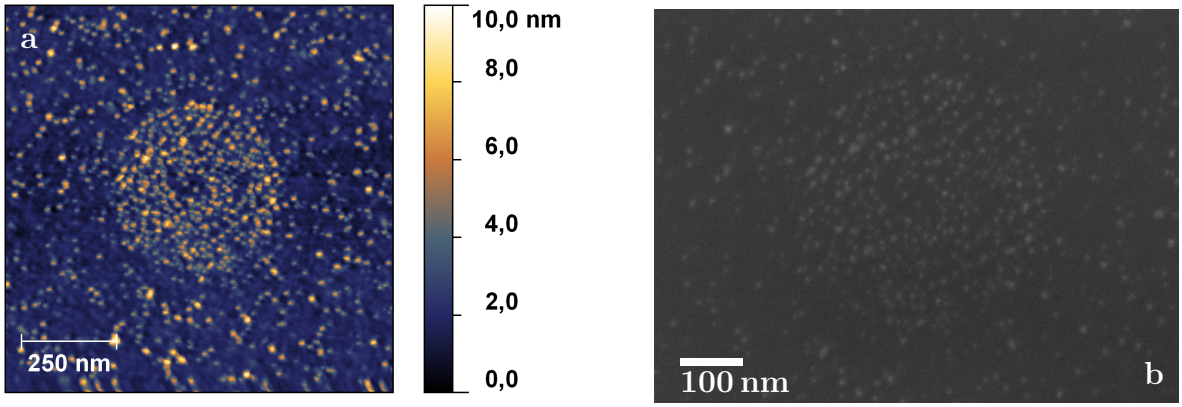


Abbildung 3.39: Vergleich zwischen AFM-Messung (a) und REM-Aufnahme (b) der gleichen Stelle einer strukturierten und AuNP-dekorierten CSPETCS-Schicht.

die im REM-Bild zu sehen sind. Der Kontrast des REM-Bildes deutet auf einen Materialunterschied zwischen Oberfläche und Strukturen hin. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die in beiden Abbildungen detektierten Objekte durch die eingesetzten AuNP verursacht werden. Die Belegungsdichte der belichteten Strukturen mit AuNP beträgt $\rho_{\mathrm{AuNP}} \approx 2120\,\mathrm{NP\,\mu m^{-2}}$. Im Fall der unbelichteten Stellen lässt sich ein geringerer Wert von $\rho_{\mathrm{AuNP}} \approx 670\,\mathrm{NP\,\mu m^{-2}}$ bestimmen, sodass sich ein Verhältnis von 3 : 1 ergibt. Im Vergleich zu den Immobilisierungsexperimenten mit 16 nm AuNP ist dies eine Abnahme der Selektivität. Da zur Immobilisierung die gleichen Bedingungen wie Dauer und pH-Wert sowie gleicher Liganden verwendet wurden, kann diese Selektivitätsabnahme durch die geringere Größe der Partikel verursacht sein. Dies deutet darauf hin, dass sich kleinere AuNP besser auf Oberflächen abscheiden als größere.

Um die vorhandene bevorzugte Immobilisierung in den belichteten Bereichen zu verstärken, wurde versucht, die Selektivität durch Verkürzung der Inkubationszeit zu erhöhen. Die Abbildungen 3.40a bis 3.40d zeigen AFM-Messungen dieser Versuche. Auch diese Höhenmessungen zeigen abgeschiedene Objekte, deren Höhe dem Durchmesser der verwendeten AuNP entspricht. Es ergeben sich für die belichteten und unbelichteten Stellen der Oberfläche AuNP-Belegungsdichten von $\rho_{\mathrm{AuNP}} > 480\,\mathrm{NP\,\mu m^{-2}}$ beziehungsweise $\approx 30\,\mathrm{NP\,\mu m^{-2}}$. Durch die Verkürzung der Inkubationszeit konnte das Belegungsdichtenverhältnis somit auf über 16 : 1 gesteigert werden.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich auch AuNP mit einem Durchmesser von $d < 10\,\mathrm{nm}$ gezielt auf elektronenstrahllithographisch strukturierten CSPETCS-Schichten abscheiden lassen. Auf Grund der geringeren Größe musste das Inkubatinsprotokoll ver-

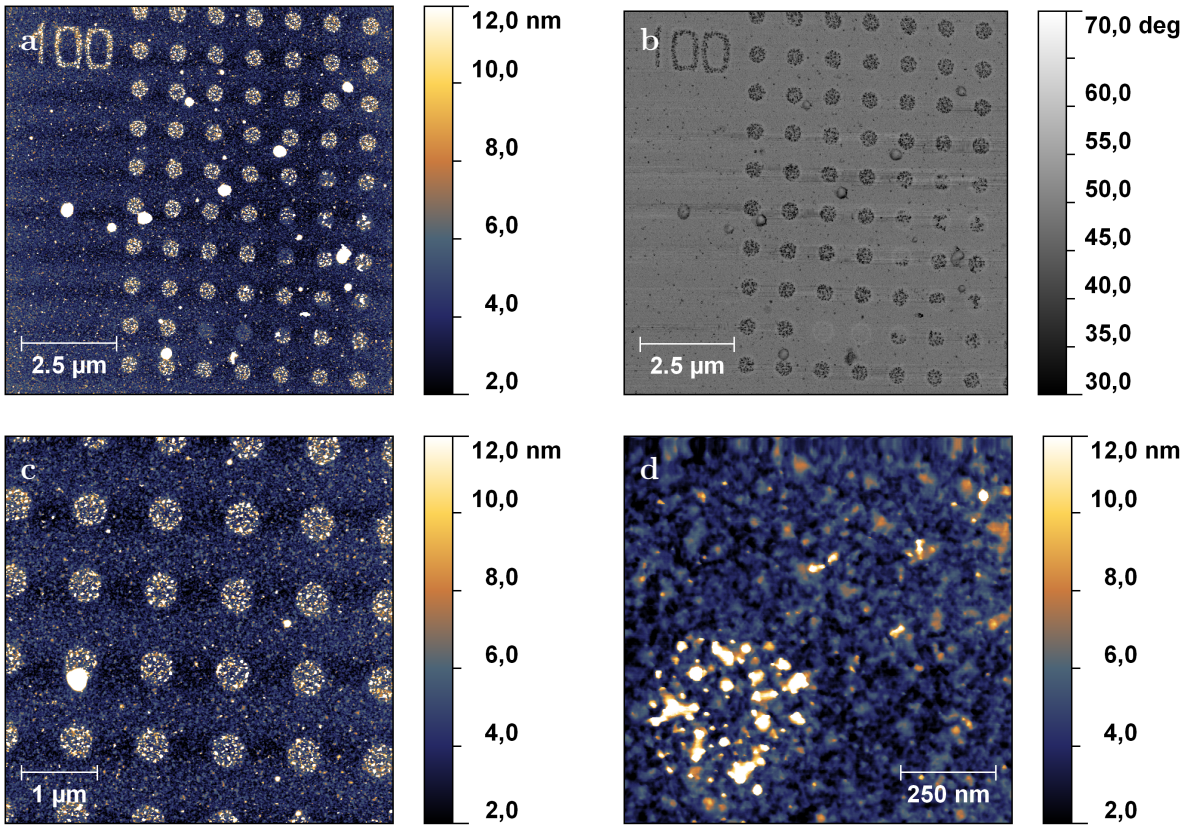


Abbildung 3.40: Höhen- (a, c, d) und Phasenmessungen (b) per AFM einer ESL-strukturierten CSPETCS-Schicht nach Inkubation mit einer Lösung von AuNP mit $d \approx 6\,\text{nm}$ für 45 min. Größe der Messbereiche entspricht $10\,\mu\text{m} \times 10\,\mu\text{m}$ (a, b), $5\,\mu\text{m} \times 5\,\mu\text{m}$ (c) beziehungsweise $1\,\mu\text{m} \times 1\,\mu\text{m}$ (d).

ändert werden, um bei der erhöhten Immobilisierungsrate kleinerer AuNP eine hohe Selektivität der Anbindung zu erreichen.

3.7.2 Analyse entstandener Überstrukturen

Zur Belichtung der einzelnen Kreise des Musters wird der Strahl nicht kontinuierlich über die Oberfläche geführt. Stattdessen wird die zu schreibende Struktur in Einzelpunkte oder „Elementar"-Flecke zerlegt.[21] Dieser Vorgang wird auch Rasterung genannt. Die so ermittelten Einzelpunkte werden nach einander belichtet, indem der Elektronenstrahl für eine gewisse Verweilzeit t_{dwell} auf jedem Einzelpunkt gehalten wird. Die eingestellte Flächendosis ergibt sich so als Summe der resultierenden Einzelpunktdosen. Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Messungen an strukturierten und AuNP-dekorierten CSPETCS-Schichten zeigen größtenteils eine Überstruktur der dekorierten Muster (vgl. Abbildungen 3.39a und 3.39b). Diese weist große Ähnlichkeit mit der Rasterweise auf, die der genutzte Mustergenerator verwendet, um die gewünschten Strukturen aufzubauen (s. Abbildung 3.41).

Als Grundlage des Rasteraufbaus dient dazu der Belichtungspunktabstand L_{Strahl}. Zur Belichtung wird ein zu schreibender Kreis in konzentrische Ringe unterschiedlichen Durchmessers aufgeteilt, wobei der Abstand zweier Ringe zueinander L_{Strahl} entspricht. Auf dem Umfang der jeweiligen Kreisbahnen werden dann die einzelnen Belichtungspunkte wiederum mit dem Abstand L_{Strahl} zueinander verteilt. In den gezeigten Ergebnissen wurde mit einem Belichtungspunktabstand von $L_{\mathrm{Strahl}} = 31\,\mathrm{nm}$ gearbeitet, sodass für einen Kreis mit einem Durchmesser von $d = 400\,\mathrm{nm}$ das in Abbildung 3.41 gezeigte Rastermuster möglich ist. Abweichungen von diesem Beispielmuster sind durch Rotation der konzentrischen Ringbahnen zueinander möglich.

Die Abbildungen 3.42a und 3.42b zeigen repräsentative AFM-Höhenmessungen von AuNP-Mustern mit sichtbaren Überstrukturen. In diese Messungen wurden Höhenprofile durch die abgebildeten Kreisstrukturen eingezeichnet. Ein repräsentatives Höhenprofil ist in Abbildung 3.42c gezeigt ist (Höhenprofil 3 aus Abbildung 3.42a). Die im Höhenprofil abgebildeten Signalspitzen werden durch ganz oder teilweise geschnittene AuNP verursacht, sodass der Abstand der Signalspitzen den Partikelabstand L wiedergibt. Abbildung 3.42d zeigt ein Histogramm der gemessenen Abstände L aller benachbarten Signalspitzen in den einzelnen Höhenprofilen. Der Mittelwert aller Messungen beträgt $L = 30\,\mathrm{nm} \pm 8\,\mathrm{nm}$. Damit entspricht der Mittelwert in guter Näherung dem eingestell-

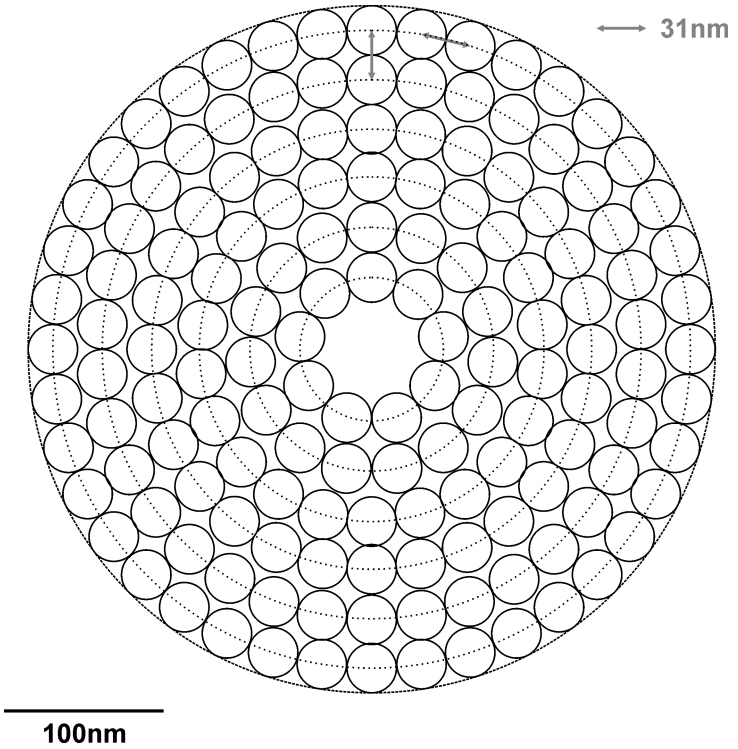


Abbildung 3.41: Skizze einer aus der angewendeten Punktbelichtung möglichen Rasterung eines Kreises mit einem Durchmesser von $d = 400\,\mathrm{nm}$, bei einem Belichtungspunktabstand von $L_{\mathrm{Strahl}} = 31\,\mathrm{nm}$. Sowohl Abstand der konzentrischen Ringe als auch Belichtungspunktabstand auf jedem Kreisumfang entsprechen L_{Strahl}.

