

**Elektrochemische Prozesse an  
strukturierten Substraten  
für Anwendungen in neuartigen  
Leitungstechnologien**

**Inaugural - Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom - Chemikerin Gisela Kaltenpoth

aus Hagen

2003





# Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom - Chemikerin Gisela Kaltenpoth

aus Hagen

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Oktober 2003



**Elektrochemische Prozesse an  
strukturierten Substraten  
für Anwendungen in neuartigen  
Leitungstechnologien**

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Grunze

Prof. Dr. Joachim P. Spatz



Meinen Eltern  
Meinem Großvater



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><u>KENNTNISSTAND</u></b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>KOLLOIDE UND LAYER-BY-LAYER-ASSEMBLY</b>	<b>5</b>
2.1.1	KOLLOIDALE LÖSUNGEN	5
2.1.2	VON DER SELBSTORGANISATION ZUR GERICHTETEN ORGANISATION DURCH LBL	7
2.1.3	ANALYSE DES SEQUENTIELLEN SCHICHTWACHSTUMS	11
<b>2.2</b>	<b>ELEKTROCHEMIE</b>	<b>13</b>
2.2.1	GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMIE AN DER PHASENGRENZE FESTKÖRPER / ELEKTROLYT	13
2.2.2	ELEKTROCHEMISCHE METALLABSCHIEDUNG	15
2.2.3	ELEKTROCHEMISCHE TECHNIKEN	20
<b>2.3</b>	<b>LITHOGRAPHISCHE VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENSTRUKTURIERUNG</b>	<b>23</b>
2.3.1	OPTISCHE PROJEKTIONSLITHOGRAPHIE	23
2.3.2	ELEKTRONENSTRAHLLITHOGRAPHIE	25
<b>3</b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL</u></b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>METHODEN</b>	<b>27</b>
3.1.1	RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE (XPS)	27
3.1.2	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE (UV/VIS)	30
3.1.3	ELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM/TEM)	30
3.1.4	RASTER-AUGER ANALYSEN (SAM)	31
3.1.5	KRAFTMIKROSKOPIE (AFM)	31
3.1.6	ELLIPSOMETRIE	31
3.1.7	ZETA-POTENTIAL-BESTIMMUNGEN	32
<b>3.2</b>	<b>STRUKTURIERUNG DER OBERFLÄCHEN</b>	<b>33</b>
3.2.1	STRUKTURIERUNG VON SILICIUM DURCH PHOTOLITHOGRAPHIE	33
3.2.2	STRUKTURIERUNG VON MONOLAGEN DURCH ELEKTRONENSTRAHLLITHOGRAPHIE	36
3.2.3	STRUKTURIERUNG VON OBERFLÄCHEN DURCH MIKROKONTAKTDRUCKEN ( $\mu$ -CP)	39
<b>3.3</b>	<b>CORE-SHELL-PARTIKEL</b>	<b>41</b>
3.3.1	PRÄPARATION DER CORE-SHELL-PARTIKEL	41

3.3.2	ADSORPTIONSVERSUCHE DER PARTIKEL AUF STRUKTURIERTEN OBERFLÄCHEN....	45
3.3.3	ELEKTROPHORESE.....	46
<b>3.4</b>	<b>ELEKTROCHEMIE.....</b>	<b>47</b>
3.4.1	ELEKTROCHEMIE AUF GOLDOBERFLÄCHEN.....	47
3.4.2	ELEKTROCHEMIE AUF SILICIUMOBERFLÄCHEN.....	49
3.4.3	ELEKTROCHEMIE AUF HOPG.....	54
3.4.4	GALVANISIERUNGSEXPERIMENTE.....	56

## **4 ERGEBNISSE..... 57**

<b>4.1</b>	<b>CORE-SHELL-PARTIKEL .....</b>	<b>57</b>
4.1.1	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER PARTIKEL.....	57
4.1.2	SELEKTIVE ADSORPTION AN OBERFLÄCHEN .....	69
4.1.3	SCHALTUNGSENTWÜRFE ZUR REVERSIBLEN KONTAKTIERUNG MITHILFE VON LEITFÄHIGEN CORE-SHELL-PARTIKELN.....	75
<b>4.2</b>	<b>ELEKTROCHEMIE AUF PHOTOLITHOGRAPHISCH STRUKTURIERTEM SILICIUM.....</b>	<b>86</b>
4.2.1	PALLADIUMABSCHIEDUNG UND WASSERSTOFFSENSOR .....	86
4.2.2	SILBERABSCHIEDUNG UND AMMONIAKSENSOR.....	104
4.2.3	KUPFERABSCHIEDUNG .....	112
4.2.4	GOLDABSCHIEDUNG.....	114
<b>4.3</b>	<b>ELEKTROCHEMISCHE KONTAKTIERUNGSEXPERIMENTE.....</b>	<b>117</b>
4.3.1	MIKROSCHALTEREXPERIMENTE.....	117
4.3.2	GALVANISIERUNGSEXPERIMENTE.....	122
4.3.3	SCHALTUNGSENTWURF ZUR REVERSIBLEN KONTAKTIERUNG DURCH ELEKTROCHEMISCHE PROZESSE .....	123
<b>4.4</b>	<b>ELEKTROCHEMISCHE METALLABSCHIEDUNG AUF HOPG .....</b>	<b>125</b>
4.4.1	THEORETISCHE ÜBERLEGUNGEN UND ZIELSETZUNG .....	125
4.4.2	ABSCHIEDUNG VON SILBER.....	126
4.4.3	ABSCHIEDUNG VON KUPFER .....	132
<b>4.5</b>	<b>ELEKTRODENMODIFIKATION DURCH ELEKTRONENSTRAHLINDUZIERTE STRUKTURIERUNG VON SELBSTAGGREGIERENDEN MONOLAGEN .....</b>	<b>134</b>
4.5.1	SELBSTAGGREGIERENDE ALKANTHIOLMONOLAGEN AUF GOLD.....	134
4.5.2	SELBSTAGGREGIERENDE HYDROXYBIPHENYLMONOLAGEN AUF H-TERMINIERTEM SILICIUM.....	148

## **5 DISKUSSION UND FAZIT..... 153**



<b><u>6 VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN.....</u></b>	<b><u>161</u></b>
<b><u>7 LITERATURVERZEICHNIS.....</u></b>	<b><u>163</u></b>
<b><u>8 PUBLIKATIONSLISTE.....</u></b>	<b><u>173</u></b>
<b><u>DANKSAGUNG.....</u></b>	



# 1 Einleitung

„ ...Visions for tomorrow's cars...

Mit seinen Forschungsfahrzeugen sorgt DaimlerChrysler immer wieder für Aufsehen. Futuristisches Design und technische Innovationen lassen spüren, wie die Autos der Zukunft aussehen. Der Aufbau eines neuen Forschungswagens ist keine technische Spielerei, bei der alles Machbare verwirklicht wird. Im Mittelpunkt stehen die Wünsche zukünftiger Kunden.<sup>1</sup> “

DaimlerChrysler AG  
HighTech-Report 2/2002

Obwohl die Automobilindustrie ständig mit technischen Innovationen bei laufend verbesserten Qualitätszielen aufwartet, scheinen grundlegende Herausforderungen wie zum Beispiel die einer optimalen Organisation von Signalaustausch zwischen den verschiedenen Komponenten und der Leistungsansteuerung von Verbrauchern noch nicht gelöst: Die Länge des Kabelbaumes einer modernen Limousine beträgt momentan beispielsweise etwa 3 km bei einem Gewicht von circa 39 kg, und 30 Steuergeräte, mehr als 100 Elektromotoren und etwa 1900 Leitungen sind im Einsatz.<sup>2,3</sup>

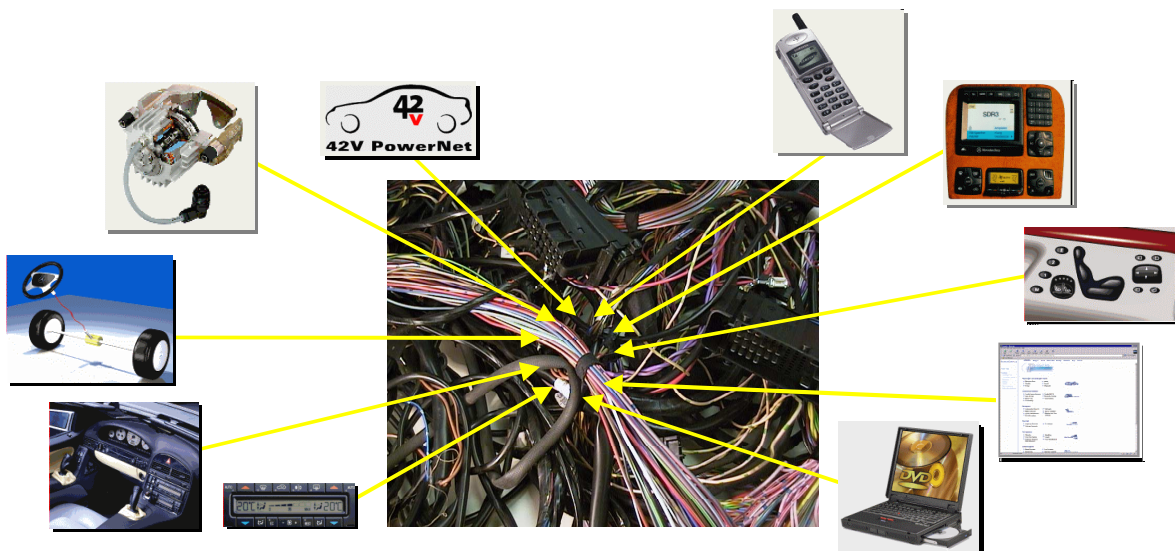


Abb. 1.1: "Kabelsalat" in einer Limousine aus dem Jahre 1999 und zukünftige Anforderungen wie z. B. 42 V-Bordnetz, Telekommunikation, X-by-Wire etc.

Dies bedingt aufwendige Fertigungs- und Montageprozesse mit den damit verbundenen Schwierigkeiten bei Reparaturen. Nicht zuletzt variiert bei jedem

Fahrzeug die Position des Kabelbaumes, der sich insgesamt zu einem nennenswerten Kostenfaktor für die Automobilindustrie entwickelt hat. Weiterhin kann die Zuverlässigkeit der Steckverbinder, die im Einbauort Vibrationen, Verschmutzung, hohen Temperaturen und einer enormen Bandbreite an Stromtragfähigkeit (von einigen mA Prüfstrom im Airbag bis hin zu 30 A Blockstrom im Sitzverstellmotor) ausgesetzt sind, mit dem Fortschritt in der Elektronik nicht mithalten. Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der Verkabelung bei einer gleichzeitigen Einsparung an Gewicht und Volumen sind daher wünschenswert und ein akutes Thema in der Forschung.

Als Lösungsmöglichkeiten stehen Folienleiter, sogenannte Flexible Flat Cables (FFC) und Flexible Printed Circuits (FPC), zur Verfügung. Solche Folienleiter bestehen einerseits durch ihr geringes Gewicht, andererseits durch die Möglichkeit der Integration der Elektronik- und Elektrik-Komponenten auf die Folie. Ein weiterer Vorteil ist der vereinfachte Einbauprozess,

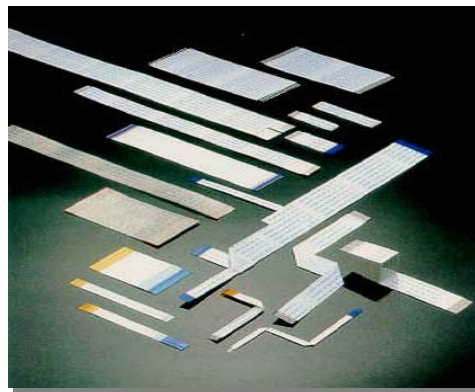


Abb. 1.2: Folienleiter.

der unter anderem die Folienleiter an immer der gleichen Stelle platziert und sie daher bei Reparaturen leicht zugänglich macht. Die zuverlässige, kostengünstige Verschaltung der einzelnen Folienleiter stellt jedoch eine Herausforderung dar, der momentan ebenfalls nur durch konventionelle, aufwendige Steckverbindungen begegnet werden kann.

Zur einfacheren Verschaltung u. a. dieser Folienleiter in Flachkabel-Knoten scheint ein gerichtetes Wachstum leitfähiger Strukturen erstrebenswert. Fernziele dabei sind sogenannte Self-X-Eigenschaften der Verschaltungen. Self-X-Eigenschaften können in elementare und intelligente Self-X-Eigenschaften eingeteilt werden, wobei erstere durch Begriffe wie Selbstadaption, Selbstheilung und Selbstdiagnose, letztere durch Selbstreflexion und Selbstkonfiguration definiert werden. Die Kombination dieser Eigenschaften sollte zu einem evolutionären Fortschritt der Funktionen im Fahrzeug führen<sup>3</sup> („Fahrzeug-DNA“, Abb. 1.3). So gesehen läßt die Fahrzeugentwicklung Parallelen zu biogenetischen Speichervorgängen und neuronalen Systemen erkennen.

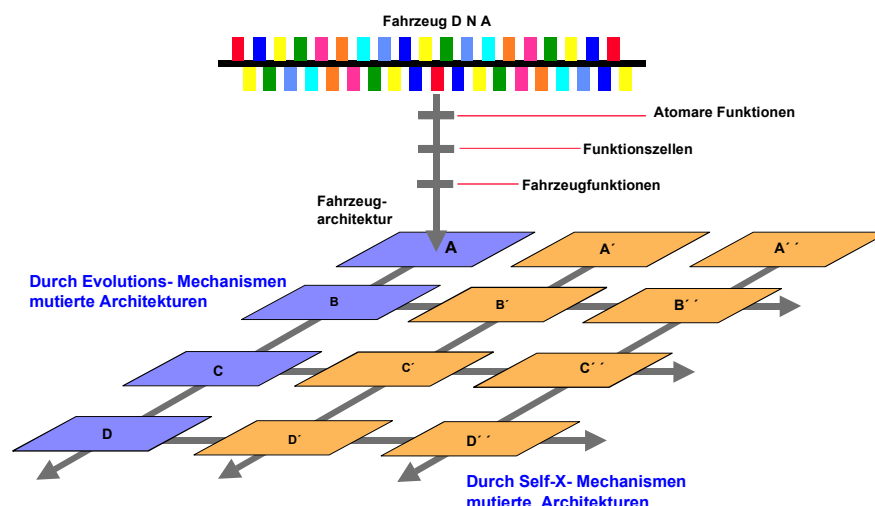


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der "Evolutionären Architektur" eines Fahrzeugs.<sup>3</sup>

Speziell im peripheren Nervensystem können strukturierte Nervennetze durch gerichtete Navigation von Axonen (neuronalen Wachstumskegel<sup>4</sup>) auf Effektoren (Muskeln und Drüsen) und Akzeptoren (Sinneszellen) zuwachsen.<sup>5</sup> Die Richtung des Wachstums wird durch Steuergrößen wie chemische oder physikalische Gradienten sowie attraktive und repulsive Kräfte<sup>6</sup> beeinflusst. Nervennetze haben aufgrund der Semipermeabilität ihrer Membranen sowie der Existenz spannungsabhängiger Kanäle und aktiver Pumpmechanismen die Fähigkeit, elektrische Impulse über weite Distanzen dauerhaft weiterzuleiten. Die Übertragung der elektrischen Impulse (Aktionspotentiale) von Zelle zu Zelle erfolgt dann durch unterschiedliche Transmittersubstanzen, die durch ihre Bindungsfähigkeit an spezifische Rezeptoren die Nachfolgezelle depolarisieren und somit die elektrischen Impulse weiterleiten.

Ein Übertrag dieser Eigenschaften auf physikalisch-chemische Systeme könnte ein großer Schritt in Richtung zur Realisierung oben genannter Self-X-Eigenschaften sein. Eine Selbstkonfiguration der Komponenten im Fahrzeug könnte durch selbstorganisierende Systeme erreicht werden. Die gerichtete Selbstorganisation einzelner Bauteile zum Erstellen leitfähiger Systeme ist ein aktuelles Forschungsthema, dem sich unterschiedlichste Forschungsgruppen widmen. Während die Gruppe um George Whitesides das Self-Assembly von mesoskopischen Einheiten durch Kapillar-,<sup>7</sup> elektrostatische<sup>8</sup> oder hydrodynamische Kräfte<sup>9</sup> untersucht, arbeiten die Gruppen um Charles Lieber<sup>10,11</sup> und Thomas Mallouk<sup>12,13</sup> mit Nanodrähten, die durch Strömungstechnik,<sup>10,11</sup> im

elektrischen Feld<sup>12</sup> oder durch chemische Wechselwirkungen<sup>13</sup> ausgerichtet und zu strukturierten, leitfähigen Einheiten zusammengefügt werden. Ein anderer Ansatz bedient sich elektrochemischer Prozesse, wie z. B. der Spatially Coupled Bipolar Electrochemistry (SCBE)<sup>14</sup> oder der Elektrophorese,<sup>15</sup> mit denen ein gerichtetes Wachstum von leitfähigen Strukturen im elektrischen Feld erreicht werden kann. Auch elektrorheologische und magnetorheologische Fluide sowie Ferrofluide<sup>16</sup> besitzen die Fähigkeit, sich entlang eines elektrischen oder magnetischen Feldgradienten auszurichten. Eine chemisch schaltbare Verbindung zwischen zwei leitfähigen Kontakten kann beispielsweise durch eine spannungsinduzierte Konformations- und Ladungsänderung von Catenanen realisiert werden,<sup>17</sup> und mit molekularen Drähten (molecular wires) können Lücken im Nanometermaßstab zwischen Partikeln oder Elektroden überbrückt werden, wobei jedoch die Leitfähigkeit oftmals zu niedrig für einen Einsatz in technischen Anwendungen ist.<sup>18</sup>

Diese Arbeit befaßt sich mit elektrochemischen Prozessen an strukturierten Substraten zur Anwendung in neuartigen Leitungstechnologien mit dem Fernziel der Realisierung selbstheilender und selbstkonfigurierender Eigenschaften. Als mögliche Strategien zur schaltbaren Kontaktierung dreidimensionaler Netzwerke wurden die reversible Selbstaggregation modifizierter Nanopartikel und der Einsatz elektrochemischer Prozesse gewählt. Die Anwendung leitfähiger Nanopartikel bringt eine Vielzahl modifizierbarer Parameter physikalischer und chemischer Art (wie z. B. Größe, Ladung, Oberflächenterminierung...) mit sich, die einerseits die selektive Adsorption der Partikel auf unterschiedlich strukturierten Oberflächen realisierbar machen. Andererseits könnten an derartigen Systemen elektrophoretische Prozesse zur gerichteten Organisation der Partikel führen. Der Einsatz für reversible Verschaltungen in neuartigen Leitungstechnologien scheint daher aussichtsreich. Elektrochemische Metallabscheidungen an natürlich und künstlich vorstrukturierten Substraten sollen Aufschluß darüber geben, ob und inwieweit selektive Abscheidungen leitfähiger Strukturen im Nanometermaßstab sinnvoll eingesetzt werden können. Der Vorteil des Einsatzes elektrochemischer Prozesse liegt in der hohen Kompatibilität zum Fahrzeug, da eine elektrische Signalgebung zu einer gerichteten Metallabscheidung und somit einem Kontaktwachstum führen könnte.

## 2 Kennnisstand

Der Stand der wissenschaftlich-technischen Erkenntnisse zu den Hauptthemen der vorliegenden Arbeit, d. h. zum Layer-by-Layer-Assembly an Kolloiden, zur Elektrochemie und zur Oberflächenstrukturierung, soll in diesem Kapitel dargestellt werden.

### 2.1 Kolloide und Layer-by-Layer-Assembly

Im letzten Jahrzehnt haben Wissenschaftler aus unterschiedlichsten Bereichen nach einer vielseitigen, neuen Methode zur Synthese dünner Schichtfolgen gesucht. Da die Layer-by-Layer-Technik (LbL) eine vielseitige Methode für die Synthese von funktionalen Filmen eröffnet, hat sie zunehmendes Interesse erfahren. Die Beschichtung von Kolloiden durch LbL-Technik eröffnet die Möglichkeit der gezielten Modifikation der Partikeloberflächen.

### 2.1

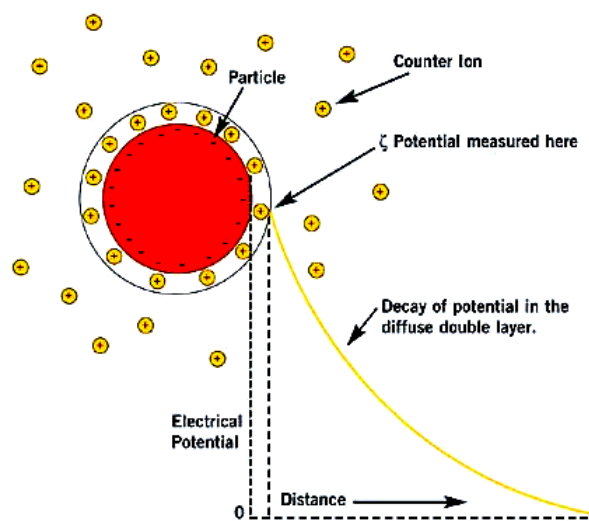
#### 2.1.1 Kolloidale Lösungen

Die Chemie von Kolloiden („Kolloid“ von κόλλα = Leim und εἶδος = Aussehen: trüb wie Leim aussehende Suspensionen<sup>19</sup>) wird aufgrund ihrer großen Oberfläche überwiegend von Oberflächeneffekten bestimmt. Kolloide sind wegen ihrer großen Oberfläche thermodynamisch instabil gegenüber der kompakten (aggregierten) Form, und ihre Stabilität beruht auf kinetischen, nicht auf thermodynamischen Effekten. Die anziehende Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird durch die langreichweitige van-der-Waals-Anziehung bestimmt. Wäre diese die einzige Kraft, die auf kolloidale Teilchen wirken würde, würden die Partikel irreversibel koagulieren und aus der Suspension ausfallen. Zur Stabilisierung der Teilchen benötigt man daher Stabilisierungsmechanismen, die die Aggregation verhindern. Üblicherweise werden zur Kolloidstabilisierung entweder die sterische Stabilisierung oder die Ladungsstabilisierung angewendet.<sup>19</sup>

Bei der sterischen Stabilisierung überzieht man die Kolloidteilchen mit einer Polymerschicht, die bei einer Annäherung der Teilchen eine entropische Abstoßung der überlappenden Polymerhüllen bewirkt. Wenn diese

Abstoßungskräfte größer sind als die van-der-Waals-Anziehungskräfte, sind die Teilchen in der Lösung stabil.

Die Ladungsstabilisierung erfolgt durch die Adsorption eines Ions auf der Oberfläche der Partikel (z. B. Sulfationen auf Polystyrolpartikeln). Das Kolloidteilchen kann dann als Makroion mit 100 – 10000 Elementarladungen aufgefaßt werden. Die Gegenionen der adsorbierten Ionen verbleiben nahe der Oberfläche und bilden eine elektrische Doppelschicht aus (Abb. 2.1.1), die die Ladungen der Teilchen gegeneinander abschirmt. Das elektrische Potential an der Oberfläche der Teilchen wird elektrokinetisches oder Zeta-Potential genannt.<sup>20</sup>



**Abb. 2.1.1:** Schematisches Modell der elektrostatischen Doppelschicht eines Kolloidteilchens und Darstellung des Zetapotentials im Potentialverlauf (aus <sup>21</sup>).

Da die Doppelschicht im allgemeinen diffus ist und die Teilchen nur unvollständig voneinander abschirmt, wirkt eine elektrostatische Abstoßung auf die Teilchen, die normalerweise die van-der-Waals-Anziehung übersteigt und die Partikel somit vor der Koagulation bewahrt.

Die Zugabe von Salz kann die Abschirmung zwischen den Teilchen erhöhen, wodurch die Reichweite der Coulombkraft verringert wird. Die Abschirmlänge oder Debye-Länge, die sich aus der Debye-Hückelschen Theorie berechnet, nimmt durch die zusätzlich vorhandenen Ionen ab. Das abgeschirmte Coulomb-Potential  $V_i$  im Abstand  $r$  ergibt sich aus der Gleichung 2.1.1 zu:<sup>22</sup>

$$V_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} e^{-\frac{r}{r_D}}, \quad \text{Gl. 2.1.1}$$



und die Debye'sche Länge  $r_D$  ergibt sich hierbei aus

$$r_D^2 = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_i}{\rho_i} \quad \text{Gl. 2.1.2}$$

mit der Ladungsdichte  $\rho_i$ , die direkt von der Ionenstärke der Lösung abhängt. Die elektrostatische Doppelschicht wird also durch eine Erhöhung der Ladungsdichte komprimiert. Eine Erhöhung der Ionenstärke der Suspension kann somit zu einer Koagulation der Teilchen führen.

Ein zusammenfassendes Modell für die Wechselwirkungen in einem Kolloidsystem liefert die DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)-Theorie.<sup>19</sup> Wie aus Abb. 2.1.2 ersichtlich wird, bestimmt die Summe der anziehenden van-der-Waals-Kräfte und der abstoßenden elektrostatischen Doppelschicht die Stabilität des Systems.