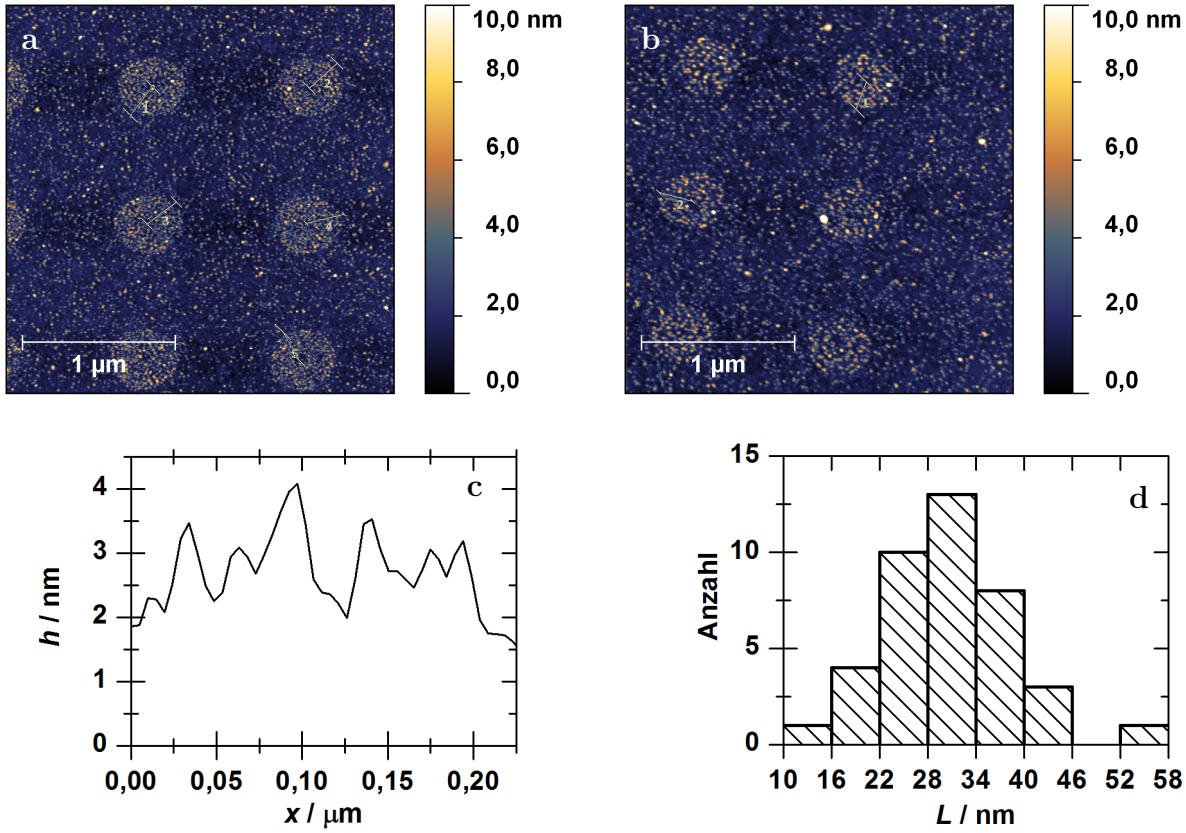


Abbildung 3.42: AFM-Höhenmessungen mit gemessenen Höhenprofilen (a, b) sowie resultierendes Höhenprofil a3 als repräsentatives Beispiel (c) und Histogramm aller gemessen Signalspitzen aller Höhenprofile (d).

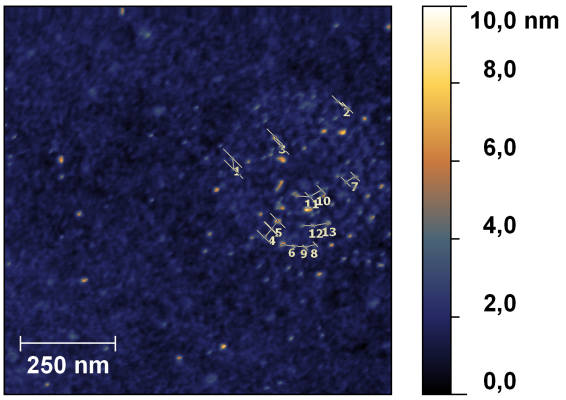


Abbildung 3.43: AFM-Höhenmessung einer strukturierten und mit AuNP-dekorierten CSPETCS-Schicht geringer Partikeldichte zur Auswertung des Einzelpartikelabstands L.

Tabelle 3.12: Ermittelte Einzelpartikelabstände L der in Abbildung 3.43 gezeigten AFM-Messung.

Strecke	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
L/nm	29	32	31	30	28	30	29	28	31	36	33	26	42

ten Belichtungspunktabstand $\bar{L}_{\text{Strahl}}$, mit dem die konzentrischen Rasterringe aufgebaut werden.

Für eine genauere Untersuchung der gefundenen Überstruktur wurden die Partikelabstände auf einer Probe mit geringerer Belegungsdichte vermessen (s. Abbildung 3.43). Die ermittelten Partikelabstände L sind in Tabelle 3.12 notiert. Im Mittel ergibt sich ein Partikelabstand von $\bar{L} = 31\,\text{nm} \pm 4\,\text{nm}$, der dem Belichtungspunktabstand L_{Strahl} entspricht.

Die gefundene Überstruktur deutet auf eine inhomogene Verteilung der Thiolgruppen innerhalb der belichteten Monolage hin, die sich bei der Verwendung großer AuNP nicht gezeigt hat. Der zur Belichtung verwendete Elektronenstrahl wird in der Literatur auf Grund seiner Intensitätsverteilung auch als Gauss'scher Strahl bezeichnet.[21] Auf Grund dieser Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Rasterpunkte ist eine inhomogene Verteilung der erzeugten Thiolgruppen denkbar. In diesem Fall wäre die Thiolkonzentration in der Mitte des Rasterpunkts höher als zwischen zwei Rasterpunkten. Bedingt durch die höhere Thiolkonzentration könnten die immobilisierten AuNP dazu neigen, sich bevorzugt in der Mitte der Rasterpunkte abzuscheiden, da hier die meisten Au−S-Bindungen ausgebildet werden können. Eine signifikant feinere Rasterung war unter den gegebenen Bedingungen nicht realisierbar, da die dafür notwendigen kürzeren Verweilzeiten ($t < 500\,\text{ns}$) mit dem verwendeten Mustergenerator nicht möglich waren.

Tabelle 3.13: Gemittelte horizontale $\bar{L}_{\leftrightarrow}$ und vertikale Abstände $\bar{L}_{\updownarrow}$ der einzelnen AuNP in den Abbildungen 3.45a und 3.45b zueinander.

Abbildung	$\bar{L}_{\leftrightarrow}$/nm	$\bar{L}_{\updownarrow}$/nm
3.45a	101 ± 7	101 ± 5
3.45b	102 ± 9	105 ± 5

Die Immobilisierung von AuNP mit einem Durchmesser von $d < 10\,\text{nm}$ hat gezeigt, dass das verwendete Substratsystem mit Hilfe von ESL prinzipiell so fein strukturiert werden kann, dass einzelne AuNP gezielt abgeschieden werden können.

3.7.3 Gezielte Einzelpartikelimmobilsierung

Zur gezielten Immobilisierung von einzelnen AuNP wurde das in Abbildung 3.44 gezeigte Muster erstellt und auf eine CSPETCS-SAM belichtet. Es besteht aus einzelnen ungerasterten Belichtungspunkten, die daher nicht auf Basis des Rasterabstands strukturiert werden. Zur Kompensation der Probleme bei der Belichtung von Strukturen mit geringem Durchmesser $d < 200\,\text{nm}$ durch „proximity“-Effekte (s. Unterabschnitt 3.5.2) wurde der horizontale und vertikale Abstand zwischen den Einzelpunkten auf $L = 100\,\text{nm}$ verringert. Die verwendete Einzelpunktdosis wurde durch Division der üblichen Flächendosis großer Strukturen durch die Anzahl der Rasterpunkt errechnet.

Die Abbildungen 3.45a und 3.45b zeigen AFM-Messungen der mit 6 nm AuNP inkubierten Monolage (Inkubationszeit 50 min). Die Höhe der in den Messungen detektierten Objekte entspricht dem Durchmesser der verwendeten AuNP. Des Weiteren sind die immobilisierten AuNP unterhalb der zur Orientierung geschriebenen Kreisstrukturen in einem regelmäßigen Abstand angeordnet. Die mittleren horizontalen $\bar{L}_{\leftrightarrow}$ und vertikalen Abstände $\bar{L}_{\updownarrow}$ der AuNP zueinander sind in Tabelle 3.13 gezeigt. Diese Werte weisen nur eine geringe Abweichungen vom Sollabstand von $L = 100\,\text{nm}$ auf.

Zur besseren Analyse des Partikelmusters wurde ein kleinerer Ausschnitt des Musters vermessen (s. Abbildungen 3.46a und 3.46b). Sowohl Höhen- als auch Phasenmessung zeigen, dass die AuNP in einem regelmäßigen Muster immobilisiert sind. An den einzelnen Belichtungspunkten finden sich jedoch neben Einzelpartikeln auch Ansammlungen von zwei, drei oder mehreren Partikeln. Darüber hinaus gibt es einige unbelegte Stellen. Eine statistische Auswertung der Partikelanzahl pro Belichtungspunkt ist in Abbildung 3.47 aufgeführt. Das Histogramm zeigt das knapp 70 % aller Belichtungspunkte mit einem beziehungsweise zwei Partikeln belegt sind.



Abbildung 3.44: Lithographiemuster aus einzelnen Belichtungspunkten zur Erzeugung einer Partikelmatrix.

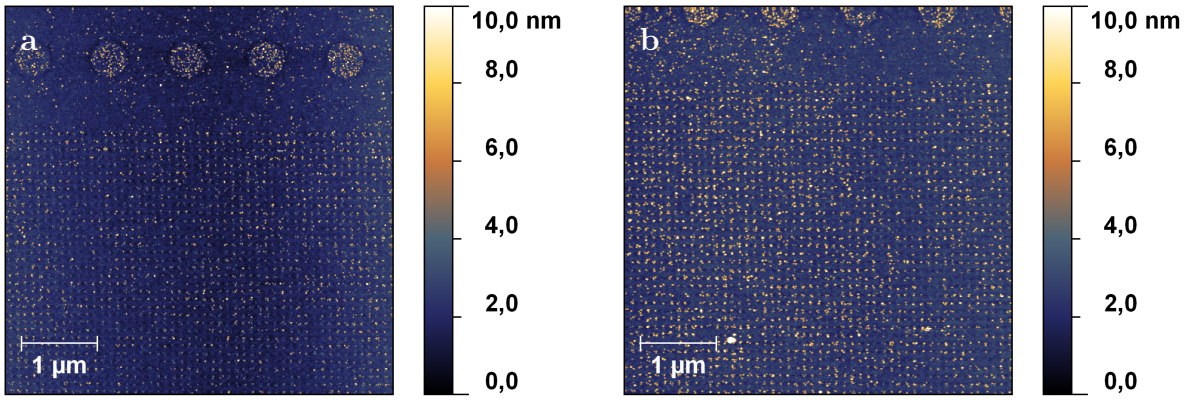


Abbildung 3.45: AFM-Höhenmessungen an verschiedenen Stellen des erzeugten Einzelpartikelmusters mit einem Messbereich von 5 µm × 5 µm.

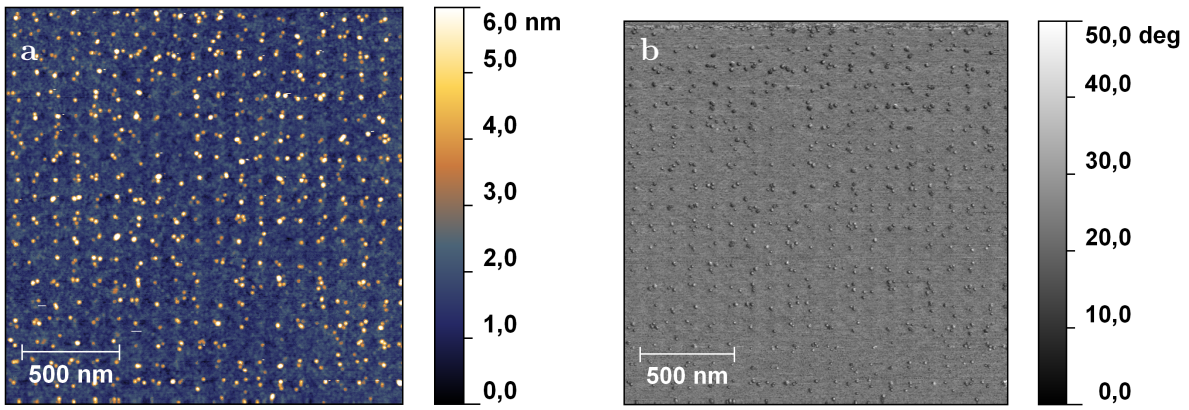


Abbildung 3.46: Höhen- (a) und Phasenmessung der erzeugten Partikelmatrix mit einer Messgröße von 2 µm × 2 µm per AFM.

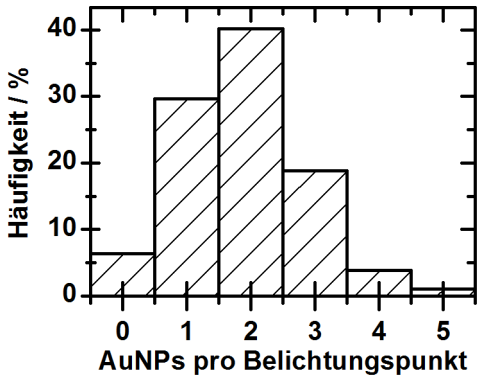


Abbildung 3.47: Statistische Verteilung der Partikelanzahl pro Belichtungspunkt für die in Abbildung 3.46 gezeigte AFM-Messung.