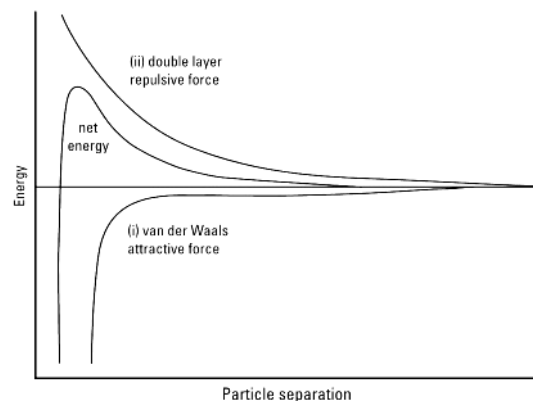


Abb. 2.1.2: Zur Stabilität des Kolloidsystems beitragende Kräfte nach der DLVO-Theorie (aus<sup>23</sup>).

### 2.1.2 Von der Selbstorganisation zur gerichteten Organisation durch LbL

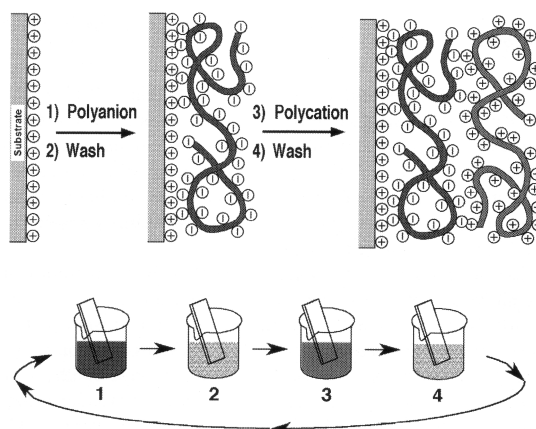
Angenommen, man untersucht die Selbstorganisation z. B. von Molekülen auf einer Oberfläche und ist mit der Anordnung der Moleküle im Gleichgewichtszustand nicht zufrieden. Ein Weg zur Verbesserung der Ergebnisse wäre es, die chemische Struktur der beteiligten Moleküle zu verändern und auf zufriedenstellendere Ergebnisse bei der Selbstorganisation zu hoffen. Dies ist oft sehr zeitaufwendig, da selbst im günstigsten Falle mehrere Optimierungszyklen benötigt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur gezielteren Synthese der gewünschten Struktur liegt in der Anwendung eines Präparationsprotokolls, das die Gleichgewichtseinstellung verhindert, indem es jede einzelne Komponente kinetisch in einem vordefinierten Raum begrenzt. Eines der wenigen Beispiele in dieser Richtung ist die seit fast 70 Jahren bekannte Langmuir-Blodgett-Technik (LB), bei der zunächst Monolagen auf einer Wasseroberfläche gebildet und anschließend auf ein festes Substrat übertragen werden.<sup>24</sup> Die Wiederholung der Prozedur führt zu Multischichten. Mit der LB-Technik konnten auf elegante Art und Weise Manipulationen im Nanometermaßstab ausgeführt werden, da einzelne molekulare Schichten mit hoher Präzision aufgebaut werden konnten.<sup>25</sup> Leider ist die LB-Technik hinsichtlich der Auswahl der zur LB-Abscheidung geeigneten Komponenten relativ begrenzt, und Moleküle sind weiterhin häufig nicht ausreichend in ihrem vordefinierten Raum begrenzt und können sich während oder nach der Abscheidung umverteilen.

Eine weitere Methode, durch die sich ein stabiles Multischichtsystem durch einfache Präparationsschritte aufbauen läßt, ist die Layer-by-Layer-Technik.

### *Die Layer-by-Layer-Technik*

Bei der LbL-Technik können Multischichten aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten sequentiell aufgebaut werden. Zunächst wird auf einem z. B. positiv geladenen Substrat ein negativ geladener Polyelektrolyt adsorbiert. Nach dem anschließenden Waschschrift kann als nächste Schicht ein positiv geladener Polyelektrolyt adsorbiert werden, usw. (s. Abb. 2.1.3). Auf diese Art und Weise können Multischichten mit komplexen Funktionalitäten aus einer Vielzahl von Reagentien auf unterschiedlichen Substraten hergestellt werden.<sup>26</sup> Anwendungen von Multischichten liegen zum Beispiel in Korrosionsschutz,<sup>27</sup> antireflektierenden<sup>28</sup> oder antistatischen Beschichtungen, Biokompatibilität<sup>29</sup> und chemischen oder biologischen Sensoren.<sup>30</sup> Reagentien für die LbL-Technik überspannen den Bereich von kleinen organischen Molekülen oder anorganischen Komponenten<sup>31</sup> über Makromoleküle<sup>32</sup> und Biomakromoleküle (z. B. DNA oder Proteine)<sup>33</sup> bis hin zu metallischen, oxidischen oder Latex-Kolloiden.<sup>34</sup>

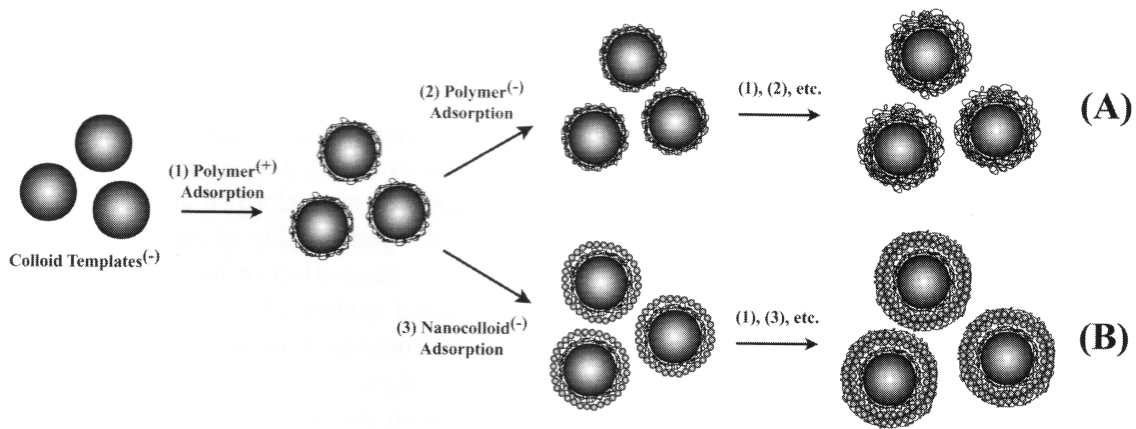


**Abb. 2.1.3:** Schematisches Modell der zwei ersten Abscheidungsschritte einer LbL-Abscheidung. Der LbL-Prozeß kann zum Beispiel auf Glasträgern in Bechergläsern erfolgen. Es werden nacheinander entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte auf dem (hier positiv) geladenen Substrat adsorbiert (aus <sup>25</sup>).

### Core-Shell-Partikel

Die Anwendung der LbL-Technik auf Kolloide ist ein vielversprechender Ansatz für die Darstellung von beschichteten Partikeln mit speziellen Eigenschaften (z. B. optisch, biologisch) für Anwendungen z. B. in der Biosensorik,<sup>35</sup> der Enzymkatalyse<sup>36</sup> oder im Drug Delivery.<sup>37</sup> Eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Beschichtung und Anwendung derartiger Kolloide ist ihre Stabilität, die von der elektrostatischen und sterischen Abstoßung und van-der-Waals-Anziehung beeinflusst wird (vgl. Kapitel 2.1.1).<sup>38</sup> Um kolloidale Partikel uniform durch LbL-Technik beschichten zu können, müssen Parameter wie Partikelkonzentration und -größe, Polyelektrolytkonzentration, -länge und -art sowie der Salzgehalt der Lösung optimiert werden. Üblicherweise wird die LbL-Technik an Kolloiden durch Zusatz des ersten Polyelektrolyten begonnen, gefolgt von einem Zentrifugations- und Waschschrift zur Abtrennung von nicht-adsorbiertem Polyelektrolyt, anschließend wird der entgegengesetzt geladene zweite Polyelektrolyt hinzugegeben und wiederum zentrifugiert (s. Abb. 2.1.3 und 2.1.4). Auch Nanopartikel, Biomoleküle etc. (s. o.) können adsorbiert werden. Die Adsorption von metallischen Nanopartikeln kann zur Ausbildung leitfähiger Schalen um die Kolloide führen, wenn nach der Adsorption eine stromlose Abscheidung an den als Katalysator wirkenden Metallpartikeln erfolgt.<sup>39</sup> Die Adsorptionsprozedur kann beliebig oft wiederholt werden, wobei jedoch in den

Zentrifugationsschritten eine nicht unwesentliche Menge<sup>40</sup> Material verloren geht, und weiterhin die Aggregation der Kolloidpartikel vermieden werden muß.



**Abb. 2.1.4:** Schematische Darstellung der LbL-Technik an Kolloiden. Die Schichten können z. B. aus Polyelektrolyten (A) oder Nanopartikeln (B) bestehen. Die kolloidalen Template können synthetischen (Latexe, Metalle etc.) oder biologischen (Proteine, Zellen) Ursprungs sein und Durchmesser vom Nano- in den Mikrometerbereich besitzen (aus<sup>41</sup>).

Zur Verhinderung der Aggregation müssen die Partikel eine hohe Oberflächenladung besitzen, damit die elektrostatischen Abstoßungskräfte die van-der-Waals-Anziehung übersteigen, und es sollte in möglichst verdünnter Lösung gearbeitet werden. Der Salzgehalt der Polyelektrolytlösung beeinflusst hierbei die interkolloidalen Wechselwirkungen und in gewissem Ausmaß auch die Dicke der Polyelektrolytschichten: Eine hohe Salzkonzentration führt zu einer Verringerung der Abschirmlänge zwischen den Kolloidteilchen („Kompression der elektrostatischen Doppelschicht“<sup>42</sup>, s. auch 2.1.1) und somit auch zu dickeren Polyelektrolytschichten, da die elektrostatische Abstoßung zwischen den Schichten durch die hohe Ionenstärke teilweise kompensiert werden kann.<sup>43</sup>

### *Hollow Spheres*

Im Jahre 1998 gelang es der Arbeitsgruppe um Prof. Möhwald erstmals, die Kerne von mittels LbL-Technik beschichteten Core-Shell-Partikeln aufzulösen.<sup>44</sup> Derartig „hohle Kugeln“ oder auch „smart capsules“<sup>45</sup> haben vielseitige Eigenschaften: Die Permeation von niedrigmolekularen Teilchen in den Hohlraum kann durch pH, Ionenstärke, Temperatur oder sogar Licht gesteuert werden, und

im Inneren können dann physikalische und chemische Prozesse wie Kristallisationen, Ausfällungen, Polymerisationen, enzymatische und heterogene Katalysen, Photokatalysen und Crosslinking ablaufen. Die ersten Beispiele für hollow capsules waren Core-Shell-Partikel, deren Melamin-Formaldehyd (MF)-Kerne in 1 M Salzsäure aufgelöst werden konnten, und Polystyrolkerne, die sich bei Behandlung in THF auflösen (s. Abb. 2.1.5). Die übrigbleibenden Polyelektrolyt-Schalen sind mechanisch recht stabil.<sup>46</sup>

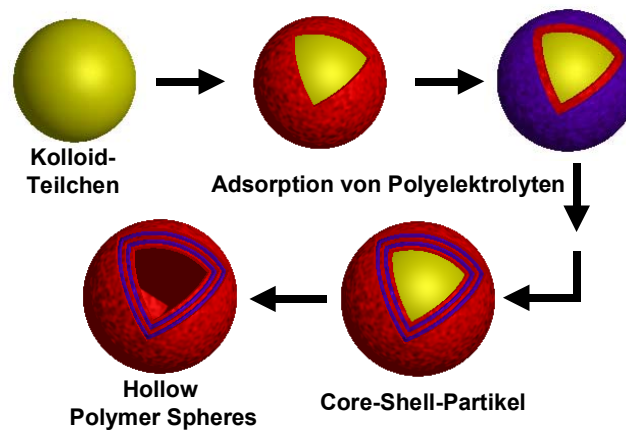


Abb. 2.1.5: Layer-by-Layer-Technik von Polyelektrolyten an einem Kolloidteilchen mit anschließender Auflösung des Kerns unter Ausbildung einer hohlen Kugel.

Die wohl am weitesten diskutierte Anwendung der smart capsules liegt im Drug Delivery: Wenn die Permeation von wirksamen Stoffen in die Kapseln und anschließend eine kontrollierte Freisetzung aus den Kapseln erfolgen kann, sind wichtige Bedingungen für vielversprechende Botenstoffe erfüllt.<sup>45</sup>

### 2.1.3 Analyse des sequentiellen Schichtwachstums

#### *Ex-situ-Charakterisierung*

Eine häufig angewendete *ex-situ* Methode zum Verfolgen des sequentiellen Schichtwachstums der Polyelektrolytschale ist die UV/Vis-Spektroskopie, die für alle optisch absorbierenden Systeme anwendbar ist. Das wohl am besten charakterisierte Beispiel ist das System Poly(styrolsulfonat) / Poly(allylaminhydrochlorid) (PSS / PAH), bei dem die aromatischen Chromophorgruppen der Styroleinheit des PSS bei 195 nm und

226 nm absorbieren. Wenn man nach jedem Abscheidezyklus die UV/Vis-Spektren aufnimmt und die Intensität der zunehmenden Absorption gegen die Anzahl der abgeschiedenen Schichten aufträgt, erhält man im Idealfall eine Gerade, deren Steigung die Absorption pro Layerpaar angibt.<sup>25</sup> Die Schichtdicke kann auch per Ellipsometrie oder per Röntgenreflektometrie bestimmt werden. Mit zunehmender Schichtenzahl nimmt dabei die Anzahl der Beugungsmaxima zu.

### *In-situ-Charakterisierung*

Der Nachteil der obengenannten Methoden ist die Notwendigkeit zum Unterbrechen des Abscheideprozesses und zum Trocknen der Proben für jede Messung. Die am häufigsten verwendeten *in-situ* Methoden sind Messungen des Zetapotentials<sup>47</sup> und Frequenzmessungen mit einer Quartz-Mikrowaage,<sup>48</sup> aber auch Methoden wie Oberflächenschwingungsspektroskopie,<sup>49</sup> *in-situ*-Kraftmikroskopie,<sup>50</sup> Infrarotspektroskopie,<sup>51</sup> second harmonic generation<sup>52</sup> und viele andere können individuell angewendet werden. Messungen des Zetapotentials werden hauptsächlich zur Charakterisierung des LbL-Assembly an Kolloiden angewendet. Die Ergebnisse beweisen, daß die Adsorption jeder nachfolgenden, entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytschicht zu einer Überkompensation der vorherigen Oberflächenladung führt.<sup>53</sup> Elektrostatische Wechselwirkungen tragen also wesentlich zum Multischichtaufbau aus positiv und negativ geladenen Komponenten bei, je nach Art der chemischen Natur der Komponenten können jedoch auch andere Wechselwirkungen wie van-der-Waals, Wasserstoffbrücken oder Ladungstransfer in unterschiedlichen Ausmaß involviert sein.

## 2.2 Elektrochemie

Bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen (Me) auf Festkörpern existieren unterschiedliche Phasengrenzen. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme bestehen aus einem Silicium (Si) / Elektrolyt-, Graphit (HOPG) / Elektrolyt- oder Metall/Monolage (Au/SAM) / Elektrolyt-Übergang. Die wichtigsten Zusammenhänge der Elektrochemie an der Phasengrenze Festkörper / Elektrolyt sollen hier kurz erläutert werden. Weiterhin werden die Grundlagen der elektrochemischen Metallabscheidung und Metallphasenbildung sowie die verwendeten Techniken erläutert.

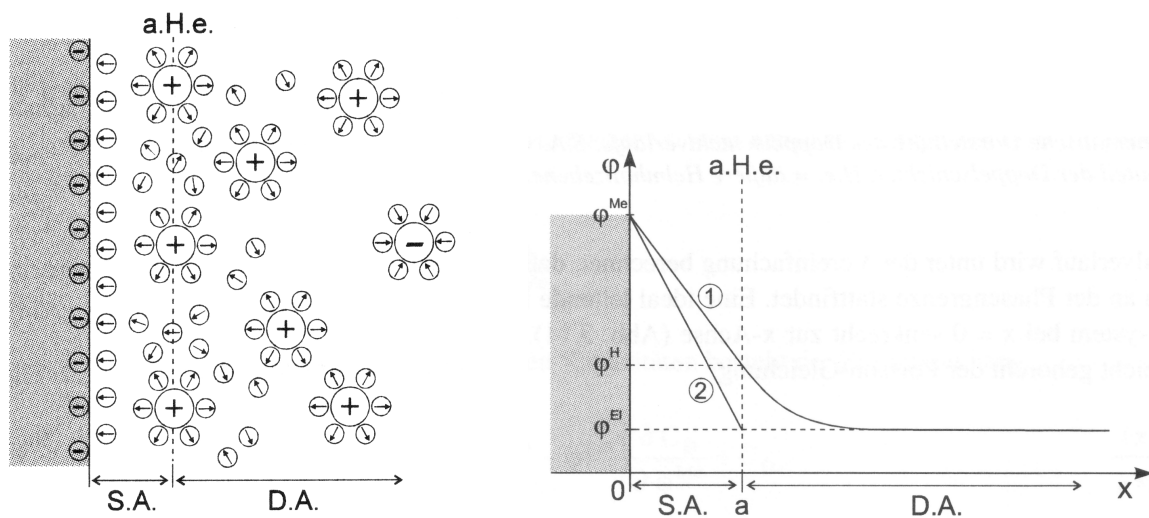
### 2.2.1 Grundlagen der Elektrochemie an der Phasengrenze Festkörper / Elektrolyt

#### *Struktur der Phasengrenze Metall / Elektrolyt*

An der Phasengrenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten treten Potentialdifferenzen auf, da beide Phasen dieser Grenzfläche elektrisch geladen sind.<sup>54</sup> Das Gesamtsystem verhält sich nach außen elektrisch neutral. Die hohe Leitfähigkeit des Metalls verhindert die Bildung einer Raumladungszone im Inneren des Festkörpers, so daß sich der Ladungsüberschuß nur auf der Metalloberfläche konzentriert. Diese Überschussladung wird betragsmäßig durch eine Gegenladung im Elektrolyten kompensiert.

Aufgrund von Wechselwirkungen mit der Metallelektrode werden im Elektrolyten einzelne Moleküle und solvatisierte Ionen an der Oberfläche adsorbiert und Solvensmoleküle ausgerichtet. Man unterscheidet zwischen spezifisch und unspezifisch adsorbierten Ionen, wobei die spezifisch adsorbierten Ionen unter Verlust von Teilen ihrer Solvathülle im direkten Kontakt zum Metall stehen und mit den ebenfalls an der Festkörperoberfläche adsorbierten Lösungsmittelmolekülen die sogenannte innere Helmholtz-Ebene bilden. Die unspezifisch adsorbierten Ionen verbleiben vollständig solvatisiert und werden durch Coulombkräfte von der Elektrodenoberfläche angezogen. Die Mittelpunkte der unspezifisch / physikalisch adsorbierten Moleküle bilden die äußere Helmholtz-Ebene. Die innere und äußere Helmholtz-Ebene formen zusammen die

starre oder Helmholtz-Schicht. Die folgende, ins Elektrolytvolumen reichende Raumladungszone, in der die thermische Bewegung der Ionen den elektrostatischen Kräften der Oberfläche entgegenwirkt, wird diffuse oder Gouy-Chapman-Schicht genannt. Beide Schichten bilden zusammen die elektrochemische Doppelschicht (vgl. auch 2.1.1). Das Elektrodenpotential fällt über die starre Schicht linear, über die diffuse Schicht exponentiell bis auf das Potential der Lösung ab (s. Abb. 2.2.1).



**Abb. 2.2.1:** Schematischer Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht und Potentialverlauf an der Phasengrenze Metall / Elektrolyt. a.H.e.: äußere Helmholtzebene, S.A.: starrer Anteil, D.A.: diffuser Anteil der Doppelschicht und  $\varphi$ : Potential. Kurve 1 und 2 entsprechen dem Verlauf bei geringer (1) bzw. hoher (2) Elektrolytkonzentration (aus <sup>59</sup>).

### Struktur der Phasengrenze Halbleiter / Elektrolyt

Die Ladungsträgerkonzentration eines Halbleiters liegt um Größenordnungen unter der von metallischen Leitern, bei intrinsischen Halbleitern beträgt sie etwa  $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und liegt damit unter derjenigen von Elektrolytlösungen (etwa  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Bei Kontakt einer Halbleiterelektrode mit einem Elektrolyten bildet sich an der Phasengrenze eine Potentialdifferenz aus, die aufgrund der niedrigeren Leitfähigkeit hauptsächlich im Inneren des Halbleiters abfällt und im Elektrolyten quasi konstant verläuft. Der Potentialverlauf ist also gerade umgekehrt zu dem Verlauf an der Phasengrenze Metall / Elektrolyt. Die Potentialdifferenz zwischen der Elektrodenoberfläche und der äußeren



Helmholtzebene, bei Metallelektroden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Ladungsdurchtritt, ist bei Halbleitern somit gering und lässt sich durch ein angelegtes Potential nur schwer beeinflussen, während sich die Dichte freier Ladungsträger an der Oberfläche variieren lässt.

### *Das Nullladungspotential*

Das Nullladungspotential  $E_{PZC}$  beschreibt die Spannung, bei der sich auf der Elektrode keine Nettoladung befindet, d.h. an der Grenzfläche Festkörper / Elektrolyt halten sich keine spezifisch adsorbierten Ionen auf.<sup>54</sup> Bei vom  $E_{PZC}$  abweichenden Elektrodenpotentialen verteilt sich ein Teil des angelegten Potentials von der Ebene der nächsten Annäherung der unspezifisch adsorbierten Ionen (a.H.E.) auf die diffuse Schicht. Dieses positive oder negative Potential führt dort zu Abweichungen in den Konzentrationswerten der Ionen in der Doppelschicht in Bezug auf ihre Volumenwerte.<sup>55</sup> Zusätzlich wird das Überpotential, welches auf die elektroaktiven Spezies in der a.H.e. wirkt, durch diese Potentiale verringert. Das Nullladungspotential kann über die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Metalls und die Differenz der äußeren Potentiale zwischen dem Metall und dem Elektrolyten beschrieben werden. Das Nullladungspotential ist vom offenen Zellpotential, welches sich an einer Elektrode ohne Einwirkung eines äußeren Potentials einstellt, zu unterscheiden.<sup>56</sup> Letzteres wird bestimmt durch die Gleichgewichtseinstellung der elektrochemischen Potentiale.

## **2.2.2 Elektrochemische Metallabscheidung**

### *Faradaysche Prozesse*

An der Grenzfläche Festkörper / Elektrolyt können verschiedene Reaktionen ablaufen. Prozesse, bei denen ein Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze involviert ist, bezeichnet man als elektrochemische Reaktionen, wobei entweder Elektronen oder Ionen als Ladungsträger zwischen den beiden Phasen auftreten. Eine Redox-Elektronendurchtrittsreaktion kann allgemein durch



beschrieben werden, wobei Ox und Red die oxidierten bzw. reduzierten Spezies im Elektrolyten darstellen. Bei der elektrochemischen Metallabscheidung entspricht Red der reduzierten Metallform, Me, und Ox den Metallionen,  $\text{Me}^{z+}$ . Ist das System im thermodynamischen Gleichgewicht, so gibt die Nernst'sche Gleichung den Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential E und den Aktivitäten  $a_{\text{Me},z+}$  und  $a_{\text{Me}}$  der elektroaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche an:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = E^0_{\text{Me}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad \text{Gl. 2.2.2}$$

mit

**$E^0$ : Standard-Elektrodenpotential der betreffenden Spezies,**

**R: Gaskonstante ( $R = 8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )**

**T: Temperatur in Kelvin,**

**n: Anzahl der übertragenen Elektronen und**

**F: Faraday-Konstante ( $F = eNA = 9,64846 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ ).**

Ist das Redoxpotential der elektroaktiven Spezies erreicht, so muss die Elektronenbewegung von der oder zu der Elektrode in der Lösung durch die Bewegung von Ionen, d. h. durch Massetransport, ausgeglichen werden. Dieser Massetransport kann grundsätzlich auf drei Arten stattfinden:<sup>57</sup>

1. Migration: Bewegung geladener Teilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldgradienten,
2. Diffusion: Bewegung einer Spezies unter dem Einfluß eines Gradienten im chemischen Potential (z. B. eines Konzentrationsgradienten) und
3. Konvektion: hydrodynamischer Transport (Flüssigkeitsbewegungen).

Experimentell können die Migration durch Zugabe eines Hilfselektrolyten (Leitsalz) und die Konvektion durch eine ruhende Flüssigkeit unterdrückt werden. Die Diffusion hat einen wichtigen Einfluß auf die Stromantwort der elektroaktiven Spezies in der Lösung und kann durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden, das sich aus der Nernst-Planck-Gleichung unter Vernachlässigung der Terme für Migration und Konvektion ergibt:<sup>57,58</sup>

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{Gl. 2.2.3}$$

mit

**J = Fluss in  $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ ,**

**D = Diffusionskoeffizienten  $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$**

**$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$  = Konzentrationsgradient im Abstand x zum Zeitpunkt t.**

Der Strom  $i$  hängt proportional vom Fluß  $J$  ab:

$$i = -nFAJ = nFAD \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{Gl. 2.2.4}$$

mit der Elektrodenfläche  $A$  in  $[\text{cm}^2]$ .