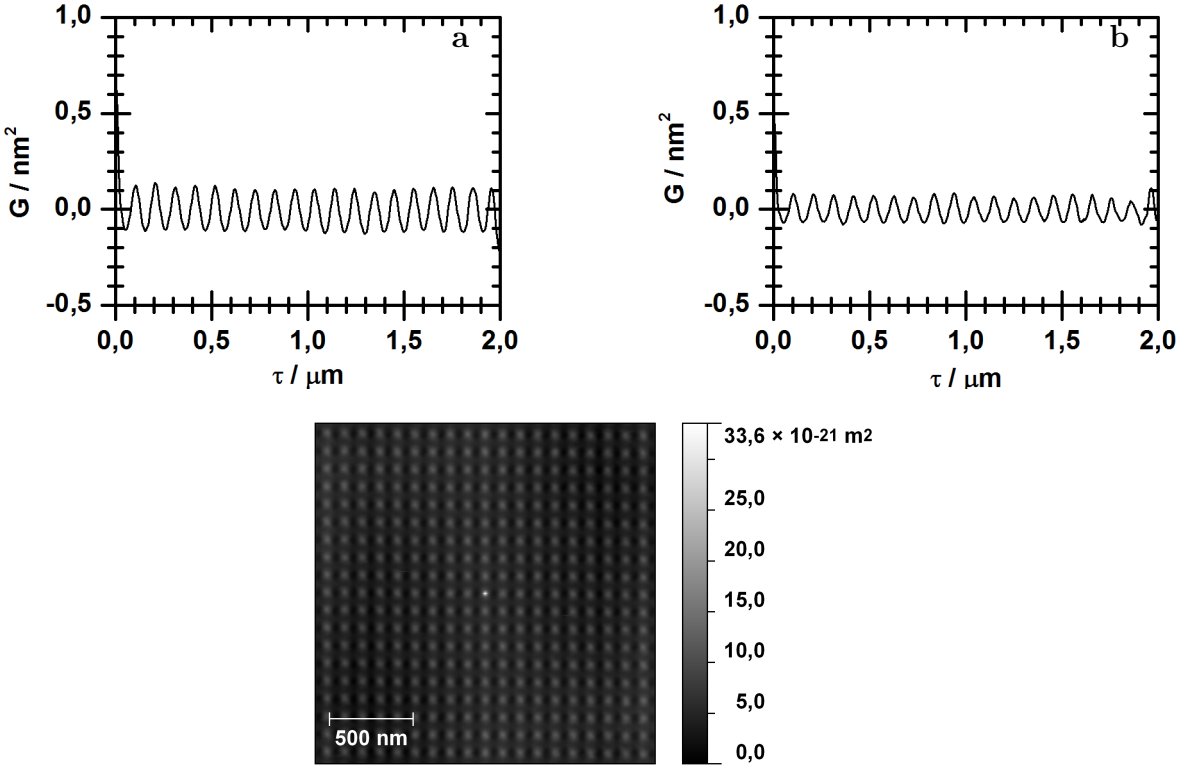


Abbildung 3.48: 1-dimensionale Autokorrelation in horizontaler (a) und vertikaler Richtung (b) sowie 2D-Autokorrelation (c) zur Bestimmung der Periodizität.

Die Periodizität des Musters wurde mit Hilfe 1- dimensionaler Autokorrelation bestimmt (s. Abbildungen 3.48a und 3.48b). Aus den gezeigten Graphen ergibt sich ein horizontaler und vertikaler Abstand von $\bar{L}_{\leftrightarrow} = 103\,\mathrm{nm} \pm 3\,\mathrm{nm}$ beziehungsweise $\bar{L}_{\updownarrow} = 103\,\mathrm{nm} \pm 2\,\mathrm{nm}$. Zur weiteren Visualisierung ist in Abbildung 3.48c das Ergebnis der 2D-Autokorrelation der Messung gezeigt.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse demonstrieren, dass die Möglichkeiten der ESL zur Strukturierung von Monolagen für die spontane Selbstanordnung von Nanopartikeln weit über die Erzeugung großflächiger Strukturen hinaus gehen. Durch die Erstellung geeigneter Muster ermöglicht dieser Ansatz die gezielte Immobilisierung von einzelnen Nanopartikeln auf Monolagen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte der definierte Aufbau von Goldnanopartikelmustern auf verschiedenen Substratoberflächen durch Kombination von „top down“- und „bottom up“-Methoden gezeigt werden. Ausgehend von organischen Monolagen auf oxidischen Oberflächen wurden durch Elektronenstrahllithographie Thiolmuster erzeugt, die zur gezielten Abscheidung von Goldnanopartikeln (AuNP) verschiedener Größe genutzt wurden.

Zunächst wurde die Funktionalisierung von SiO_2- und ITO-Oberflächen mit einem sulfonsäureterminierten Silan untersucht. Ausgehend von unterschiedlichen kommerziellen Silanlösungen wurden verschiedene Reaktionsprotokolle zur nasschemischen Darstellung der Schichten erstellt. Auf diese Weise wurden homogene, glatte Monolagen mit einer terminalen Sulfonsäuregruppe erzeugt.

Die silanisierten Substrate wurden mit Hilfe eines Mustergenerators mit Elektronen belichtet. Nach der Belichtung zeigte sich ein veränderter REM-Kontrast der bestrahlten Stellen, sodass eine lokale Umsetzung der Monolage im Elektronenstrahl angenommen wurde.[135,136] Durch spektroskopische Untersuchungen mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der Bindungsenergie des S2s-Orbitals konnte eine Reduktion der terminalen Sulfonsäuregruppe zu Thiolgruppen durch die Bestrahlung mit Elektronen belegt werden.[53–56] Darüber hinaus konnte durch die Umsetzung der Monolage bei der Belichtung mit Röntgenstrahlung gezeigt werden, dass die Reduktion nicht nur durch die eingestrahlten Primärelektronen, sondern vor allem durch die im Substrat ausgelösten Sekundärelektronen verursacht wird.[14,86,87]

Die strukturierten Monolagen konnten anschließend genutzt werden, um 16 nm AuNP aus Lösung auf den erzeugten Thiolmustern zu immobilisieren. Die Versuche zeigten eine nahezu ausschließliche Immobilisierung auf den belichteten Strukturen. Neben einzelnen Kreisen mit Durchmessern von $d \approx 100\,\mathrm{nm}$ konnten auf gleiche Weise unterschiedliche ring- und linienförmige Partikelmuster erzeugt werden. Durch die Ausbildung einer

Au−S-Bindung sind die immobilisierten Partikel unabhängig von den verwendeten Liganden zu Stabilisierung kovalent an die Oberfläche gebunden. Dies stellt einen signifikanten Vorteil gegenüber bisherigen Methoden dar, die zur Anbindung auf strukturierten Oberflächen elektrostatische Wechselwirkungen nutzen.[9,69]

Zusätzlich zur Dekoration von soliden Siliziumwafern konnte das entwickelte System auf 40 nm-dicke SiO_2-Membranen übertragen werden. Die auf diesen Membranen dargestellten AuNP-Muster konnten mit Rastertransmissionselektronenmikroskopie abgebildet werden. Darüber hinaus wurde die prinzipielle Übertragbarkeit der ESL-Strukturierung von CSPETCS auf biegsame ITO-beschichtete PET-Folien gezeigt.

Der Aufbau elektrisch leitfähiger Strukturen aus den immobilisierten AuNP-Mustern konnte durch stromlose Metallisierung mit Goldentwicklerlösung erfolgreich gezeigt werden. Durch stufenweise Entwicklung konnte die Entstehung granularer Goldstrukturen beobachtet werden. Die ermittelten spezifischen Widerstände entsprachen literaturtypischen Werten in der Größenordnung zwischen $4 \times 10^{-7}\,\Omega\,\mathrm{m}$ und $3 \times 10^{-6}\,\Omega\,\mathrm{m}$.

Durch Inkubation von strukturierten CSPETCS-Monolagen mit 6 nm AuNP konnten Muster aus kleineren AuNP erzeugt werden. Dabei wurde zusätzlich zur gerichteten Anordnung der Partikel auf den belichteten Mustern eine Überstruktur in der Anordnung der abgeschiedenen AuNP beobachtet. Diese konnte auf den Rasteraufbau des Musters durch den Mustergenerator zurückgeführt werden. Als Folge ist eine inhomogene Verteilung der Thiolgruppen innerhalb der belichteten Strukturen denkbar. Der höchste Umsatz würde in diesem Fall an den jeweiligen Zentren der Rasterpunkte vorliegen. Auf diese Weise konnte die prinzipielle Möglichkeit zur Einzelpartikelanordnung durch ESL auf CSPETCS-Monolagen gezeigt werden.

Für die Erzeugung eines großflächigen AuNP-Musters aus individuellen Einzelpartikeln wurde ein Muster aus getrennten Einzelbelichtungspunkten zur Strukturierung genutzt. Nach Inkubation mit 6 nm AuNP konnte so ein Muster aus größtenteils Einzelpartikeln oder Partikelpaaren mit hoher Periodizität und Abbildungsgenauigkeit erzeugt werden. Dadurch konnten die enormen Möglichkeiten zur Erzeugung von Einzelpartikelmustern durch spontane Selbstanordnung auf ESL-strukturierten Monolagen gezeigt werden. Darüber hinaus zeichnet sich dieser Ansatz durch die geringe Anzahl an Prozessschritten aus, die zur Erzeugung des Musters notwendig sind.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse und Methoden können zukünftig sowohl zur Erzeugung von nanoskaligen metallischen Strukturen als auch als Werkzeug zur Konstruktion anderer nanoskaliger funktionaler Strukturen genutzt werden. Zum

einen könnte die gezielte Abscheidung von AuNP auf verschiedenen Oxidoberflächen eine Möglichkeit bieten, die Ausbildung von Defekten in aufwachsenden Oxidschichten zu kontrollieren. Zum anderen lassen sich strukturierte SiO_2-Fenster für *in situ*-TEM-Experimente erstellen, mit denen Versuche zur Beobachtung einzelner Immobilisierungsereignisse an Oberflächen durchgeführt werden könnten. Des Weiteren bietet die Erzeugung von AuNP-Mustern auf ITO-Folien eine Möglichkeit, lokal adressierbare Partikelanordnungen zu erzeugen. Diese könnten zur Konstruktion optisch schaltbarer organischer Feld-Effekt-Transistoren genutzt werden.[148,149]

5 Experimentalteil

5.1 Geräte und Messroutinen

5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Elektronenmikroskopieaufnahmen wurden mit einem LEO Supra 35VP der Firma Zeiss SMT angefertigt. Das verwendete Gerät war mit einem seitlichen und einem inLens-SE-Detektor sowie einem Plasmareiniger Evactron 10 von XEI Scientific, Inc. ausgestattet.

5.1.2 Lithographiesysteme

Die Experimente zur ESL wurden mit zwei verschiedenen Systemen der Firma RAITH durchgeführt. Zum einen wurde ein Elphy Plus-System (Softwareversion 4) verwendet, das die Steuerung des im vorherigen Abschnitt beschriebenen REM übernahm. Für eine höhere Positioniergenauigkeit wurde statt der eigentlichen Probenbühne ein Präzisionstisch NMT 20 der Firma Klocke Nanotechnik verwendet.[150] Zum anderen wurde ein e-Line-System (Softwareversion 5 bzw. 6) verwendet. Da beide Systeme identische Ergebnisse lieferten, sind die einzelnen Experimente nicht dem jeweiligen Gerät zugeordnet.

Im Folgenden soll die Durchführung eines ESL-Experiments am Beispiel des Elphy Plus-Systems erklärt werden.

Zunächst wurde der Präzisionstisch in die Probenkammer eingebaut, der zu verwendende Probenhalter auf dem Tisch fixiert und die gesamte Probenkammer bei einem Druck von $p = 35\,\mathrm{Pa}$ mit Hilfe des eingebauten Plasmareinigers gesäubert.

Anschließend wurde die zu lithographierende Probe auf den Probenhalter geklebt (im Fall von ITO-Substraten zusätzlich mit Leitsilber kontaktiert) und zusammen mit einem Faradaycup in die Probenkammer eingeschleust. Unabhängig vom benutzten System wurde der Säulenstrom vor der Belichtung mit Hilfe eines Faraday-Bechers gemessen.

5.1.3 Elektrische *in situ*-Charakterisierung mit Manipulatoren

Zur elektrischen *in situ*-Charakterisierung wurden piezokristallangetriebene Manipulatoren der Firma Klocke Nanotechnik verwendet, die unabhängig voneinander mit Nanometerpräzision in alle drei Raumrichtungen bewegt werden konnten.[150,151] Diese Manipulatoren wurden in das beschriebene Feldemissionsrasterelektronenmikroskop eingebaut (s. Unterabschnitt 5.1.1). Zur Kontaktierung der Strukturen wurden beide Manipulatoren mit Pt- beziehungsweise Pt/Ir-beschichteten AFM-Spitzen versehen. Das Absetzen der Spitzen erfolgte unter direkter REM-Kontrolle. Die elektrischen Messungen erfolgten anschließend ohne Elektronenbestrahlung unter Verwendung eines „Beam blankers“. Zur Aufnahme der $I(U)$-Kennlinien wurde ein Halbleiterparameteranalysator Agilent 4156C verwendet.

5.1.4 Rasterkraftmikroskopie

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten AFM-Messungen wurden mit einem NanoScope IIIa der Firma Digital Instruments durchgeführt. Die verwendeten Spitzen wurden von Nanosensors bezogen, Typ SSS-NCH-50, und zeichneten sich durch einen kleinen Spitzendurchmesser von etwa 2 nm aus. Die Kraftkonstanten der Spitzen lagen im Bereich von $10\,\mathrm{N\,m^{-1}}$ bis $130\,\mathrm{N\,m^{-1}}$.

Zur Bearbeitung der Messdaten wurde das OpenSource-Programm Gwyddion 2.28 (`http://gwyddion.net`) verwendet.[152] Standardmäßig wurden an allen Messungen nacheinander die Funktionen „Level data by mean plane substraction“, „Correct lines by matching height median“ und „Correct horizontal scars (strokes)“ durchgeführt. Im Fall von Messungen mit großer Kantenlänge (in der Regel $\geq 5\,\mu\mathrm{m}$), die eine starke Wölbung der Oberfläche zeigten, wurde zusätzlich die Funktion „Remove polynomial background (degree: 2)“ angewendet.

5.1.5 Ellipsometrie

Die ellipsometrische Schichtdickenbestimmung wurde mit einem I-Elli 2000 Imaging Ellipsometer der Firma NFT und einem HeNe-Laser der Wellenlänge $\lambda = 632.8\,\mathrm{nm}$ durchgeführt. Sowohl für gereinigte wie für funktionalisierte Si-Wafer wurde ein Zweischichtsystem aus Si ($n + k\mathrm{i} = 3.8650 + 0.0200\mathrm{i}$) und SiO_2 ($n + k\mathrm{i} = 1.4650 + 0.0000\mathrm{i}$) zur Errechnung der Schichtdicke verwendet. Die Unterschiede der Brechungsindices für Siliciumdioxid und die angebundene organische Schicht wurden vernachlässigt, um die Verwendung eines Dreischichtsystems zu vermeiden.