Die zeitliche Änderung des Konzentrationsgradienten für eine lineare Diffusion wird durch das zweite Fick'sche Gesetz wiedergegeben:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2.2.5}$$

### Elektrodenkinetik

Findet der Elektronenübergang an der Grenzfläche Festkörper / Elektrolyt beliebig schnell statt, spricht man von einem vollständig reversiblen oder auch Nernst'schen Zustand des Systems. Das Elektrodenpotential wird dann durch die Nernst'sche Gleichung (Gl. 2.2.2) gegeben. Die Reaktion ist diffusionskontrolliert. Geht jedoch vom Massetransport keine Limitierung des Stromes aus, so sind die Elektronentransfergeschwindigkeiten bestimmend für die Kinetik des Überganges (kinetische Kontrolle). Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $v_{\text{hin}}$  und  $v_{\text{rück}}$  in Gl. 2.2.1 sind 1. Ordnung bezüglich der Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Spezies:

$$\begin{aligned} v_{\text{hin}} &= k_{\text{hin}} \cdot C_{\text{Ox}} \\ v_{\text{rück}} &= k_{\text{rück}} \cdot C_{\text{Red}} \end{aligned} \quad \text{Gln. 2.2.6}$$

Die heterogenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{hin}}$  und  $k_{\text{rück}}$  sind für den Fall des Ein-Elektronen-Überganges gegeben durch:

$$\begin{aligned} k_{\text{hin}} &= k_0 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F(E - E_0)}{RT}\right) \\ k_{\text{rück}} &= k_0 \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F(E - E_0)}{RT}\right) \end{aligned} \quad \text{Gln. 2.2.7}$$

mit

$k_0$  = heterogene Standardreaktionsgeschwindigkeitskonstante in  $[\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$  und  $\alpha$  = Transferkoeffizient (Maß für Symmetrie der Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion).

Mit den dazugehörigen Strömen  $i_{\text{hin}}$  und  $i_{\text{rück}}$  aus Gln. 2.2.8

$$\begin{aligned} i_{\text{hin}} &= nFAv_{\text{hin}} \\ i_{\text{rück}} &= nFAv_{\text{rück}} \end{aligned} \quad \text{Gln. 2.2.8}$$

sowie dem Gesamtstrom  $i = i_{\text{hin}} - i_{\text{rück}}$  ergibt sich durch Einsetzen die Butler-Volmer-Gleichung für den heterogenen Ein-Elektronentransfer:<sup>57</sup>

$$i = FAk_0 \left\{ C_{\text{Ox}}(0, t) \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT} (E - E_0)\right] - C_{\text{Red}}(0, t) \exp\left[-(1 - \alpha) \frac{F}{RT} (E - E_0)\right] \right\} \quad \text{Gl. 2.2.9}$$

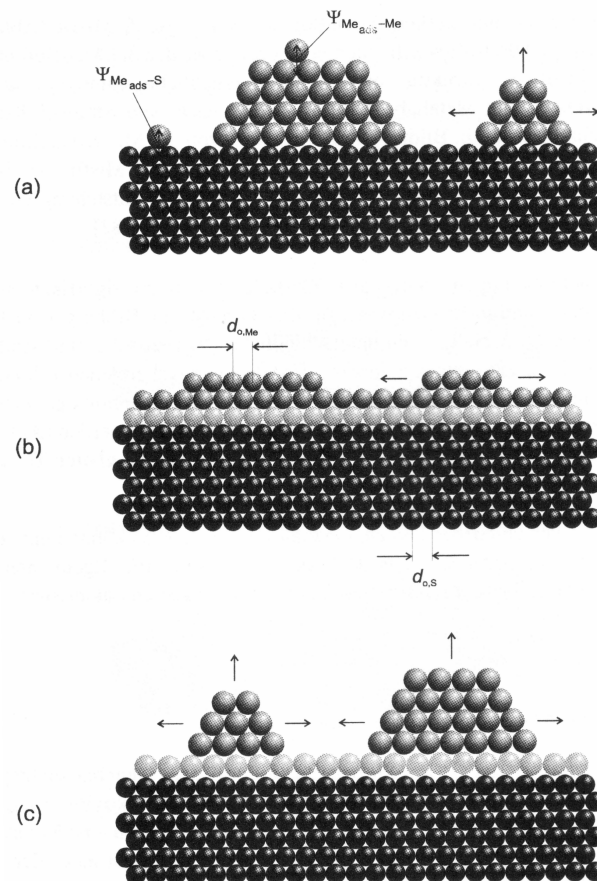
Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Strom und Elektrodenpotential für den Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Elektronentransfer und nicht durch die Diffusion limitiert wird, und gilt strenggenommen nur für einen Ein-Elektronen-Prozeß. Ein Mehr-Elektronen-Prozeß kann als eine Sequenz von mehreren Ein-Elektronen-Prozessen betrachtet werden, wobei die Parameter für jeden einzelnen Prozeß dann entsprechend variiert werden müssen. Haben  $i_{\text{hin}}$  und  $i_{\text{rück}}$  den gleichen Betrag, ist der Gesamtstrom  $i$  also gleich 0, so reduziert sich die Butler-Volmer-Gleichung zum Nernst'schen Fall (Gl. 2.2.2).

### *Elektrochemische Metallphasenbildung*

Unter „elektrochemischer Metallabscheidung“ (Elektrokristallisation) versteht man die kathodische Metallphasenbildung aus einem metallischen Elektrolyten auf einem elektronenleitenden Festkörper unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes.<sup>59</sup> Der Mechanismus der elektrochemischen Metallphasenbildung hängt stark von der Kristalloberfläche der Substrate ab.

Die Bildung einer 3D-Metallphase auf arteigenen und artfremden Substraten erfolgt im sogenannten Übersättigungsbereich. Dieser Vorgang wird als Overpotential Deposition (OPD) bezeichnet und findet bei Elektrodenpotentialen statt, die negativer als das Nernst'sche Gleichgewichtspotential der Elektrode sind. Ist die Bindungsenergie von Metallatomen auf dem artfremden Substrat größer als auf arteigenem Substrat, können niederdimensionale Metallphasen bereits im Untersättigungsbereich (UPD, Underpotential Deposition) bei Potentialen, die positiver als das Nernstpotential sind, gebildet werden.

Der Mechanismus der Metallabscheidung und -auflösung auf einem homogenen Fremdsubstrat S wird maßgeblich von der  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}}$  – S-Bindungsenergie und dem kristallographischen Misfit zwischen der nominellen Gitterkonstante von S und der der abgeschiedenen Metall-Bulkphase bestimmt.<sup>60</sup> Betrachtet man den Abscheidungsprozeß in der Nähe des Gleichgewichts, so können drei Fälle unterschieden werden (s. Abb. 2.2.2):



2.2

**Abb. 2.2.2:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodelle für die Abscheidung von Metallen (Me) auf Fremdsubstraten (S). a. 3D-Inselwachstum: Volmer-Weber-Mechanismus, b. Schichtwachstum: Frank van der Merwe-Mechanismus, c. 3D-Inseln auf zuvor abgeschiedener Monoschicht: Stranski-Krastanov-Mechanismus (aus<sup>59</sup>).

Ist die Bindungsenergie  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}}$  von  $\text{Me}_{\text{ads}}$  auf dem Fremdsubstrat S niedriger als die Bindungsenergie von  $\text{Me}_{\text{ads}}$  auf art eigener Unterlage  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$ , so findet die Abscheidung entsprechend einem 3D-Inselwachstumsmechanismus nach Volmer-Weber statt. Dieser Vorgang ist unabhängig davon, ob die Gitterkonstanten des Substrats und des Metalls stark voneinander abweichen.

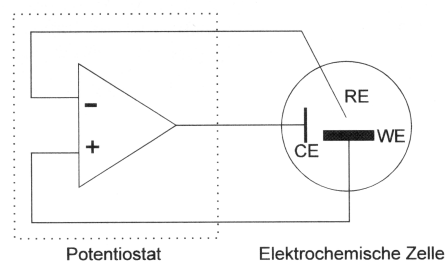
Für  $\Psi_{\text{Me,ads} - \text{S}} \gg \Psi_{\text{Me,ads} - \text{Me}}$  bilden sich im Unterspannungsbereich eine oder mehrere Me-Monoschichten. In diesem Fall unterscheidet man zwei Wachstumsmechanismen: a) In Systemen mit vernachlässigbarem kristallographischen Me-S-Misfit entspricht die Abscheidung einem Schichtwachstumsmechanismus nach Frank van der Merwe.<sup>60</sup> Nach der Bildung einer UPD-Monoschicht erfolgt das weitere Wachstum im Überspannungsbereich wie auf arteigener Unterlage. b) In Systemen mit starkem kristallographischen Misfit erfolgt die Metallabscheidung nach dem Stranski-Krastanov-Mechanismus, d. h. Bildung und Wachstum von 3D-Me-Kristalliten auf zuvor abgeschiedenen UPD-Monoschichten.

Die Abscheidung von Metallen auf wasserstoffterminiertem, koordinativ gesättigten Silicium, auf Graphit und auch auf Monolagen auf Gold erfolgt aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie dieser Substrate<sup>61,62</sup> nach dem erstgenannten Mechanismus (Volmer-Weber-Wachstum), während die Abscheidung auf reinen Goldoberflächen aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie<sup>62,63</sup> je nach dem kristallographischen Misfit nach Stranski-Krastanov oder Frank van der Merwe verläuft.

### 2.2.3 Elektrochemische Techniken

#### *Elektrochemische Meßanordnung*

Die Meßanordnung für konventionelle, dynamische elektrochemische Untersuchungen der Metallabscheidung besteht in einer Drei-Elektroden-Anordnung (s. Abb. 2.2.3).



**Abb. 2.2.3: Prinzipschaltbild eines Potentiostaten mit Dreielektrodenanordnung (aus <sup>59</sup>).**

Das Potential der Arbeitselektrode (WE) wird mithilfe einer potentiostatischen Schaltung bezüglich der Referenzelektrode (RE), die ein festes, bekanntes Potential besitzt, geregelt. Damit über die RE kein Stromfluß stattfindet, was ihre Polarisierung und somit ein vom Gleichgewichtszustand verschiedenes Potential zur Folge hätte, ist die RE hochohmig an den Potentiostaten gekoppelt. Der Ohm'sche Widerstand des Elektrolyten hat zur Folge, daß in einer stromdurchflossenen Zelle ein Spannungsabfall zu beobachten ist. Um den Spannungsabfall zwischen WE und RE klein zu halten, wird die RE in einer getrennten Zelle aufbewahrt und möglichst dicht neben der WE positioniert, wobei die Verbindung zur Hauptzelle durch eine Kapillare hergestellt wird. Der Strom fließt ausschließlich über die dritte Elektrode, die Gegenelektrode (CE) ab, deren Potential sich derart einstellt, daß sie den von der WE erzeugten Strom mit gleichem Betrag und umgekehrten Vorzeichen abführen kann.

### *Cyclovoltammetrie*

Mithilfe der Cyclovoltammetrie kann man Thermodynamik und Kinetik von Oberflächenprozessen an der Grenzfläche Festkörper / Elektrolyt untersuchen.<sup>57,64</sup> Bei dieser Methode wird das Potential der WE mit vorgegebener konstanter Scanrate geändert und der resultierende Strom gemessen. Die entsprechenden anodischen und kathodischen Strompeaks im Cyclovoltammogramm (CV) liefern qualitative oder semi-quantitative Informationen über die Bildung und Auflösung von Metallphasen. Die Potentiale der Strom-Maxima im CV liegen symmetrisch zum Standard-Elektrodenpotential  $E_{eq}$ :

$$E_{eq} = \frac{E_P^{kath} + E_P^{anod}}{2} \quad \text{Gl. 2.2.10}$$

Die relative Lage der Signale ergibt sich aus:

$$\Delta E_P = E_P^{anod} - E_P^{kath} = \frac{59}{z} \text{ mV} \quad \text{Gl. 2.2.11}$$

Dieser Wert für  $\Delta E_P$  ist charakteristisch für einen reversiblen Elektronentransfer. Die Potentialwerte der Strommaxima sind unabhängig von der Scanrate.

Bei irreversiblen Systemen ist die Lage der Maxima nicht mehr unabhängig von der Scanrate, und die Separation  $\Delta E_p$  vergrößert sich. Mit zunehmender Scanrate wird  $E_p^{\text{anod}}$  zu positiveren und  $E_p^{\text{kath}}$  zu negativeren Werten hin verschoben.

Die Form eines CVs wird von vielen Faktoren wie der Temperatur, den experimentellen Parametern, den Parametern des Elektronentransfers, den Diffusionskoeffizienten, den Konzentrationen der jeweiligen Spezies und der Elektrodengeometrie beeinflusst. Um vergleichbare Messungen zu erzeugen, müssen all diese Parameter im Experiment genauestens kontrolliert werden.

### *Chronoamperometrie*

Mithilfe der Chronoamperometrie kann der Strom bei einem bestimmten Potential in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen werden. Werden Potentiale negativ vom Standardreduktionspotential der Metallionen im Elektrolyten angelegt, werden die Metallionen an der Elektrode zu Metall reduziert, wodurch der Kathodenstrom ansteigt. Die Analyse der Strom-Zeit-Transienten führt zu Erkenntnissen über die Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (Diffusions- oder kinetische Kontrolle) der Abscheidereaktion.



## 2.3 Lithographische Verfahren zur Oberflächenstrukturierung

Die Herstellung von kleinen Objekten mit hoher Präzision der Geometrien bis in den nm-Bereich basiert heute fast ausschließlich auf lithographischen („Lithographie“ von λίθος = Stein, γραφῆν = schreiben: auf Stein schreiben) Techniken. Grundlage der lithographischen Verfahren zur Darstellung kleinster Strukturen auf Oberflächen ist die selektive Modifizierung eines auf einem zu strukturierenden Substrat aufgebracht und z. B. strahlungssensitiven Films, dem sogenannten Resist, durch Licht oder Teilchenstrahlen. Durch die einfallende Energie werden an den belichteten Stellen im Resist chemische Reaktionen ausgelöst,<sup>65</sup> die dessen chemische Eigenschaften wie z. B. Löslichkeit<sup>66</sup> oder Benetzbarkeit<sup>67</sup> entscheidend verändern. Selektive Belichtung kann mittels Projektion durch eine vorstrukturierte Maske oder durch Direktschreiben erfolgen. Die verschiedenen Lithographiearten werden durch die physikalische Natur der strukturierenden Strahlen klassifiziert. Man unterscheidet je nach Wellenlänge der Photonen zwischen optischer Lithographie, EUV (extremes UV)- und Röntgenstrahlolithographie bzw. bei Teilchenstrahlen zwischen Elektronenstrahl- und Ionenstrahlolithographie.<sup>68</sup>

### 2.3.1 Optische Projektionslithographie

Photoresiste sind licht- oder strahlungsempfindliche Materialien, die typischerweise mithilfe von Aufschleuderverfahren (Spincoating) in Form eines dünnen Filmes auf Substrate aufgebracht werden, um eine Struktur zu generieren. Das Bild wird üblicherweise durch Bestrahlen mit einer lithographischen Maske erzeugt, wobei der Photoresist in den belichteten Bereichen seine Löslichkeitseigenschaften signifikant ändert: die Maskeninformation wird so als latentes Bild in den Photoresist übertragen. Als Photomasken werden in der Regel Cr-Masken verwendet. Die Resiststrukturierung erfolgt durch selektives Entfernen löslicher Photoresistanteile mittels naßchemischer Entwickler oder eines Plasmas. Während der nachfolgenden unselektiven iso- oder anisotropen Prozesse wie Oberflächenoxidation, Metallisierung und Naßätzen schützen die nicht abgelösten Photoresistbereiche lokal die darunterliegende Substratoberfläche. Nach Beendigung dieser Prozeßschritte kann die verbliebene Photoresistschablone

mittels aggressiver Plasmen oder spezieller Lösungsmittelgemische vollständig entfernt werden. Je nach Art der Bilderzeugung unterscheidet man zwischen positiven und negativen Photoresisten. Bei einem Positivresist werden die belichteten, bei einem Negativresist die unbelichteten Bereiche des darunterliegenden Substrats durch die Einwirkung eines Entwicklers selektiv entfernt. Bei einem Positivresist entspricht das entwickelte Reliefbild also der Maskenvorlage.

### *Auflösungsvermögen der optischen Projektionslithographie*

Das Auflösungsvermögen  $R$  wird durch die Rayleigh-Gleichung beschrieben.<sup>69</sup>

$$R = k_1 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad \text{Gl. 2.3.1}$$

mit

**R: Auflösungsvermögen (Abstand paralleler Linien, die noch aufgelöst werden können)**

**$k_1$ : empirische, einheitslose, prozeßabhängige Konstante**

**$\lambda$ : Wellenlänge der strukturierenden Strahlung**

**NA: numerische Apertur des Projektionssystems**

Signifikant ist die direkte Proportionalität von  $R$  zur Wellenlänge  $\lambda$  des projizierenden Lichts. Daher konnte das Auflösungsvermögen in der optischen Projektionslithographie in den letzten Jahrzehnten durch Einsatz immer kurzwelligerer Strahlungsquellen verbessert werden.<sup>70</sup> Bei der fortschreitenden Miniaturisierung der kleinsten integrierten Einheiten auf Halbleiteroberflächen sind die Grenzen der optischen Projektionslithographie jedoch klar erkennbar: Während die anpaßbaren Parameter  $NA$  und  $k_1$  nur innerhalb technisch realisierbarer, vorgegebener Grenzen variiert werden können, führt die stetige Verminderung der Wellenlänge  $\lambda$  zu neuen Problemen. Bei Wellenlängen unterhalb von 200 nm sind Glasoptiken kaum noch transparent und daher nicht mehr anwendbar, die Absorption fast aller Materialien nimmt in diesem Bereich enorm zu.<sup>65,70</sup>

### 2.3.2 Elektronenstrahlithographie

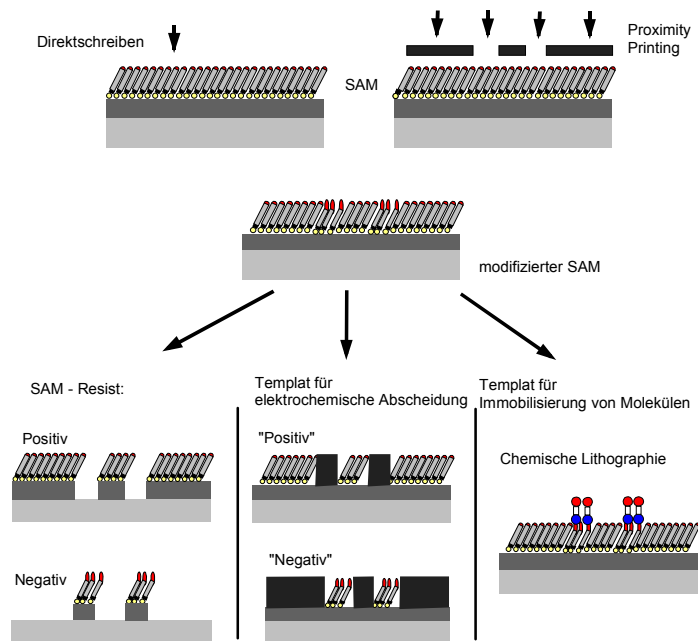
Während bei der optischen Lithographie das gewünschte Bild mittels Projektion einer Maskenstruktur auf den Resist übertragen wird, gibt es bei der Elektronenstrahlithographie zweierlei Ansätze. Die gängigste Methode ist, wie z. B. bei der Herstellung lithographischer Masken üblich, das Elektronenschreiben: Dabei werden die Elektronenstrahlen mit einer Elektronenoptik bis zu einer Strahldicke von 0,25 nm fokussiert,<sup>71</sup> und der Strahl wird je nach gewünschter Struktur über die Oberfläche gerastert. Man kann bei dieser Vorgehensweise auf Optiken und Masken verzichten und enorm hohe Auflösungen erhalten, dies allerdings auf Kosten der Strukturierungsgeschwindigkeit, da jedes geschriebene Objekt auf der Oberfläche einzeln abgerastert werden muß. Analog zur optischen Lithographie ist auch die großflächige Belichtung durch eine unmittelbar über dem Resist liegende Maske möglich. Bei diesem „Proximity Printing“ können Strukturen einfach mit einem unfokussierten Elektronenstrahl in den Resist übertragen werden, was aber aufgrund der Elektronenstreuung einen möglichst geringen und kontrollierten Maske-Probe-Abstand erfordert.

#### *Auflösungsvermögen der Elektronenstrahlithographie*

In der Elektronenstrahlithographie werden üblicherweise apparativ einfach handhabbare Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich von 1-100 keV verwendet. Da die de Broglie-Wellenlänge für Elektronen bei 25 keV nur 8 pm und bei 50 keV nur noch 5 pm beträgt,<sup>65,70</sup> spielt bei dieser Methode im Gegensatz zur optischen Lithographie die durch die Strahlung bedingte Grenze des Auflösungsvermögens keine Rolle, sondern die die Auflösung limitierenden Faktoren sind apparativer bzw. systematischer Natur.<sup>72</sup> Die einfallenden Primärelektronen können einerseits elastisch gestreut werden,<sup>73</sup> andererseits können im Resist Sekundärelektronen erzeugt werden, die ebenso wie die vom Substrat rückgestreuten Elektronen zu einer zusätzlichen Belichtung beitragen können (Proximity-Effekt)<sup>74</sup>.

### Resiste in der Elektronenstrahlolithographie

Als Resiste für Elektronenstrahlolithographie werden in unserer Arbeitsgruppe zum Beispiel Alkanthiol- oder Biphenylthiol-SAMs auf Goldoberflächen verwendet (für eine genauere Betrachtung der Eigenschaften selbstaggregierender Monolagen sei auf zahlreiche Dissertationen<sup>75,76</sup> und ein Lehrbuch<sup>62</sup> verwiesen). Der Vorteil dieser Monolagen als Resiste liegt in ihrer hohen molekularen Ordnung bei einer Schichtdicke von nur ca. 2 nm, die Sekundärelektroneneffekte verringert. Die Möglichkeit, derartige Monolagen als Resiste für die Elektronenstrahlolithographie einzusetzen, beruht auf Modifikationen im Film, die durch Bestrahlung mit Elektronen hervorgerufen werden können. Im Falle von Alkanthiolen wird durch Bestrahlung die molekulare Ordnung im Film zerstört,<sup>77</sup> Biphenylthiol-Monolagen hingegen werden vernetzt.<sup>78</sup> Durch Proximity Printing oder durch Direktschreiben im Elektronenmikroskop kann der Film gezielt an den gewünschten Stellen mit Auflösungen bis zu etwa 10 nm<sup>74,76,79,80</sup> modifiziert werden. Derart modifizierte Substrate können dann z. B. als Ätzresiste (Abb. 2.3.1, links), Template für die elektrochemische Abscheidung von Metallen<sup>76,81</sup> (Abb. 2.3.1, Mitte) oder, im Falle einer strahlungsinduzierten chemischen Veränderung der Endgruppen des SAMs,<sup>76,79</sup> als Templat für die Immobilisierung von Molekülen dienen (Abb. 2.3.1, rechts).



**Abb. 2.3.1: Strukturierung von Monolagen mit Elektronen und die anschließende Verwendung als Ätzresist (links), als Templat für die elektrochemische Abscheidung (Mitte) und als Templat für die Immobilisierung von Molekülen (rechts) (aus<sup>76</sup>).**

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Methoden

##### 3.1.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Für eine ausführliche Betrachtung der theoretischen Grundlagen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie sei auf Lehrbücher<sup>20,22</sup> und zahlreiche, in unserem Arbeitskreis erschienene Dissertationen<sup>79,82,84</sup> verwiesen.

##### *Verwendete Apparatur*

Die XP-Spektren wurden an einem MAX 200-Spektrometer der Firma Leybold-Heraeus aufgenommen. Als Quelle für die Röntgenstrahlung diente eine Aluminiumanode. Die Energie der  $K_{\alpha}$ -Linie beträgt 1486,6 eV bei einer Halbwertsbreite von ca. 1 eV.<sup>83</sup> Darüber hinaus treten noch weitere Linien des charakteristischen Spektrums auf, die sich durch „Satellitensignale“ im XP-Spektrum äußern. Als Meßparameter wurden die in Tabelle 3.1.1 aufgeführten Werte verwendet.

3.1

Orbital/ Bereich	Start- energie [eV]	End- energie [eV]	Schritt- weite [meV]	Verweil- zeit [ms]	Pass- energie [eV]	Scans
Übersicht	1000	-4,8	400	10	96	5
O1s	540	520	200	100	48	10
N1s	410	390	200	250	48	15
Au4d	370	320	200	100	48	10
C1s	295	275	200	100	48	10
S2p	180	150	200	250	48	15
Si2p	110	85	200	100	48	10
Au4f	95	75	200	100	48	10

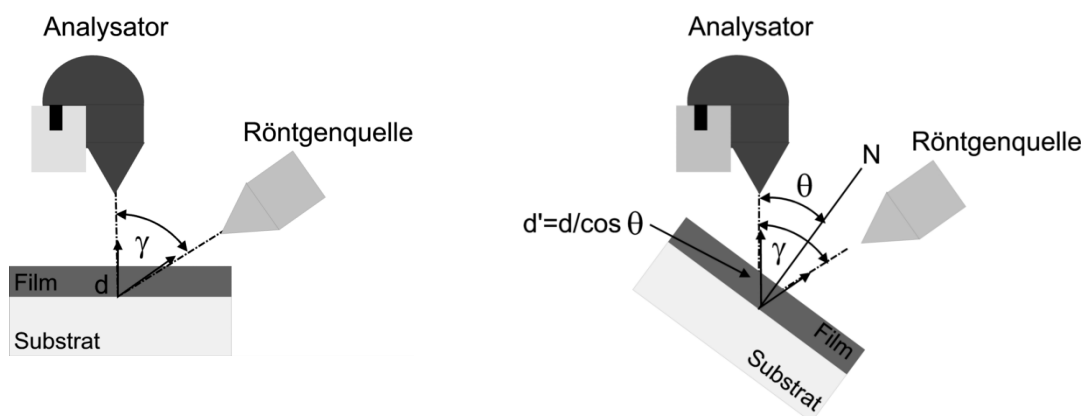
Tabelle 3.1.1: Meßparameter für die in dieser Arbeit aufgenommenen XP-Spektren.