5.1.6 Kontaktwinkelmessungen

Zur Messung des Kontaktwinkels wurde ein selbstkonstruiertes Kontaktwinkelmessgerät, bestehend aus Kamera, beweglichem Probentisch, Tropfendosierung und Leuchtschirm, verwendet. Sämtliche Kontaktwinkel wurden, soweit nicht anders vermerkt, mit $5\,\mu$L-Tropfen Reinstwasser gemessen. Die Auswertung der aufgenommenen Bilder erfolgte mit Hilfe der Software ImageJ (Version 1.44p) und der LB-ADSA-Erweiterung von A. Stalder.[62–64]

5.1.7 UV/Vis-Spektroskopie

Sämtliche gezeigten UV/Vis-Spektren wurden mit einem MCS-UV-NIR-Spektrometer der Firma Tidas aufgenommen. Für Durchlichtmessungen in Lösung wurde eine Xenonlampe mit einem Wellenlängenbereich von 260 nm bis 1000 nm als Lichtquelle verwendet. UV/Vis-Mikroskopmessungen wurden in Transmission ebenfalls mit einer Xenonlampe (eingeschränkter Wellenlängenbereich durch Objektive), in Reflexion hingegen mit einer Halogenlampe (Wellenlängenbereich von 360 nm bis 750 nm) durchgeführt.

5.1.8 Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potentialmessung

Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potentialmessungen wurden mit einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern durchgeführt. Der verwendete He-Ne-Laser besaß eine Wellenlänge von $\lambda = 632.8\,\mathrm{nm}$ und eine Leistung von $P = 4\,\mathrm{mW}$. Normale

Messungen des hydrodynamischen Radius wurden bei einem Winkel $\theta = 173°$, Zeta-Potentialmessungen bei $\theta = 17°$ durchgeführt. Der zur Bestimmung des Zeta-Potentials notwendige Wert für $f_1(k\alpha)$ wurde wie in der Literatur beschrieben errechnet.[153]

5.2 Theoretische Berechnungen

5.2.1 Schichtdickenzuwachs durch Silanisierung

Die theoretisch zu erwartenden Schichtdickenzunahmen durch die Silanisierung wurden mit Hilfe von ChemBio3D Ultra 12.0 durchgeführt. Dazu wurde ein Modell des jeweiligen Silans an einen sesselförmigen, wasserstoffterminierten Si_3O_3-Zyklus angebunden, der die Waferoberfläche repräsentierte. Die Geometrieoptimierung durch Energieminimierung der jeweiligen Strukturen erfolgte per MM2 mit einem „Minimum RMS Gradient“ von 0.100. Anschließend wurden die drei Si-Atome der Waferoberfläche an der XY-Ebene des Bezugssystems ausgerichtet. Der Abstand in Z-Richtung zwischen den Si-Atomen der Waferoberfläche und dem am weitesten von der Oberfläche entfernten Atom des verwendeten Silans (entspricht der Projektion der Molekülänge auf das Oberflächenlot) ergab den Schichtdickenzuwachs.

5.2.2 Elektronenpfade im Festkörper bei Elektronenbelichtung

Zur Abschätzung der Elektroneneindringtiefe und -streuung während der lithographischen Belichtung wurden mit Hilfe der Software CASINO (monte CArlo SImulation of electroN trajectory in sOlids) Version 2.48 Streubirnen für die unterschiedlichen Schichtsysteme angefertigt.[154] Die zur Berechnung notwendigen Schichtdicken wurden entweder den Lieferdatenblättern oder Schichtdickenmessungen entnommen. Darüber hinaus wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Materialdichten zur Berechnung verwendet. Die Berechnungen wurden auf Basis eines 1 nm großen Elektronenstrahls durchgeführt, für den 10000 Elektronen berechnet wurden.

Tabelle 5.1: Zur Berechnung der Elektronenpfade verwendete Materialdichten.

Schicht	Zusammensetzung	Dichte
Si-Wafer	Si	2.3290[31]
Siliziumdioxid	SiO_2	2.196[31]
CSPETCS	$C_8H_9O_3SSi$	1.35[a]

[a] Abschätzung, Details siehe Tabelle A.1.

Tabelle 5.2: Liste der verwendeten Substrate und deren Eigenschaften.

Art	Oxidschichtdicke / nm	Orientierung
für Ellipsometrie	1.5 nm bis 2.2 nm	<1 1 3>
Wafer für Lithographie	≈ 100 nm	<1 0 0>
Membranen	≈ 40 nm	n. b.

5.3 Chemikalien und Material

Eine Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien findet sich in Tabelle 5.3. Die verwendeten Substrate sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Soweit nicht anders vermerkt wurde für alle Experimente Reinstwasser verwendet. Dieses wurde mit einer Elga Purelab Ultra aus VE-Wasser gewonnen.

Tabelle 5.3: Liste der verwendeten Chemikalien und der Aufreinigung.

Name	Lieferant	Reinheit/Aufreinigung
2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilan	ABCR	50 wt% in DCM
2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilan	ABCR	50 wt% in Toluol
3-Aminopropyltrimethoxysilan	Aldrich	97 %
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	Aldrich	95 %
Ammoniak-Lösung (wässrig)	Merck	25 % (p. a.)
Benzophenon	Fluka	
Ethanol	Grüssing	p. a.
Hydrogentetrachloridoaurat(III)trihydrat	SigmaAldrich	$\geq$ 49 % Au basis
Natriumborhydrid	Aldrich	$\geq$ 96 %
Propyltrimethoxysilan	Aldrich	97 wt%
Salpetersäure	VWR	65 %
Schwefelsäure	Grüssing	95 % bis 97 %
Toluol	SigmaAldrich	Trockung über Na/Benzophenonketylradikal und Destillation
Trinatriumcitratdihydrat	Merck	p. a.
Wasserstoffperoxid-Lösung (wässrig)	Th. Geyer	30 %
Zitronensäure (wasserfrei)	Grüssing	99 %

5.4 Allgemeine Versuchsvorschriften (AVV)

5.4.1 Nasschemische Reinigung und Aktivierung von Siliziumdioxidoberflächen

Si-Wafer wurden in einer siedenden 3 : 1 : 1-Lösung aus $H_2O/NH_3/H_2O_2$ (v/v/v) für 90 min gereinigt und aktiviert. Im Falle stärkerer Verunreinigungen wurden die Si-Wafer zuvor für 90 min mit einer siedenden 7 : 3-Lösung aus H_2SO_4/H_2O_2 behandelt. Nach dieser Prozedur wurden die Si-Wafer für 5 min mit Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt und in Reinstwasser gelagert. Vor der Benutzung wurden die Si-Wafer im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend verwendet.

5.4.2 Reinigung und Aktivierung von Si-Wafern durch Plasma

Zuerst wurden die verwendeten Si-Wafer 15 Minuten mit Reinstwasser, dann mit EtOH im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden sie für zwei Minuten im Sauerstoffplasma bei, soweit nicht anders erwähnt, $p(O_2) = 0.4\,\text{mbar}$, $f = 40\,\text{kHz}$, $P = 100\,\text{W}$ gereinigt und aktiviert. Danach wurden die Proben per Ellipsometrie vermessen und erneut für vier Minuten bei ansonsten gleichen Bedingungen im Sauerstoffplasma aktiviert und direkt nach dem Belüften verwendet.

5.4.3 Reinigung und Aktivierung von SiO_2-Membranen durch Plasma

Die Durchführung verlief analog zu dem in Unterabschnitt 5.4.2 beschrieben Verfahren, jedoch wurde auf Grund der Membranstabilität auf die Vorreinigung im Ultraschallbad verzichtet.

5.4.4 Gasphasensilanisierung von oxidischen Oberflächen

Die Versuche zur Gasphasensilanisierung wurden mit Hilfe der in Abbildung 5.1 gezeigten Apparatur durchgeführt. Der Druck innerhalb der Apparatur wurde durch Evakuie-



Abbildung 5.1: Verwendete Apparatur zur Gasphasensilanisierung.

rung über eine Membranpumpe und Zuleitung von Stickstoff reguliert. Die gereinigten und aktivierten SiO_2-Oberflächen wurden auf die mittlere Ebene des Probentellers gelegt, in die Kammer eingesetzt und diese evakuiert. Zunächst wurden die Proben dann durch Öffnen des Wasserreservoirs bei $p(H_2O) = 15\,\text{mbar}$ für 15 min mit Wasser benetzt. Nach dieser Zeit wurde die Kammer wieder evakuiert und das Reservoir mit 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilan geöffnet. Für die eigentliche Silanisierung wurde dann für 60 min ein Druck von $p(\text{CSPETCS}) = 10\,\text{mbar}$ eingestellt und gehalten. Nach dieser Zeit wurde die Kammer erneut evakuiert, belüftet und die Proben ausgebaut. Abschließend wurden die behandelten SiO_2-Oberflächen bei 130 °C für 15 min auf der Heizplatte getempert.

5.4.5 Nasschemische Silanisierung von oxidischen Oberflächen

Die hier beschriebenen Verfahren zur nasschemischen Silanisierung oxidischer Oberflächen wurden unter Verwendung der Schlenk-Technik in dreifach ausgeheizten Glasgefäßen im Argongegenstrom durchgeführt.

Silanisierung mit Alkyltrimethoxysilanen

Die in dieser Arbeit verwendeten Referenzsubstrate wurden in Anlehnung an Tsukruk et al. mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

Tabelle 5.4: Daten zur Bestimmung der Silankonzentration in den hergestellten Stammlösungen aus je 0.1 mL Ausgangssilan.

50w% in	ρ(Gemisch)	m(Gemisch)	m(CSPETCS)	n(CSPETCS)	c(CSPETCS)
	$\mathrm{g\,mL^{-1}}$	mg	mg	mmol	$\mathrm{mmol\,L^{-1}}$
DCM	1.37	137	68.5	0.20	10
Toluol	1.08	108	54.0	0.16	8

(MPTMS) bzw. Propyltrimethoxysilan (PTMS) funktionalisiert.[61] Die gereinigten und aktivierten Si-Wafer wurden unter Argon für 4 min in eine auf 60 °C geheizte Lösung aus 50 mL absolutem Toluol und 0.50 mL des entsprechenden Silans ($5.7 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$) gelegt. Nach dieser Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung abgenommen, die Si-Wafer mit EtOH gespült und im Ultraschallbad gereinigt. Abschließend wurden die Si-Wafer im Stickstoffstrom getrocknet.

Silanisierung mit 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilan

Zunächst wurde eine Stammlösung aus 20 mL absolutem Toluol und 0.10 mL CSPETCS angesetzt. Die Konzentration der Stammlösung ergibt sich je nach verwendetem Ausgangssilan (50w% in DCM oder Toluol) gemäß Tabelle 5.4. Die zu silanisierende aktivierte Oxidoberfläche wurde in ein Schlenkrohr gestellt und je nach benötigter Silankonzentration mit absolutem Toluol und Stammlösung (Gesamtvolumen 4 mL) versetzt. Anschließend wurde das Schlenkrohr für die angegebene Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt.

Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit wurde die Oberfläche im Schlenkrohr zweimal mit EtOH gespült und anschließend für 150 s mit EtOH im Ultraschallbad von physisorbiertem Silan befreit. Abschließend wurde die Oberfläche im Stickstoffstrom getrocknet und für 15 Minuten bei 130°C getempert.

5.4.6 Synthese citratstabilisierter 16 nm AuNP

Goldkolloide wurden nach der Turkevich-Methode dargestellt.[97] Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der eigentlichen Synthese erst mit Königswasser (3 : 1-Gemisch (v/v) aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure) und dann mit 2%iger Hellmanex-Lösung im Ultraschallbad gereinigt.

In einem Erlenmeyerkolben wurden 22 mg (5.6×10^{-5} mol) Hydrogentetrachloridoaurat(III)trihydrat ($HAuCl_4 \cdot 3\,H_2O$) in 174 mL Reinstwasser zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung aus 52 mg (1.78×10^{-4} mol) Trinatriumcitratdihydrat in 17 mL Reinstwasser versetzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung tief dunkelrot und wurde daraufhin weitere zehn Minuten gerührt. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

5.4.7 Synthese citratstabilisierter 6 nm AuNP

Die zur Synthese benötigten Glasgeräte wurden vor der Benutzung mit Königswasser und Reinstwasser gereinigt. In einem Erlenmeyerkoleben wurden 9.8 mg (2.5×10^{-2} mol) Hydrogentetrachloridoaurat(III)trihydrat ($HAuCl_4 \cdot 3\,H_2O$) vorgelegt und in 50 mL Reinstwasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren über eine Spritze in einer Minute 4.5 mL einer 48.5 mM Lösung aus Natriumborhydrid ($NaBH_4$) in Reinstwasser getropft. Die erhaltene rote Lösung wurde anschließend für 5 min gerührt. Danach wurden 2.5 mL einer 50 mM Lösung aus Trinatriumcitratdihydrat in Reinstwasser gegeben. Abschließend wurde die erhaltene Lösung für weitere 5 min gerührt und danach im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

5.4.8 Einstellung des pH-Werts citratstabilisierter Goldnanopartikel

Zur Herstellung der benötigten Pufferlösungen wurden zunächst zwei 50 mM Stammlösungen aus Zitronensäure bzw. Trinatriumcitratdihydrat in Reinstwasser hergestellt. In einem Erlenmeyerkolben wurde anschließend Zitronensäurestammlösung vorgelegt und unter Rühren so lange mit Trinatriumcitratlösung versetzt, bis ein pH-Wert von 4.66 erreicht war. Die so erhaltene Pufferlösung wird im Rahmen dieser Arbeit, unabhängig von weiterer Verdünnung, als Citratpuffer bezeichnet.

Zur Einstellung des pH-Werts der 16 nm AuNP wurde der dargestellte Citratpuffer im Verhältnis 1 : 4 mit Reinstwasser verdünnt ($c = 10$ mM). Dann wurden 900 µL Goldkolloidlösung 15 Minuten bei 13 kU min^{-1} und 5 °C zentrifugiert und der Überstand verworfen. Der erhaltene Rückstand wurde in 900 µL 10 mM Citratpuffer redispergiert.

Im Fall der 6 nm AuNP wurde 1 mL der dargestellten Partikellösung zweimal zentrifugiert (13 000 min^{-1} und 14 800 min^{-1}, 15 °C, 15 min) und 800 µL des Überstands mit

200 µL 50 mM Citratpuffer versetzt. Die so erhaltene Partikellösung hatte eine Pufferkonzentration von $c = 10\,\mathrm{mM}$.

5.4.9 Immobilisierung von Goldnanopartikeln

Die Immobilisierug von Goldkolloiden aus Lösung wurde je nach Versuch mit den in den vorherigen Abschnitten erwähnten AuNP-Lösungen durchgeführt. Das verwendete Lösungsvolumen richtete sich dabei nach der Größe des Substrats und der lithographierten Fläche und lag in der Regel zwischen 20 µL und 100 µL. Soweit nicht anders beschrieben, wurde die zu belegende Oberfläche in einer Kristallisierschale mit dem jeweiligen Volumen an AuNP-Lösung benetzt. Um ein Eintrocknen der Lösung zu verhindern, wurde in die Schale zusätzlich ein kleines Gefäß mit Reinstwasser gestellt und die Schale mit Parafilm abgedichtet. Die Inkubationszeit betrug, sofern nicht anders vermerkt, eine Stunde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Oberfläche gründlich mit Reinstwasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

5.4.10 Entwicklung immobilisierter Goldnanopartikel

Zur Entwicklung der immobilisierten Goldkolloide durch stromlose Goldabscheidung wurde das von Braun et al. publizierte Verfahren verwendet.[108] Dazu wurden im ersten Schritt 50 µL einer 0.05 M wässrigen Hydrogentetrachloridoaurat(III)trihydrat-Lösung ($HAuCl_4 \cdot 3\,H_2O$) mit 50 µL einer 0.6 M wässrigen Kalimthiocyanatlösung versetzt. Der dabei entstandene orange Niederschlag wurde zwei Minuten bei $2000\,\mathrm{min}^{-1}$ zentrifugiert und von überstehender Lösung befreit. Anschließend wurde der verbliebene Niederschlag in 800 µL 50 mM Phosphatpuffer pH 5 gelöst und mit 25 µL einer 0.05 M wässrigen Hydrochinonlösung versetzt. Die so dargestellte Entwicklerlösung wurde direkt verwendet und nach spätestens einer Stunde verworfen.

Zur Entwicklung von Goldkolloidstrukturen auf Si-Wafern wurden diese für 30 s mit 100 µL der oben beschriebenen Entwicklerlösung benetzt. Nach Ablauf der Entwicklungszeit wurde die Probe gründlich mit Reinstwasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

A Dichteabschätzung von CSPETCS

Da für den Reinstoff 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilan keine physikalischen Daten zur Dichte bekannt sind, konnte die in Tabelle 5.1 gezeigte Dichte nur aus den Dichten der erhältlichen Silangemische und der reinen Lösungsmittel unter Annahme von Gleichung A.1 abgeschätzt werden.

$$\rho = \frac{1}{n} \sum_{i}^{n} \rho_i \tag{A.1}$$

Die in Tabelle A.1 gezeigten Dichtewerte ergeben sich so zu $\rho(\text{CSPETCS}) = 1.35\,\text{g}\,\text{mL}^{-1}$. Verglichen mit den für das Derivat 2-Phenylethyltrichlorosilan tabellierten Dichtewerten ($1.23 - 1.52\,\text{g}\,\text{mL}^{-1}$) liegt der abgeschätzte Wert somit in einer realistischen Größenordnung.

Tabelle A.1: Daten zur Dichteabschätzung für CSPECTS.

Substanz / -gemisch	$\rho/\text{g}\,\text{mL}^{-1}$
DCM	1.33
CSPETCS/DCM	1.37
CSPETCS (Reinverbindung ausgehend von DCM-Lösung)	1.41
Toluol	0.87
CSPETCS/Toluol	1.08
CSPETCS (Reinverbindung ausgehend von Toluollösung)	1.29
CSPETCS (Mittelwert)	1.35

B Lithographiemuster

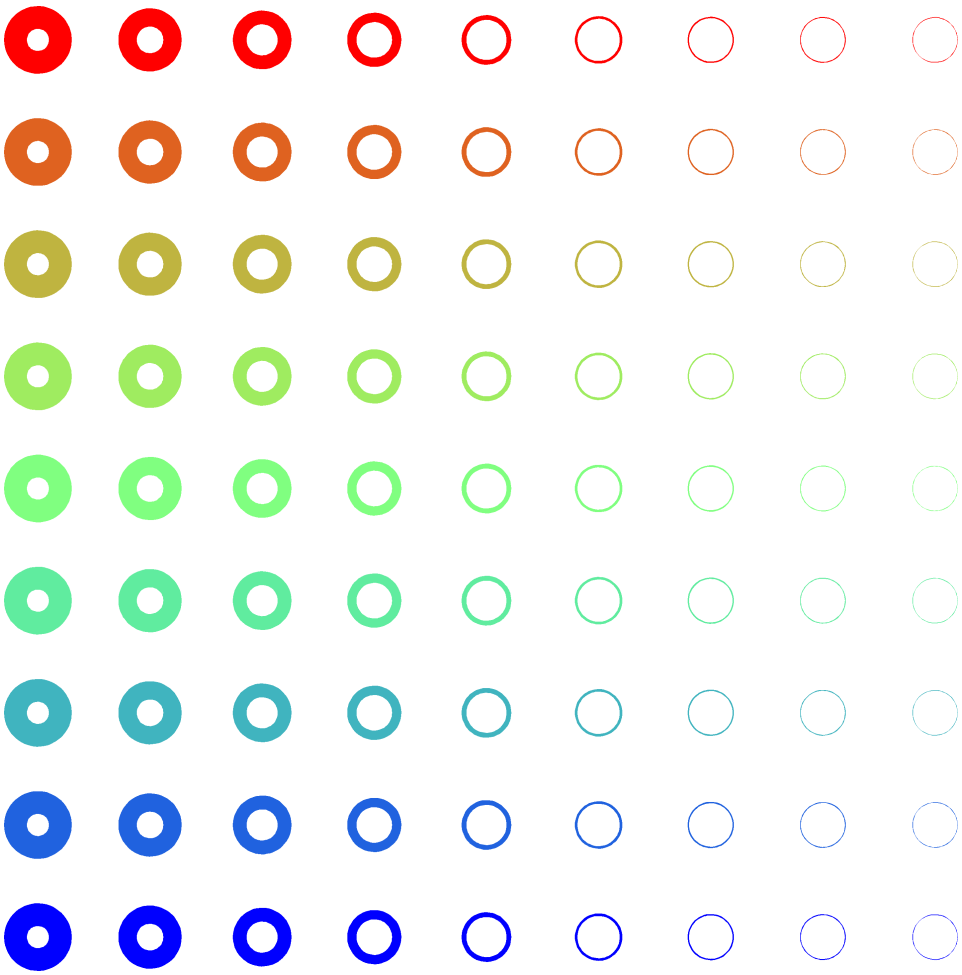


Abbildung B.1: Lithographiemuster für die Erstellung von Ringstrukturen mir einem Durchmesser von $d_s = 2\,\mu m$ (von Linienmitte bis Linienmitte) und unterschiedlichen Linienbreiten b (von rechts nach links: 1000 nm, 800 nm, 600 nm, 400 nm, 200 nm, 100 nm, 50 nm, 25 nm und 12 nm). Vervielfachung der Basisdosis der einzelnen Reihen von unten nach oben (0x, 20x,. . . , 160x).

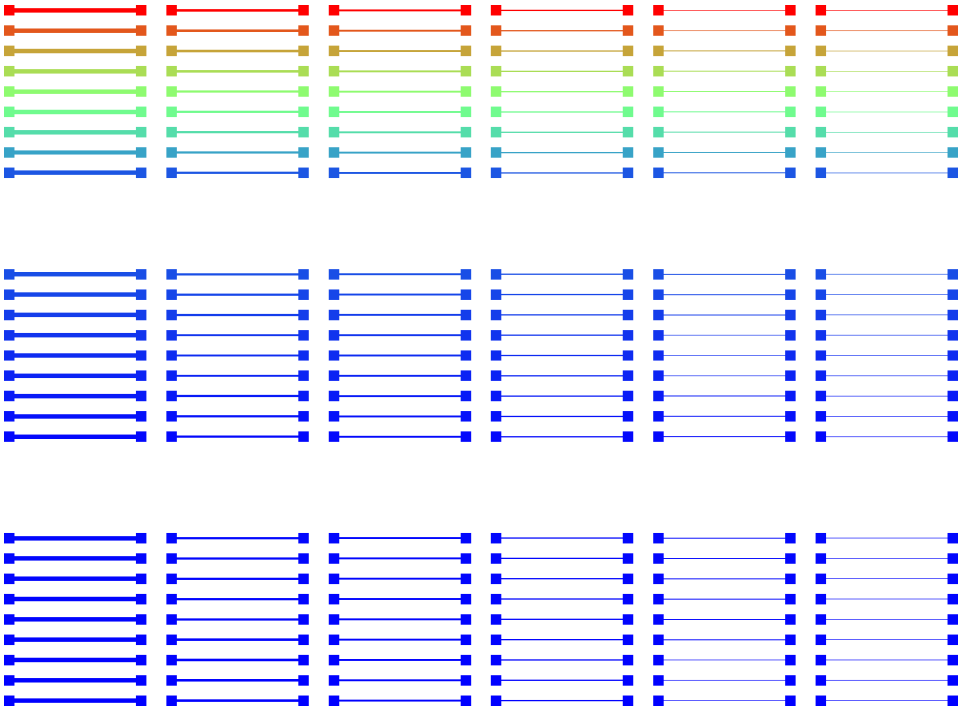


Abbildung B.2: Lithographiemuster für die Erstellung von geraden Linienstrukturen mit einer Länge von $l_s = 6\,\mu m$ und begrenzenden Quadraten mit einer Kantenlänge von $l_K = 500\,nm$. Die einzelnen Linien sind zu Paket unterscheidlicher Dosisbereiche zusammengefasst (unten: 1x, 2x,. . . , 9x; mitte: 10x, 20x,. . . , 90x; oben: 100x, 200x,. . . , 900x; jeweils multipliziert mit der Basisdosis). Der Abstand der Linien eines Pakets beträgt $L_s = 1\,\mu m$. Die Linienbreite nimmt von links nach rechts in der Reihe 200 nm, 100 nm, 75 nm, 50 nm, 25 nm und 12 nm ab.

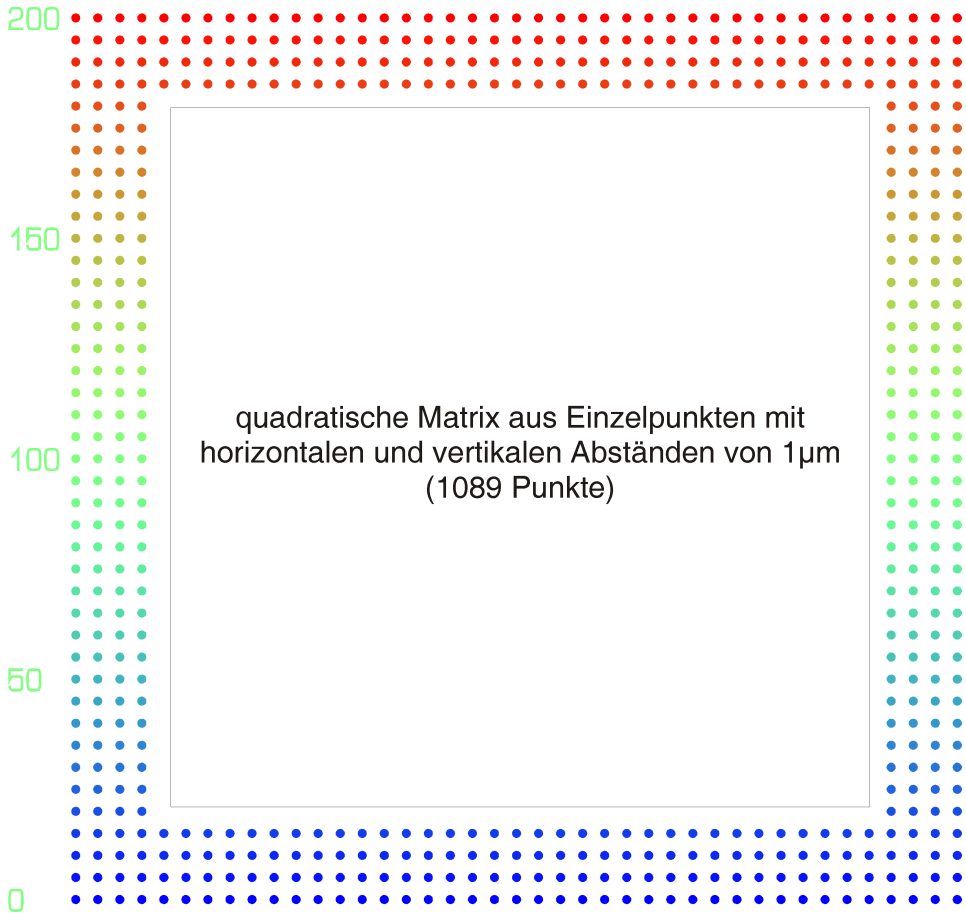


Abbildung B.3: Lithographiemuster für die Erstellung von Kreis- und Einzelpunktstrukturen mit einer Zunahme der Basisdosis von unten (0-fach) nach oben (200-fach) in 5-fach-Schritten. Die Belichtungsdosis der Einzelpunkte wurde so gewählt, dass sie der Einzelpunktdosis der Flächenbelichtung entspricht. Horizontaler und vertikaler Abstand betragen 1 µm für Kreise und Einzelpunkte.