Zu Beginn der Messung wurde ein Übersichtsspektrum gemessen, um die Probenposition und die Signalposition im Spektrum (Verschiebungen durch

Aufladungseffekte) zu überprüfen. Auch mögliche Verunreinigungen auf der Probe können über das Übersichtsspektrum nachgewiesen werden. Zur genaueren Quantifizierung wird von jeder Atomspezies ein Detailspektrum aufgenommen. Start- und Endenergie geben das Energieintervall an, in dem die betreffenden Signale gemessen werden. Die Schrittweite bestimmt die Energiedifferenz zwischen zwei Meßpunkten. Die Verweilzeit wird durch die Detektionswahrscheinlichkeit des betreffenden Elements bestimmt, die von dessen Wirkungsquerschnitt und Position im Probenmaterial abhängt.

### Winkelabhängige XP-Spektroskopie (AR-XPS)

Die Geometrien bei normaler und winkelabhängiger XPS sind schematisch in Abbildung 3.1.1 dargestellt.



**Abb. 3.1.1:** Schematische Darstellung zur Geometrie bei normaler (links) und winkelabhängiger (rechts) XPS<sup>84</sup> mit  
**N:** Richtung der Oberflächennormalen,  
**γ:** Winkel zw. Röntgenquelle und Energieanalysator; MAX 200: 54,7° (magic angle),  
**θ:** Winkel zwischen der Oberflächennormalen und Energieanalysator,  
**d:** Schichtdicke des Adsorbats.

Die Oberflächensensitivität der XP-Spektroskopie beruht auf der geringen freien Weglänge der emittierten Photoelektronen in Festkörpern. Je tiefer ein Atom in ein Material eingebettet ist, desto länger ist die Wegstrecke, die ein Elektron durch das Material zurücklegen muß. Nach Gleichung 3.1.1

$$I_i(d) = I_{i,0} * \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda_i \cos \theta}\right) \quad \text{Gl. 3.1.1}$$

ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Intensität der Elektronenstrahlung von der Schichtdicke:  $I \propto e^{-d}$ . Bei einem Neigungswinkel  $\theta$  der Probe zur

Oberfläche erhält man einen exponentiell abfallenden Abschwächungsfaktor  $e^{-d/\lambda \cos \theta}$  und somit eine exponentiell abfallende Intensität des XP-Signals. Bei einer relativ zur Probennormalen geneigten Probe nimmt die projizierte Schichtdicke  $d'$  nach  $d' = d/\cos \theta$  zu.

Bei winkelabhängigen Messungen werden die Intensitäten der Signale für eine Substanz A und ein Substrat B durch die Gleichungen 3.1.2 und 3.1.3 beschrieben:

$$I_A = I_{A,0} * \left(1 - \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_A) \cos \theta}\right)\right) \quad \text{Gl. 3.1.2}$$

$$I_B = I_{B,0} * \left(\exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cos \theta}\right)\right) \quad \text{Gl. 3.1.3}$$

3.1

Mit steigendem Winkel  $\theta$  nimmt die Signalintensität des Substrates B ab und erreicht bei  $\theta = 90^\circ$  den theoretischen Wert 0. Die Signalintensität der Substanz A nimmt umgekehrt dazu zu. Beim Winkel  $\theta = 90^\circ$  ist die Intensität des Signals A gleich der Intensität einer unendlich dicken Schicht von A. Durch die Meßgeometrie ist ein idealer Verlauf nicht möglich, da z. B. bei  $\theta = 90^\circ$  kein Signal detektiert werden kann.

### *Auswertung*

Alle XP-Messungen auf Gold- bzw. Siliciumoberflächen sind bezüglich des Au4f<sub>7/2</sub>-Signals (84,0 eV) bzw. des Si2p-Signals (99,6 eV) normiert. Die Spektren wurden mit dem Programm Origin Version 5,0 und 6,0 der Firma Microcal und dem dazugehörigen Peak-Fitting-Modul sowohl bearbeitet als auch qualitativ und quantitativ ausgewertet. Für die quantitative Auswertung ist eine Korrektur des Untergrundes nötig, da die gemessenen Signale aufgrund von inelastisch gestreuten Sekundärelektronen auf einem beträchtlichen Untergrund liegen. Hierzu stehen mehrere mathematische Formalismen zur Verfügung, die in der Literatur diskutiert werden.<sup>85</sup> In Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis zur Anwendbarkeit der unterschiedlichen Methoden<sup>86</sup> lieferte der Shirley-Abzug die beste Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert, weshalb dieser im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich Verwendung fand. Die in dieser Arbeit

benutzten absoluten Wirkungsquerschnitte  $\sigma_i^{87}$  und die für eine Al  $K_\alpha$  Photonenquelle ( $h\nu = 1486,6$  eV) extrapolierten Abschwächungslängen  $\lambda_i^{79,88}$  sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt.

Signal	O1s	C1s	N1s	Au4f	S2p	Si2p
$\sigma$ [w. E.]	0,040	0,013	0,024	0,2511	0,022	0,011
$\lambda$ (I) [Å]	20,3	24,0	21,5		29,8	35,2
$\lambda$ (II) [Å]	19,3	23,8	21,2		27,7	30,3

**Tabelle 3.1.2: Wirkungsquerschnitte  $\sigma^{87}$  und für Al  $K_\alpha$  extrapolierte Abschwächungslängen  $\lambda^{88}$  für (I) aliphatische und (II) aromatische Systeme.**

### 3.1.2 UV/Vis-Spektroskopie (UV/Vis)

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Varian Cary 500 Scan UV-VIS-NIR-Spektrophotometer im Wellenlängenbereich von 1100 bis 200 nm mit 1 nm Auflösung aufgenommen. Für die Spektren der Polystyrolpartikel wurden 40  $\mu$ l der Suspension mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1 ml verdünnt. Als Referenzspektrum wurde das Extinktionsspektrum von reinem Millipore<sup>®</sup>-Wasser verwendet und von den Probenspektren abgezogen.

### 3.1.3 Elektronenmikroskopie (REM/TEM)

Zwei Rasterelektronenmikroskope (REM) fanden zu Probenaufnahmen Verwendung. Das Philips FEG-30XL besitzt eine zusätzliche EDX (energy dispersive X-ray) Einheit, die zur Probencharakterisierung herangezogen werden konnte. REM-Aufnahmen wurden bei einer Elektronenenergie von 10 keV aufgenommen. Am Leo 1530 Rasterelektronenmikroskop wurden REM-Aufnahmen bei einer Elektronenenergie von 3 – 10 keV bei Arbeitsabständen von 3 – 12 mm aufgenommen. Im Leo 1530 können über einen Raith Elphy Quantum Elektronenstrahldirektschreiber Strukturen mit bis zu < 10 nm Auflösung in einen elektronenstrahlempfindlichen Resist geschrieben werden. Alle Proben wurden mittels leitfähigem Kohlenstoffklebeband auf den Aluminium-Probenhaltern befestigt und mit leitfähiger Silberkolloidfarbe kontaktiert.



Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an einem Philips CM12 Mikroskop bei 120 kV ausgeführt. Als Probenhalter dienten kupferbeschichtete Kohlenstoff-TEM-Netze.

#### **3.1.4 Raster-Auger Analysen (SAM)**

Raster-Auger Analysen (Scanning Auger Microprobe) wurden an einem Physical Electronics Smart 200 Field Emission Nanoprobe bei der Firma Charles Evans & Associates aufgenommen. Die Primärelektronenenergie betrug 20 keV bei einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  zur Oberflächennormalen. Für Silicium und Kohlenstoff wurden die KLL Übergänge bei 1620 eV und 275 eV aufgezeichnet. Für die Analyse von Palladium wurde der MNN Übergang bei 333 eV ausgewählt.

#### **3.1.5 Kraftmikroskopie (AFM)**

Kraftmikroskopie-Messungen (Atomic Force Microscopy) wurden an einem Park Scientific Instruments (PSI) Autoprobe-GP durchgeführt. Es fanden Cantilever aus Siliciumnitrid der Firma PSI Verwendung (Spitzenradius 10 nm, Federkonstante 0,2 N/m). Der Scanbereich des kombinierten AFM / LFM-Kopfes beträgt  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  oder  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . Im contact-Mode wurde mit einer Kraft von 12 nN gescannt. Nach Aufnahme der Bilder wurde zur Korrektur ein Hintergrundsignal abgezogen, um ein Verkippen der Probe gegenüber der Meßebeene und eine definierte Verbiegung des Piezoelements zu korrigieren.

#### **3.1.6 Ellipsometrie**

Ellipsometrische Messungen wurden an einem spektralen Ellipsometer vom Typ M44 der Firma J. A. Woollam Co., Inc. durchgeführt (Abb. 3.1.2). Als Lichtquelle diente eine Xenon-Bogenlampe mit polychromatischem Spektrum. Das reflektierte Licht trat durch einen mit 60 Hz rotierenden Analysator in den Detektor ein, wurde dort spektral zerlegt und bei 44 Wellenlängen im Bereich von 419,5 bis 720 nm simultan detektiert. Die Messungen erfolgten unter einem festen Winkel von  $75^\circ$  und wurden je dreimal mit unterschiedlicher Positionierung der Probe durchgeführt.

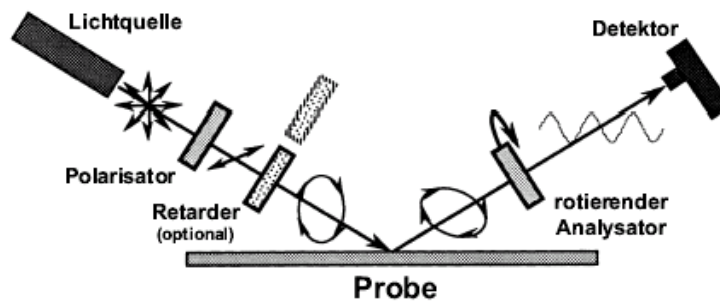


Abb. 3.1.2: Ellipsometer mit rotierendem Analysator.<sup>89</sup>

Die erhaltenen Daten wurden mit einem Schichtmodell, bestehend aus der Substrat-, einer Intermix- und einer Cauchy-Schicht angefügt. Die optischen Konstanten der Goldsubstrate wurden jeweils direkt nach der Goldbedampfung der Wafer vermessen, um eine Verfälschung der Daten durch adsorbierte Verunreinigungen zu vermeiden.

### 3.1.7 Zeta-Potential-Bestimmungen

Die elektrophoretische Mobilität  $u$ <sup>90</sup> der Polystyrolpartikel wurde mit einem Zetasizer 4 der Firma Malvern Instruments bei Raumtemperatur bestimmt. Mithilfe der Smoluchowski-Beziehung

$$u = \frac{\zeta \cdot \varepsilon}{\eta} \quad \text{Gl. 3.1.4}$$

konnte aus der Mobilität  $u$  das elektrophoretische Potential  $\zeta$  berechnet werden. Für die Berechnung des  $\zeta$ -Potentials wird näherungsweise angenommen, daß das Produkt aus dem Faktor, mit dem das elektrostatische Potential der Doppelschicht abnimmt ( $\kappa$ ) und dem Partikelradius  $r$  sehr viel größer als 1 ( $\kappa \cdot r \gg 1$ ) ist, was für Partikelradien  $> 20$  nm und in verdünnten Lösungen mit einer Ionenstärke  $I < 0,1$  mM der Fall ist.