C Quellcodes

Die im Rahmen dieser Arbeit programmierten Programme und Skript sollen im Folgenden als teilweise kommentierter Quelltext angehängt werden.

C.1 Größenbalken mit LaTeX zeichnen

```
\newcommand{\subSEM}[8][white]{%
\FPdiv\pixfrac{#5}{#4}
\FPmul\barwidth{\pixfrac}{#2}
\subfigure{\label{#8}%
\begin{overpic}[width=#2\textwidth%
%,grid,tics=5
]{#3}
\put(5,7){\textcolor{#1}{\rule{\barwidth\textwidth}{3pt}}}
\put(5,2){\textcolor{#1}{\bfseries\SI{#6}{#7}}}
\put(93.5,3.5){\textcolor{#1}{\bfseries \alph{subfigure}}}
\end{overpic}
}%
}
```

C.2 Elphy-Skript „ColumnChangerSetup“

Skript zur Speicherung von Strahlparametern bestimmter Beschleunigungsspannung.

```
//*************************************************************
//*                                                           *
//*            +-+    ColumnChanger Setup  +-+                *
//*                                                           *
//*   Tasks:     Writing stigmator values to CCparameter.ini   *
```

```
6  //*                                                              *
7  //*   Author:    Patrick Schaal, IAC RWTH Aachen University     *
8  //*                                                              *
9  //**************************************************************
10
11 // Security check if user really wants to continue
12 var ContinueCheck = App.ErrMsg(4, 0, "You are about to change the
     stigmator values used in ColumnChanger. Do you want to continue
     ?");
13
14 //Exit
15 if (ContinueCheck == 7)
16 App.ErrMsg(0, 0, "No changes were made.");
17
18 //Start if changes should be made
19 if (ContinueCheck == 6)
20
21 //Setting variable for looping as long values should be added
22 var AddIniValue = 6;
23
24 //Startpoint for loops
25 while (AddIniValue == 6)
26 {
27 //Prompt for automatic read-out of current stigmator values
28 var AutoReadOut = App.ErrMsg(4, 0, "Do you want to save current
     column values?");
29 if (AutoReadOut == 6)
30 {
31 var iniSetEHT =  Column.HighTension;
32 var iniSetStigX = Column.StigmatorX;
33 var iniSetStigY = Column.StigmatorY;
34 App.ErrMsg(0, 0, "Save values are: EHT = " + iniSetEHT + "keV,
     StigX = " + iniSetStigX + ", StigY = " + iniSetStigY);
35 }
36 if (AutoReadOut == 7)
37 {
38 //Selection of EHT
39 var iniSetEHT = App.InputMsg("EHT to change", "Please enter the EHT
     for which you would like to set stigmator values (NO unit).",
```

```
    "");
40  //Input of Stigmator for X
41  var iniSetStigX = App.InputMsg("New StigX value", "Please enter the
      new stigmator value for X (as decimal value between -1 and 1).",
      "");
42  //Check whether the enterd value is between -1 and 1, if not
    correction is request as long as value is out of range
43  while ((iniSetStigX < -1)||(iniSetStigX > 1))
44  {
45  var iniSetStigX = App.InputMsg("Correct StigX value", "Please
    correct the new stigmator value for X (as decimal value between
    -1 and 1).", "");
46  }
47  //Same for Y
48  var iniSetStigY = App.InputMsg("New StigY value", "Please enter the
      new stigmator value for Y (as decimal value).", "");
49  while ((iniSetStigY < -1)||(iniSetStigY > 1))
50  {
51  var iniSetStigX = App.InputMsg("Correct StigY value", "Please
    correct the new stigmator value for Y (as decimal value between
    -1 and 1).", "");
52  }
53  }
54
55  // Open "CCparameter.ini" file:
56  var iniTest = App.OpenIniFile("C:\\ELPHY32\\CCparameter.ini");
57  // Writing new StigValues to ini-file
58  iniTest.WriteString("Parameters for " + iniSetEHT + "keV", "StigX",
      iniSetStigX);
59  iniTest.WriteString("Parameters for " + iniSetEHT + "keV", "StigY",
      iniSetStigY);
60  //Exit-point for loop
61  var AddIniValue = App.ErrMsg(4, 0, "Do you want to add another set
    of stigmator values?");
62  }
```

C.3 Elphy-Skript „ColumnChanger“

Das folgende Skript kann in der Elphyssoftware zum Setzen gespeicherter Säulenparameter genutzt werden (erfordert Speicherung der Werte über das in Abschnitt C.2 beschriebene Skript). Quelltext am Beispiel einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einer Blendenöffnung von 60 μm. Skript muss für jede gewünschte Beschleunigungsspannung und Blendenöffnung erstellt werden.

```
1  //*************************************************************
2  //*                                                           *
3  //*                +-+    ColumnChanger  +-+                  *
4  //*                                                           *
5  //*                                                           *
6  //*   Change to:  1keV and 60um aperture                      *
7  //*                                                           *
8  //*   Tasks:      Change EHT, Set Stigmator X and Y           *
9  //*                                                           *
10 //*   Author:     Patrick Schaal, IAC RWTH Aachen University  *
11 //*************************************************************
12
13 var iniTest = App.OpenIniFile("C:\\ELPHY32\\CCparameter.ini");
14
15 var SavedStigX = iniTest.ReadString("Parameters for 1keV", "StigX",
       -1);
16 if ( SavedStigX == -2 )
17 {
18 App.ErrMsg(7, 0, "X-value for stigmator not set or does not make
     any sense. ");
19 }
20 var SavedStigY = iniTest.ReadString("Parameters for 1keV", "StigY",
       -2);
21 if ( SavedStigY == -2 )
22 {
23 App.ErrMsg(7, 0, "Y-value for stigmator not set or does not make
     any sense. ");
24 }
25
26 // Set high tension to 1keV:
27 Column.HighTension = 1;
```

```
28
29 // Set the aperture size = 60um:
30 Column.ApertureSize = 60;
31
32 // Set stigmator alignment to value in ini-file
33 Column.StigmatorX = SavedStigX;
34
35 // Set stigmator Y-alignment to value in ini-file
36 Column.StigmatorY = SavedStigY;
37
38 //Run funtion "BeamCurrent()" of Common.js in order to drive to
     FaradyCup, measure new beam current and recalculate dwelltime
39 BeamCurrent()
```

C.4 Extraktion der Ellipsometer-Logdatei

Das folgende Skript wurde zur Extraktion der Messergebnisse aus der Logdatei des Ellipsometers geschrieben.

```
1 from decimal import Decimal #Decimalmodul für höhere Genauigkeit
    wird geladen
2 print ("Dies ist ElliExtractorQueen zur Extrahierung von
    Schichtdicken aus Elli-log-Dateien")
3 print ("\n
    ************************************************************\
    n")
4 experimentnumber = input('Please enter the number of the experiment
    .\n\n->') #Eingabe der Versuchsnummer
5 print ("\n
    ************************************************************\
    n")
6 infilename = input('Please enter input file name.\n\n->')       #
    Eingabe des Inputnamens
7 print ("\n
    ************************************************************\
    n")
8 outfilename = experimentnumber + "\Elli-" + experimentnumber + "\
    Auswertung_" + infilename       #Eingabe des Outputnamens
```

```
9  print ("\n
     ************************************************************\
     n")
10 print ("Chosen input file is %s\Elli-%s\%s." % (experimentnumber,
     experimentnumber,infilename))
11 print ("Chosen output file is %s." % (outfilename))
12 input('Hit any key to begin extraction OR press "Ctrl+C" to abort
     .')
13 mean_value = 0
14 sum_value = 0
15 square_sum_value = 0
16 value_counter = 0
17 infile = open('%s\Elli-%s\%s' % (experimentnumber,experimentnumber,
     infilename),"r")
18 outfile = open('%s' % (outfilename),"w")
19 outfile.write('Extrahierte Werte für die Datei: ' + infilename + '\
     n')
20 print ("Extracted values are th following.")
21 for line in infile:
22       if line.strip().startswith('d layer 0 = '):
23                 new_value = float(line.strip('d layer 0 = ').strip
                     ('\n'))
24                 new_square_value = new_value**2
25                 value_counter = value_counter + 1
26                 print (new_value)
27                 outfile.write(str(new_value) + '\n')
28                 sum_value = sum_value + new_value
29                 square_sum_value = square_sum_value +
                     new_square_value
30 mean_value = sum_value / value_counter
31 stabw = (1/(value_counter - 1) * (square_sum_value - 2*mean_value*
     sum_value + value_counter*mean_value**2))**(1/2)
32 print("Extraction of " + infilename + " complete")
33 print("All values saved to " + outfilename)
34 print ("\n
     ************************************************************\
     n")
35 print ("Mean value is: " + str(mean_value))
36 print ("Standard deviation is: " + str(stabw))
```

```
37 print ("Mean value and standard deviation were also saved to " +
     infilename)
38 print ("\n
     **********************************************************************\
     n")
39 outfile.write('Mittelwert aller obigen Werte ist: ' + str(
     mean_value) + '\n')
40 outfile.write('Standardabweichung aller obigen Werte ist: +/-' +
     str(stabw))
41 outfile.close()
42 infile.close()
43 input('Hit any key to end program.')
```

D Variablen

A	Fläche
$A\%$	Flächenanteil
b	Linienbreite; Indices $_s$ (soll), $_i$ (ist)
c	Konzentration
D	Dosis
d	Durchmesser
E	Energie
e	EULER'sche Zahl
E_A	Aktivierungsenergie
f	Frequenz
h	Höhe
I	Strom
k_B	BOLTZMANN-Konstante
L	Abstand; Indices $_s$ (soll), $_i$ (ist), $_\leftrightarrow$ (horizontal), $_\updownarrow$ (vertikal)
l	Länge; Indices $_s$ (soll), $_i$ (ist)
λ	Wellenlänge
M	Molare Masse
m	Masse
n	Stoffmenge
P	Leistung
p	Druck
R	Widerstand

r	Radius
ρ	Dichte
ϱ	Spezifischer Widerstand
σ_{DC}	Gleichstromleitfähigkeit
T	Thermodynamische Temperatur
t	Zeit
θ	Kontaktwinkel
U	Spannung
V	Volumen
ζ	Zetapotential

E Abkürzungsverzeichnis

AC	Wechselstrom (engl. alternating curret)
AFM	Rasterkraftmikroskopie
APTMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
AuNP	Goldnanopartikel
BPT	1,1'-Biphenyl-4-thiol
BS	Belichtungsstelle
BSE	rückgestreute Sekundärelektronen (engl. backscattered secondary electrons
CAD	Computer-aided design
CMOS	komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter (engl. complementary metal oxide semiconuctor)
cps	Zählimpulse pro Sekunde (engl. counts per second
CSPETCS	2-(4-Chlorosulfonylphenylethyltrichlorosilan)
DC	Gleichstrom (engl. direct curret)
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EHT	Beschleunigungsspannung (engl. extra high tension)
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse/Anwendung
ESL	Elektronenstrahllithographie

EUV	Extrem ultraviolette Strahlung
FS	Fokusstelle
FT-IRRAS	Fourier-Transform-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide)
MM2	Kraftfeldmethode zur Berechnung von Eigenschaften organischer Moleküle
MPTMS	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
n.b.	nicht bekannt
NBPT	Nitrobiphenylthiol
NP	Nanopartikel
p. a.	pro analysi
PET	Polyethylenterephthalat
PTMS	Propyltrimethoxysilan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis
SAM	Selbstorganisierte Monolage (engl. self assembled monolayer)
SE	Sekundärelektronen
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. scanning transmission electron microscopy)

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
WD	Arbeitsabstand (engl. working distance)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)

F Probenverzeichnis

Versuchsbeschreibung	Kapitel	Versuch: PS0...
Gasphasensilanisierung mit CSPETCS	3.3.1	262a, b
Synthese von 16 nm AuNP	3.1.1	268
pH-Wert-Einstellung von 16 nm AuNP	3.1.1	318a
Synthese von 6 nm AuNP	3.1.2	335
pH-Wert-Einstellung von 6 nm AuNP	3.1.2	337a
Silanisierung mit CSPETCS/DCM in DCM	3.3.2	246a, 247a, 250a
Silanisierung mit CSPETCS/DCM in Toluol, 80 °C	3.3.2	263a, 264a
Silanisierung mit CSPETCS/DCM in Toluol, 56 °C	3.3.2	265a/c, 275a/c/e
Silanisierung mit CSPETCS/Toluol: Konzentrationsreihe	3.3.2	308a-c
Silanisierung mit CSPETCS/Toluol: Zeitreihe	3.3.2	309a-c
Silanisierung mit CSPETCS/Toluol: Temperaturreihe	3.3.2	313a-c
Silanisierung von ITO	3.3.3	316, 325b, 334g
REM-Kontrast durch Lithographie an CSPETCS	3.4.1	265c
XPS-Analytik der Umsetzung Sulfonsäure zur Thiol	3.4.2	285d
Inkubation mit AuNP bei Synthese-pH-Wert	3.5.1	264b
Inkubation mit AuNP bei pH = 4.7	3.5.1	281b_L25
Bestimmung der Idealdosis (400nm Punkte)	3.5.2	281b_L06
Bestimmung der Idealdosis (200nm Punkte)	3.5.2	281b_L03
Bestimmung der Idealdosis (100nm Punkte)	3.5.2	281b_L02
Erstellung von Ringmustern	3.5.3	290d_L08
Erstellung von Linienmustern	3.5.3	290d_L04
Optimierung der Belichtung von Kreisen	3.5.4	334b_L02

Versuchsbeschreibung	Kapitel	Versuch: PS0...
AuNP-Muster auf Si/SiO_2 (40 nm Oxid)	3.5.5	322_L01, _L08, _L04
AuNP-Muster auf SiO_2-Membranen	3.5.5	310_F01
Ovalverzerrung auf SiO_2-Membranen	3.5.5	307_F01, _F08
AuNP-Muster auf ITO	3.5.6	334g_L18
Stufenweise Entwicklung mit Goldentwickler	3.6.1	281b_06
Elektrische Strukturcharakterisierung	3.6.2	281b_L06
Widerstandsentwicklung mit Goldabscheidung	3.6.3	305b
Korngrenzen in Strukturen	3.6.3	305b_Enh4
AFM an sauberem Si/SiO_2	3.7	344
Immobilisierung von 6 nm AuNP	3.7.1	346_L04
Optimierung durch kürzere Inkubationszeit	3.7.1	342b_L02
Überstrukturen bei immo. 6 nm AuNP	3.7.2	346_L04
Einzelabstände bei immo. 6 nm AuNP	3.7.2	345_L05
Gezielte AuNP-Raster	3.7.3	350_L10

G Abbildungsverzeichnis

2.1 Aufbau einer selbstorganisierten Monolage 8
2.2 Aufbau und Strahlführung eines Rasterelektronenmikroskops 11
2.3 Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und Probe 12
2.4 Energieverteilung emittierter Elektronen 13
2.5 Wechselwirkung der Elektronenhülle mit Röntgenstrahlung 14
2.6 Skizze eines Röntgenphotoelektronenspektrometers 15
2.7 XPS-Energieniveauschema einer metallischen Probe 16
2.8 XPS-Energieniveauschema einer nicht leitenden Probe 17
2.9 Prinzipieller Aufbau zur ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung . . . 18
2.10 Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens 18
2.11 Vergleich von Positiv- und Negativlithographie 21
2.12 Plasmonenresonanz eines AuNP 27
2.13 SAM-Präkursoren für ESL-Prozesse 31

3.1 Charakterisierung der verwendeten 16 nm AuNP 35
3.2 Charakterisierung der verwendeten 6 nm AuNP 37
3.3 APTMS-silanisierte SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit 13 nm AuNP 38
3.4 PTMS-silanisierte SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit 13 nm AuNP . 38
3.5 MPTMS-silanisierte SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit 13 nm AuNP 40
3.6 MPTMS-silanisierte SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit 16 nm AuNP 40
3.7 APTMS-silanisierte SiO_2-Oberflächen nach Inkubation mit 16 nm AuNP 41
3.8 3D-Modelle der berechneten Silanmonolagen. 43
3.9 CAD-Vorlage und erzeugtes Muster auf CSPETCS-SAM 50
3.10 Positionen der Referenz- und Messstelle für XPS-Analytik 52
3.11 XPS-Spektren von Referenz- und Messstelle 53
3.12 ESL-strukturierte CSPETCS-SAM nach Inkubation mit 16 nm AuNP . . 56
3.13 Lithographiemuster aus Punkten mit einem Durchmesser $d_s = 400$ nm . . 58
3.14 CSPETCS-SAM nach Musterbelichtung und Inkubation mit 16 nm AuNP 58
3.15 Dosisabhängige Entwicklung des Kreisdurchmessers 59

3.16 Lithographiemuster bestehend aus Punkten anderen Durchmessers 60
3.17 Unterschiedliche Masken zur Belichtung von Ringstrukturen 62
3.18 Belichtung einer CSPETCS-Schicht mit Ringmuster 63
3.19 Belichtung einer CSPETCS-Schicht mit Linienmuster 65
3.20 Optimierte Musterabbildung durch geringere Defokussierung des Strahls 67
3.21 Inkubierte Kreisstrukturen auf Si/SiO_2-Substraten mit 40 nm SiO_2 68
3.22 Skizzierte Aufsicht und Querschnitt einer SiO_2-Membran 70
3.23 Graphische Darstellung berechneter Primärelektronenpfade 70
3.24 REM-Aufnahmen von inkubierten SiO_2-Membranen 71
3.25 STEM-Aufnahmen von inkubierten SiO_2-Membranen 72
3.26 Skizze der Probe im Verkippungsexperiment 73
3.27 REM-Aufnahmen nach Verkippungsexperiment 73
3.28 Erzeugte AuNP-Mustern auf ITO/PET 74
3.29 AuNP-Muster nach unterschiedlichen Entwicklungszeiten 76
3.30 Graphische Auftragung der zeitlichen Musterveränderung 77
3.31 Aufbau zur elektrischen *in situ*-DC-Messung 78
3.32 $I(U)$-Kennlinien benachbarter und einzelner Strukturen 79
3.33 Bestimmung der Strukturhöhe h_{Struktur} per AFM-Messung. 80
3.34 Strukturwiderstands R in Abhängigkeit der Entwicklungszeit t 82
3.35 Abgrenzung einzelner Unterstrukturen ohne elektrischen Kontakt 83
3.36 AFM-Höhenmessungen unfunktionalisierter Si/SiO_2-Substrate 84
3.37 AFM-Messungen CSPETCS-silanisierter Substrate vor/nach ESL 85
3.38 Strukturiertes Substrat nach Inkubation mit 6 nm AuNP 86
3.39 Vergleich zwischen AFM-Messung und REM-Aufnahme 87
3.40 Strukturiertes Substrat nach Inkubation mit 6 nm AuNP für kürzere Zeit 88
3.41 Skizze eines möglichen Belichtungsrasters 90
3.42 AFM-Höhenprofile zur Bestimmung von Überstrukturen 91
3.43 AFM-Höhenmessung zur Auswertung des Einzelpartikelabstands 92
3.44 Lithographiemuster zur Erzeugung einer Partikelmatrix 94
3.45 AFM-Höhenmessungen des erzeugten Einzelpartikelmusters 94
3.46 AFM-Messung der erzeugten Partikelmatrix 95
3.47 Statistische Verteilung der Partikelanzahl pro Belichtungspunkt 95
3.48 Autokorrelationen zur Bestimmung der Periodizität 96

5.1 Verwendete Apparatur zur Gasphasensilanisierung. 108

B.1 Lithographiemuster für Ringstrukturen SI-2
B.2 Lithographiemuster für gerade Linienstrukturen SI-3

B.3 Lithographiemuster für Kreis- und Einzelpunktstrukturen SI-4

H Tabellenverzeichnis

1.1 Verbesserung der Auflösung in photolithographischen Prozessen 2

2.1 Literaturparameter zur Strukturierung perESL 25

3.1 Theoretisch berechnete Schichtdickenzuwächse 43
3.2 Messergebnisse der Gasphasensilanierung 44
3.3 Optimierungsschritte der Silanisierung mit Ausgangslösung A 45
3.4 Optimierungsschritte der Silanisierung mit Ausgangslösung B 46
3.5 Soll- d_s und Istdurchmesser $\bar{d}_i$ lithographisch erzeugter Kreismuster . . . 49
3.6 Ermittelte Integrale der XPS-Messungen 54
3.7 Unterschiedliche Rand-zu-Rand-Abstände der Kreismuster 61
3.8 Auswertung der Linienbreite erzeugter Ringstrukturen 62
3.9 Statistische Auswertung der AuNP-Muster auf 40 nm SiO_2 69
3.10 Statistische Auswertung der in Abbildung 3.24a gezeigten Strukturen. . . 71
3.11 Kreisdurchmesser und goldbedeckte Flächenanteile nach Entwicklung . . 77
3.12 Einzelpartikelabstände L aus AFM-Messung 92
3.13 Gemittelte horizontale und vertikale Abstände der einzelnen AuNP . . . 93

5.1 Zur Berechnung der Elektronenpfade verwendete Materialdichten. 105
5.2 Liste der verwendeten Substrate und deren Eigenschaften. 105
5.3 Liste der verwendeten Chemikalien und der Aufreinigung. 106
5.4 Bestimmung der Silankonzentration in hergestellten Stammlösungen . . . 109

A.1 Daten zur Dichteabschätzung für CSPECTS. SI-1

I Literaturverzeichnis

[1] Feldheim, D. L.; Keating, C. D. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 1.

[2] Sanders, D. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 321–360.

[3] Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. *Chem Rev* **1999**, *99*, 1801–1822.

[4] Ito,; Okazaki, *Nature* **2000**, *406*, 1027–1031.

[5] Geyer, W.; Stadler, V.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Gölzhäuser, A.; Grunze, M. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2401–2403.

[6] Eck, W.; Stadler, V.; Geyer, W.; Zharnikov, M.; Gölzhäuser, A.; Grunze, M. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 805–808.

[7] Eck, W.; Grunze, M. *Bunsenmagazin* **2009**, *1*, 3–13.

[8] Beyer, A.; Godt, A.; Amin, I.; Nottbohm, C. T.; Schmidt, C.; Zhao, J.; Gölzhäuser, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7233–7238.

[9] Mendes, P. M.; Jacke, S.; Critchley, K.; Plaza, J.; Chen, Y.; Nikitin, K.; Palmer, R. E.; Preece, J. A.; Evans, S. D.; Fitzmaurice, D. *Langmuir* **2004**, *20*, 3766–3768.

[10] Gölzhäuser, A.; Eck, W.; Geyer, W.; Stadler, V.; Weimann, T.; Hinze, P.; Grunze, M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 806–809.

[11] Gölzhäuser, A.; Geyer, W.; Stadler, V.; Eck, W.; Grunze, M.; Edinger, K.; Weimann, T.; Hinze, P. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, *18*, 3414–3418.

[12] Turchanin, A.; Weber, D.; Büenfeld, M.; Kisielowski, C.; Fistul, M. V.; Efe-

tov, K. B.; Weimann, T.; Stosch, R.; Mayer, J.; Gölzhäuser, A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3896–3904.

[13] Turchanin, A.; Beyer, A.; Nottbohm, C. T.; Zhang, X.; Stosch, R.; Sologubenko, A.; Mayer, J.; Hinze, P.; Weimann, T.; Gölzhäuser, A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1233–1237.

[14] Lud, S. Q.; Neppl, S.; Richter, G.; Bruno, P.; Gruen, D. M.; Jordan, R.; Feulner, P.; Stutzmann, M.; Garrido, J. A. *Langmuir* **2010**, *26*, 15895–15900.

[15] Schmid, G.; Decker, M.; Ernst, H.; Fuchs, H.; Grünwald, W.; Grunwald, A.; Hofmann, H.; Mayor, M.; Rathgeber, W.; Simon, U.; Wyrwa, D. *Small Dimensions and Material Properties - A Definition of Nanotechnology*; Europäische Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklung - Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH, 2003.

[16] Goesmann, H.; Feldmann, C. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402–1437.

[17] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem Rev* **2005**, *105*, 1103–1169.

[18] Schmid, G., Ed. *Nanoparticles - From Theory to Application*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

[19] Moss, S. J.; Ledwith, A. *The Chemistry of the Semiconductor Industry*; Blackie, 1987.

[20] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; deGruyter, 1995.

[21] Menz, W.; Mohr, J.; Paul, O. *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*; Wiley-VCH, 2005.

[22] Ulman, A. *Chem Rev* **1996**, *96*, 1533–1554.

[23] Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438–6462.

[24] Bigelow, W.; Pickett, D.; Zisman, W. *J. Colloid Interface Sci.* **1946**, *1*, 513–538.

[25] Netzer, L.; Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 674–676.

[26] Sattler, K. D., Ed. *Handbook of Nanophysics*; CRC Press, Boca Raton Ann Arbor Boston, 2011; Vol. 5.

[27] Jennings, G. K.; Yong, T.-H.; Munro, J. C.; Laibinis, P. E. *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 2950–2957.

[28] Schaeferling, M.; Schiller, S.; Paul, H.; Kruschina, M.; Pavlickova, P.; Meerkamp, M.; Giammasi, C.; Kambhampati, D. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 3097–3105.

[29] Chaki, N. K.; Aslam, M.; Sharma, J.; Vijayamohanan, K. *Proc. Indian Acad. Sci.* **2001**, *113*, 659–670.

[30] Weimann, T.; Geyer, W.; Hinze, P.; Stadler, V.; Eck, W.; Gölzhäuser, A. *Microelectronic Engineering* **2001**, *57-58*, 903–907.

[31] Lide, D. R., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Boca Raton Ann Arbor Boston, 2005.

[32] Jung, Y. J.; La, Y.-H.; Kim, H. J.; Kang, T.-H.; Ihm, K.; Kim, K.-J. K. A.; Park, J. W. *Langmuir* **2003**, *19*, 4512–4518.

[33] Rozkiewicz, D. I.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. *Langmuir* **2005**, *21*, 6337–6343.

[34] Zhu, T.; Fu, X.; Mu, T.; Wang, J.; Liu, Z. *Langmuir* **1999**, *15*, 5197–5199.

[35] Nottbohm, C. T.; Beyer, A.; Sologubenko, A. S.; Ennen, I.; Hütten, A.; Rösner, H.; Eck, W.; Mayer, J.; Gölzhäuser, A. *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 885–892.

[36] Zhou, J.; Ralston, J.; Sedev, R.; Beattie, D. A. *J Colloid Interface Sci* **2009**, *331*, 251–262.

[37] Vallant, T.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H.; Leitner, T.; Resch, R.; Friedbach, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7190–7197, Abschätzung der Silanolgruppenanzahl auf nativem Si.

[38] Desbief, S.; Patrone, L.; Goguenheim, D.; Guérin, D.; Vuillaume, D. *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13*, 2870–2879.

[39] Singh, J.; Whitten, J. E. *J. Phys Chem. C* **2008**, *112*, 19088–19096.

[40] Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92–98.

[41] Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Rondelez, F. *Langmuir* **1995**, *11*, 2357–2360.

[42] Angst, D. L.; Simmons, G. W. *Langmuir* **1991**, *7*, 2236–2242.

[43] Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* **1995**, *11*, 149–155.

[44] Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd ed.; Springer, 2009.

[45] Reimer, L. In *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*, second edition ed.; Hawkes, P. W., Ed.; Springer, 1998.

[46] Hertz, H. *Annalen der Physik* **1887**, *267*, 983–1000.

[47] Planck, M. K. E. L. The Nobel Prize in Physics 1918. Nobelprize.org. 15 Feb 2012, 1918; `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1918/`.

[48] Einstein, A. *Annalen der Physik* **1905**, *322*, 132–148.

[49] Einstein, A. The Nobel Prize in Physics 1921. Nobelprize.org. 15 Feb 2012, 1921; `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/`.

[50] Siegbahn, K. M. Nobel Lecture: Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter. Nobelprize.org. 15 Feb 2012, 1981; `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/siegbahn-lecture.html`.

[51] Ratner, B. D.; Castner, D. G. In *Surface Analysis: The Principal Techniques*, 2nd ed.; Vickerman, J. C., Gilmore, I. S., Eds.; Wiley, 2009.

[52] Shirley, D. A. *Physical Review B* **1972**, *5*, 4709–4714.

[53] Bensebaa, F.; Zhou, Y.; Deslandes, Y.; Kruus, E.; Ellis, T. H. *Surface Science* **1998**, *405*, L472–L476.

[54] Pavlovic, E.; Quist, A. P.; Nyholm, L.; Pallin, A.; Gelius, U.; Oscarsson, S. *Langmuir* **2003**, *19*, 10267–10270.

[55] Böcking, T.; Salomon, A.; Cahen, D.; Gooding, J. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 3236–3241.

[56] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003; `http://srdata.nist.gov/xps/`.

[57] Gruska, B.; Hinrichs, K. In *Surface and Thin Film Analysis*; Friedbacher, G., Bubert, H., Eds.; Wiley, 2011.

[58] Shchukin, E. D.; Pertsov, A. V.; Amelina, E. A.; Zelenev, A. S. In *Colloid and Surface Chemistry*; Möbius, D., Miller, R., Eds.; Elsevier, 2001.

[59] Butt, H.-J.; Kappl, M. *Surface and Interfacial Forces*; Wiley, 2010.

[60] Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; Wiley-Interscience, 1997.

[61] Tsukruk, V. V.; Luzinov, I.; Julthongpiput, D. *Langmuir* **1999**, *15*, 3029–3032.

[62] Stalder, A.; Kulik, G.; Sage, D.; Barbieri, L.; Hoffmann, P. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects* **2006**, *286*, 92–103.

[63] Stalder, A.; Melchior, T.; Müller, M.; Sage, D.; Blu, T.; Unser, M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *364*, 72–81.

[64] Stalder, A. Drop Shape Analysis. `http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/`.

[65] Zeidler, J. *Lithographie und Steindruck*; Ravensburger, 1994.

[66] Waser, R., Ed. *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*; Wiley-VCH, 2003.

[67] Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, *283*, 661–663.

[68] Salaita, K.; Wang, Y.; Mirkin, C. A. *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 145–155.

[69] Gilles, S.; Kaulen, C.; Pabst, M.; Simon, U.; Offenhäusser, A.; Mayer, D. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 295301.

[70] Küller, A.; Eck, W.; Stadler, V.; Geyer, W.; Gölzhäuser, A. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3776–3778.

[71] Lercel, M. J.; Craighead, H. G.; Parikh, A. N.; Seshadr, K.; AND, D. L. A. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1504–1506.

[72] Müller, B. Ein Beitrag zur Untersuchung der Elektronenstreuung und des Proximityeffektes an den Rändern inhomogener Strukturen bei der Elektronenstrahldirektbelichtung. Ph.D. thesis, Universität Siegen, 1989.

[73] Zharnikov, M.; Geyer, W.; Gölzhäuser, A.; Frey, S.; Grunze, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3163–3171.

[74] Harnett, C. K.; Satyalakshmi, K. M.; Craighead, H. G. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2466–2468.

[75] Zharnikov, M.; Grunze, M. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 1793–1807.

[76] Seshadri, K.; Froyd, K.; Parikh, A. N.; Allara, D. L.; Lercel, M. J.; Craighead, H. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15900–15909.

[77] Olsen, C.; Rowntree, P. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3750–3764.

[78] Wang, X.; Hu, W.; Ramasubramaniam, R.; Bernstein, G. H.; Snider, G.; Lieberman, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 9748–9758.

[79] Frey, S.; Rong, H.-T.; Heister, K.; Yang, Y.-J.; Buck, M.; Zharnikov, M. *Langmuir* **2002**, *18*, 3142–3150.

[80] Turchanin, A.; Tinazli, A.; El-Desawy, M.; Großmann, H.; Schnietz, M.; Solak, H. H.; Tampé, R.; Gölzhäuser, A. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 471–477.

[81] Turchanin, A.; Käfer, D.; El-Desawy, M.; Wöll, C.; Witte, G.; Gölzhäuser, A. *Langmuir* **2009**, *25*, 7342–7352.

[82] Chesneau, F.; Hamoudi, H.; Schüpbach, B.; Terfort, A.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4773–4782.

[83] Arumainayagam, C. R.; Lee, H.-L.; Nelson, R. B.; Haines, D. R.; Gunawardane, R. P. *Surface Science Reports* **2010**, *65*, 1–44.

[84] Swiderek, P. *Nachrichten aus der Chemie* **2012**, *60*, 1078–1081.

[85] Turchanin, A.; Schnietz, M.; El-Desawy, M.; Solak, H. H.; David, C.; Gölzhäuser, A. *Small* **2007**, *3*, 2114–2119.

[86] Iqbal, P.; Critchley, K.; Attwood, D.; Tunnicliffe, D.; Evans, S. D.; Preece, J. A. *Langmuir* **2008**, *24*, 13969–13976.

[87] Mendes, P.; Belloni, M.; Ashworth, M.; Hardy, C.; Nikitin, K.; Fitzmaurice, D.; Critchley, K.; Evans, S.; Preece, J. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 884–889.

[88] Schmid, G., Ed. *Nanoparticles - From Theory and Application*; Wiley-VCH, 2004.

[89] Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714–4745.

[90] Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.

[91] Schmid, G., Ed. *Clusters and Colloids - From Theory to Applications*; Wiley-VCH, 1994.

[92] Corain, B., Schmid, G., Toshima, N., Eds. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science - The Issue of Size Control*, first edition ed.; Elsevier, 2008.

[93] Faraday, M. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.

[94] Wen, F.; Englert, U.; Gutrath, B.; Simon, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 106–111.

[95] Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G. H. M.; van der Velden, J. W. A. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634– 3642.

[96] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Disc. Frad. Soc.* **1951**, 55–75.

[97] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *J. Phys Chem.* **1953**, *57*, 670–673.

[98] Frens, G. *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20–22.

[99] Ojea-Jimnez, I.; Romero, F. M.; Basts, N. G.; Puntes, V. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1800–1804.

[100] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*, 13th ed.; Oldenbourg, 2002.

[101] Zhang, J. Z.; Noguez, C. *Plasmonics* **2008**, *3*, 127–150.

[102] Toma, H. E.; Zamarion, V. M.; Toma, S. H.; Araki, K. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1158–1176.

[103] Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706–3712.

[104] Diegoli, S.; Mendes, P. M.; Baguley, E. R.; Leigh, S. J.; Iqbal, P.; Diaz, Y. R. G.; Begum, S.; Hammond, K. C. G. D.; Evans, S. D.; Attwood, D.; Jones, I. P.; Preece, J. A. *Journal of Experimental Nanoscience* **2006**, *1*, 333–353.

[105] Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*; Royal Society of Chemistry, 1988.

[106] Grabar, K. C.; Smith, P. C.; Musick, M. D.; Davis, J. A.; Walter, D. G.; Jackson, M. A.; Guthrie, A. P.; Natan, M. J. *J. Am. Chem. Soc* **1996**, *118*, 1148–1153.

[107] Wang, L.; Montagne, F.; Heinzelmann, H.; Pugin, R. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1689–1692.

[108] Braun, E.; Eichen, Y.; Sivan, U. S. Method for Gold Deposition. 2006.

[109] Elding, L. I.; Gröning, A.-B.; Östen Gröning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1093–1100.

[110] Braun, E.; Eichen, Y.; Sivan, U.; Ben-Yoseph, G. *Nature* **1998**, *391*, 775–778.

[111] Fischler, M.; Simon, U.; Nir, H.; Eichen, Y.; Burley, G. A.; Gierlich, J.; Gramlich, P. M. E.; Carell, T. *Small* **2007**, *3 (6)*, 1049–1055.

[112] Wirges, C. T.; Timper, J.; Fischler, M.; Sologubenko, A. S.; Mayer, J.; Simon, U.; Carell, T. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1–6.

[113] Mendes, P. M.; Preece, J. A. In *Micromanufacturing and Nanotechnology*; Mahalik, N. P., Ed.; Springer GmbH, Berlin, Germany, 2006; Chapter 16, pp 383–396.

[114] Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.;

Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17–30.

[115] Hostetler, M. J.; Templeton, A. C.; Murray, R. W. *Langmuir* **1999**, *15*, 3782–3789.

[116] Pong, B.-K.; Elim, H. I.; Chong, J.-X.; Ji, W.; Trou, B. L.; Lee, J.-Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6281–6287.

[117] Ma, L.-C.; Subramanian, R.; Huang, H.-W.; Ray, V.; Kim, C.-U.; Koh, S. J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 439–445.

[118] Yang, J.; Ichii, T.; Murase, K.; Sugimura, H. *Langmuir* **2012**, *28*, 7579–7584.

[119] Liu, S.; Maoz, R.; Sagiv, J. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 845–851.

[120] Downard, A. J.; Tan, E. S. Q.; Yu, S. S. C. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1283–1288.

[121] Cruickshank, A. C.; Downard, A. J. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5566–5570.

[122] Reyes, D. R.; Mijares, G. I.; Nablo, B.; Briggman, K. A.; Gaitan, M. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8373–8377.

[123] Häkkinen, H. *Nat Chem* **2012**, *4*, 443–455.

[124] Kim, J.; Seidler, P.; Fill, C.; Wan, L. S. *Surface Science* **2008**, *602*, 3323–3330.

[125] Pasternack, R. M.; Amy, S. R.; Chabal23, Y. J. *Langmuir* **2008**, *24*, 12963–12971.

[126] Gilles, S. Nanoimprint-Lithographie als Methode zur chemischen Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik. Ph.D. thesis, RWTH Aachen University, 2011.

[127] Tian, R.; Seitz, O.; Li, M.; Hu, W. W.; Chabal, Y. J.; Gao, J. *Langmuir* **2010**, *26*, 4563–4566.

[128] Kim, J.; Holinga, G. J.; Somorjai, G. A. *Langmuir* **2011**, *27*, 5171–5175.

[129] Neouze, M.-A.; Schubert, U. *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 183–195.

[130] Helmy, R.; Fadeev, A. Y. *Langmuir* **2002**, *18*, 8924–8928.

[131] Markovich, I.; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 453–460.

[132] Chen, K.; Caldwell, W. B.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc* **1993**, *115*, 1193.

[133] Untereker, D.; Lennox, J. C.; Wier, L.; Moses, P.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *81*, 309–318.

[134] Moses, P. R.; Wier, L.; Murray, R. W. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1882–1886.

[135] Saito, N.; Wu, Y.; Hayashi, K.; Sugimura, H.; Takai, O. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 664–667.

[136] Wang, X.; Colavita, P. E.; Metz, K. M.; Butler, J. E.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 11623–11630.

[137] Shyue, J.-J.; Guire, M. R. D.; Nakanishi, T.; Masuda, Y.; Koumoto, K.; Sukenik, C. N. *Langmuir* **2004**, *20*, 8693–8698.

[138] Ballav, N.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15037–15044.

[139] Hamoudi, H.; Chesneau, F.; Patze, C.; Zharnikov, M. *J. Phys Chem. C* **2011**, *115*, 534–541.

[140] Wang, X.; Lieberman, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 7346–7353.

[141] Lud, S. Q.; Steenackers, M.; Jordan, R.; Bruno, P.; Gruen, D. M.; Feulner, P.; Garrido, J. A.; Stutzmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16884–16891.

[142] Chang, T. H. P. *J. Vac. Sci. Technol.* **1975**, *12*, 1271–1275.

[143] Janiak, C.; Meyer, H.-J.; Gudat, D.; Alsfasser, R. *Moderne Anorganische Chemie*, 4th ed.; deGruyter, 2012.

[144] (a) Timper, J.; Gutsmiedl, K.; Wirges, C.; Broda, J.; Noyong, M.; Mayer, J.; Carell, T.; Simon, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7586–7588; (b) Timper, J.; Gutsmiedl, K.; Wirges, C.; Broda, J.; Noyong, M.; Mayer, J.; Carell, T.; Simon, U. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7705–7708.

[145] Keren, K.; Krüger, M.; Gilad, R.; Ben-Yoseph, G.; Sivan, U.; Braun, E. *Science* **2002**, *297*, 72–75.

[146] Harnack, O.; Ford, W. E.; Yasuda, A.; Wessels, J. M. *Nano Letters* **2002**, *2*, 919–923.

[147] Pelster, R.; Simon, U. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 2–14.

[148] Alibart, F.; Pleutin, S.; Guérin, D.; Novembre, C.; Lenfant, S.; Lmimouni, K.; Gamrat, C.; Vuillaume, D. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 330–337.

[149] Alibart, F.; Pleutin, S.; Bichler, O.; Gamrat, C.; Serrano-Gotarredona, T.; Linares-Barranco, B.; Vuillaume, D. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 609–616.

[150] `http://www.nanomotor.de`.

[151] Noyong, M.; Blech, K.; Rosenberger, A.; Klocke, V.; Simon, U. *Meas. Sci. Technol.* **2007**, *18*, N84–N89.

[152] Nečas, D.; Klapetek, P. *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *10*, 181–188.

[153] Hanauer, M.; Pierrat, S.; Zins, I.; Lotz, A.; Sönnichsen, C. *Nano Letters* **2007**, *7*, 2881–2885, Berechnung von f(ka).

[154] Drouin, D.; Couture, A. R.; Joly, D.; Tastet, X.; Aimez, V.; Gauvin, R. *Scanning* **2007**, *29*, 92–101.