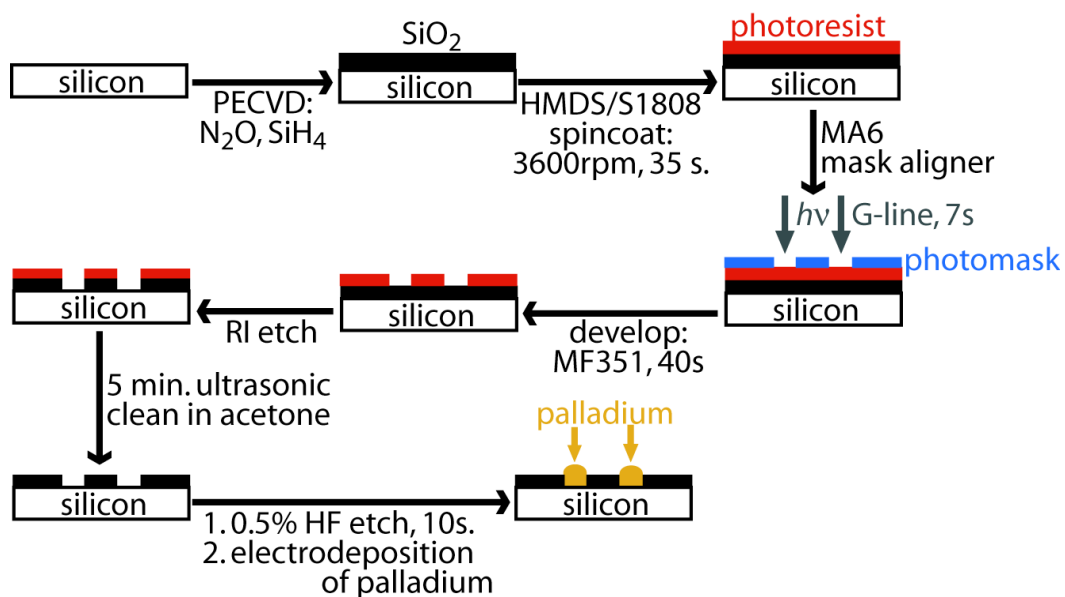
In der Smoluchowski-Gleichung stellen  $\eta$  die Viskosität und  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels dar ( $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$ ). Für Wasser als Lösungsmittel sind diese Konstanten  $\eta = 0,891 \cdot 10^{-3}$  kg/m\*s und  $\varepsilon = 78,54 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/J\*m.<sup>22</sup> In der Analysenzelle ZET5104 lag ein elektrisches Feld von 17 - 22 V/cm bei einem Strom von 0,1 mA an. In jeder Messung wurden 10 - 100  $\mu$ l der Suspension der Partikel mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser auf ein Gesamtvolumen von 3 ml verdünnt. Es wurde jeweils über mindestens fünf Messungen gemittelt.

## 3.2 Strukturierung der Oberflächen

### 3.2.1 Strukturierung von Silicium durch Photolithographie

#### Konventionelle Mikrofabrikation zur Strukturierung von Siliciumoberflächen

Die Strukturen auf Silicium und Siliciumdioxid wurden mittels optischer Lithographie hergestellt (s. Schema 3.2.1).



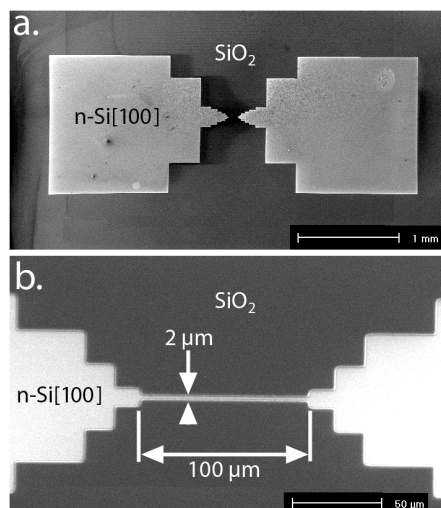
Schema 3.2.1: Mikrofabrikation der strukturierten Siliciumproben.

Als Substrate wurden 4" Silicium[100]-Scheiben (FZ, P-dotiert, Widerstand 75 - 125  $\Omega$  cm,  $300 \pm 10$   $\mu$ m Dicke) der Firma Wacker Siltronic AG, Deutschland, verwendet. Die Wafer wurden vor Prozeßbeginn 30 min. in Caro'sche Säure<sup>a</sup> eingelegt, um Verunreinigungen zu entfernen. Auf die Wafer wurde entweder mittels Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) oder thermisch eine  $\sim 1250$  Å dicke Oxidschicht aufgebracht. Der Plasmaprozeß wurde in einem Plasmatherm 790 Series mit den Vorläufergasen  $N_2O$  (355 sccm),  $SiH_4$  (2,75 sccm) und  $N_2$  (150 sccm) bei einer Radiofrequenz- (RF, 13,56 MHz) Leistung von 20 W bei einer Substrattemperatur von 240 °C und einem Druck von 900 mTorr durchgeführt. Die Abscheidungsrate betrug ca. 300 Å/min.

<sup>a</sup> Caro'sche Säure wird aus konzentrierter Schwefelsäure und 30 %iger  $H_2O_2$ -Lösung im Verhältnis 3:1 gewonnen. Vorsicht: Caro'sche Säure ist stark ätzend!

Als Haftvermittler für den Photoresist diente Hexamethyldisilazan (HMDS, 10 %ig in Aceton). Anschließend wurde der Positivresist S1808 der Firma Shipley im Spincoater (Model WS400-6NPP/Lite, Laurell Technologies Corporation) bei 3500 upm in 35 s aufgebracht. Unter diesen Bedingungen ergab sich eine Resistschichtdicke von ca. 0,9 – 1,0  $\mu\text{m}$  (Nanospec 200 FT Measurement System, Nanometrics, Sunnyvale, CA).

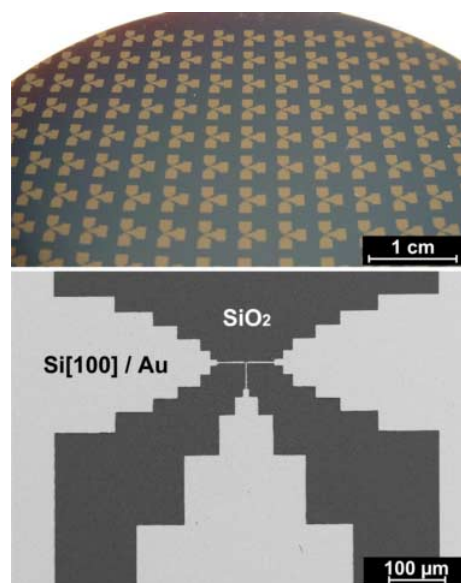
Nach dem ersten Aushärten (Softbaking) bei 90 °C / 20 min. wurde mittels g-line UV (405 nm) im Karl Süss Mask Aligner MA6 für 7 s durch eine Chrommaske<sup>b</sup> belichtet. Die Entwicklung der belichteten Strukturen erfolgte im Gelblichtraum durch 40 s Einlegen der Wafer in die Entwickler MF319 oder MF351 (Shipley). Anschließend wurden die Wafer mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser abgespült und zum zweiten Aushärten (Hardbaking) bei 120 °C für ca. 20 min. im Trockenofen erhitzt. Mittels Reactive Ion Etching (RIE) wurde dann das exponierte Siliciumdioxid geätzt. Das RIE wurde im Plasmatherm 790 Series mit den Vorläufergasen  $\text{CF}_4$  (24 sccm) und  $\text{O}_2$  (3 sccm) bei einer RF-Leistung von 170 W bei Raumtemperatur und einem Druck von 90 mTorr ausgeführt. Die Ätzrate betrug etwa 250  $\text{\AA}/\text{min}$ . Nach dem Ätzen wurde der unbelichtete Photoresist mit Aceton im Ultraschallbad entfernt und der Wafer mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser gereinigt. Typische von  $\text{SiO}_2$  umgebene Si-Strukturen sind in Abbildung 3.2.1 und 3.2.2 dargestellt:



**Abb. 3.2.1: REM-Aufnahmen der Bauteil-Struktur auf Silicium nach optischer Lithographie. a) Bauteil in niedriger Vergrößerung; b) Hohe Vergrößerung des Si-Mikrokanals.**

<sup>b</sup> Struktur Entwurf: AutoCAD; Produktion: Microfabrication Facility, UC Berkeley, CA, USA

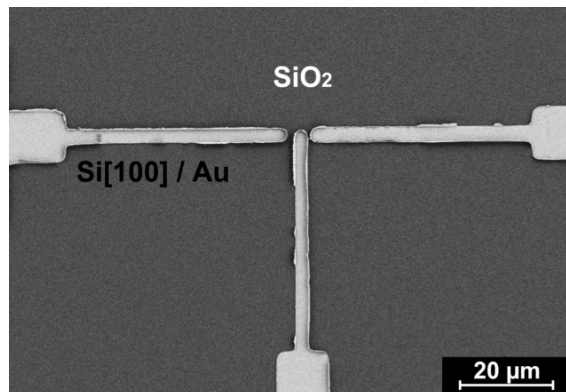
Im Falle der Strukturierung von Silicium mit Photoresist ohne zusätzliche Siliciumdioxidschicht wurde der Prozeß wie oben beschrieben auf nicht-oxidierten Wafern ausgeführt. Dabei wurde auf den abschließenden RIE-Schritt verzichtet. Die Struktur besteht in diesem Falle aus Si-Strukturen, die von Photoresist umgeben sind. Die Strukturierung enthält zwischen zwei Si-Kontaktfeldern einen 2  $\mu\text{m}$  breiten, 100  $\mu\text{m}$  langen Si-Mikrokanal, der von  $\text{SiO}_2$  bzw. Photoresist umgeben ist. In einem weiteren Maskendesign befinden sich drei von  $\text{SiO}_2$  umgebene Si-Kontaktfelder mit je einer 2  $\mu\text{m}$  breiten, 50  $\mu\text{m}$  langen Si-Struktur als Elektrode, die sich in der Mitte bis auf 2  $\mu\text{m}$  Abstand annähern. Durch diese Struktur soll ein Mikroschalterexperiment ermöglicht werden, bei dem durch reversible Metallabscheidung ein Kontaktschluß zwischen jeweils zwei der drei vergoldeten Si-Elektroden erfolgen kann, während die dritte Elektrode den Kontaktschluß steuern kann. Mikroskopaufnahmen dieses Mikroschalter-Designs sind in Abbildung 3.2.2 gezeigt.



**Abb. 3.2.2:** Mikroskopaufnahmen der Mikroschalter-Struktur auf Silicium nach optischer Lithographie. a) Optische Mikroskopaufnahme des strukturierten Siliciumwafers nach Lithographie; b) REM-Aufnahme der Schalterstruktur nach Gold-Bedampfung und Lift-Off.

Zur Herstellung metallischer Elektroden wurde der obengenannte Prozeß folgendermaßen modifiziert: Auf die Siliciumdioxid-Substrate wurde wie oben der Resist aufgebracht, belichtet und entwickelt, wobei auf das anschließende zweite Aushärten (Hardbaking) verzichtet wurde. Die strukturierte Probe wurde dann mit

einer 30 nm dicken Chrom-Schicht als Haftvermittler und einem 100 nm dicken Goldfilm besputtert. Anschließend wurde die Probe für ca. 2 Stunden in Aceton oder DMF eingelegt, um den unbelichteten Photoresist unter dem Goldfilm wegzulösen (Lift-Off). Im Ultraschallbad wurden dann innerhalb von ca. 1 min. der unbelichtete Photoresist und die darüber liegende Goldschicht komplett entfernt. Die resultierende metallische Elektrodenstruktur ist in Abbildung 3.2.3 gezeigt:



**Abb. 3.2.3: Mikroskopaufnahmen der Mikroschalter-Struktur auf Silicium nach optischer Lithographie, Gold-Sputtern und Lift-Off. Die Ränder der Struktur sind etwas erhöht.**

### 3.2.2 Strukturierung von Monolagen durch Elektronenstrahlolithographie

#### *Präparation der Monolagen auf Goldoberflächen*

Zur Präparation der Goldoberflächen wurden Si[100]-Scheiben etwa 5 Minuten im Ultraschallbad mit 2-Propanol (p.a.) behandelt, anschließend im Stickstoffstrom getrocknet und durch Eintauchen in frisch zubereitete Caro'sche Säure<sup>a</sup> nochmals gereinigt. Danach wurden die Scheiben noch zweimal in 2-Propanol (p.a.) und einmal in Millipore<sup>®</sup>-Wasser im Ultraschallbad behandelt, wonach sie bis zur Bedampfung in Millipore<sup>®</sup>-Wasser aufbewahrt wurden.

Die Bedampfung wurde von der Firma Georg Albert PVD-Beschichtungen durchgeführt. Zunächst wurde eine Haftschiicht aus Titan und anschließend eine polykristalline Goldschicht aufgedampft. Für Strukturierungsexperimente wurden Schichten von 5 nm Ti und 100 nm Au aufgebracht; wenn AFM-Untersuchungen ausgeführt werden sollten, wurden Schichten von 9 bzw. 30 nm aufgebracht, da diese größere Terrassen bilden.<sup>91</sup> Die Bedampfungen wurden bei hoher Oberflächentemperatur durchgeführt, um möglichst glatte Flächen zu erhalten.<sup>91</sup>

Nach dem Zuschneiden der Proben wurden diese in eine ca. 100  $\mu\text{M}$ , entgaste Lösung des Biphenylthiols (BPT)<sup>92</sup> in Toluol (p.a.) für drei Tage bei 70 °C eingelegt. Octadecanthiol(ODT)-Monoschichten (Fluka) wurden durch Einlegen der Goldoberflächen in eine 100  $\mu\text{M}$  Lösung des Thiols in Ethanol über Nacht und unter Laboratmosphäre hergestellt. Die Lösung wurde jeweils in einem 50 ml Schraubverschlußglas angesetzt. Beim Einlegen oder bei Lagerung im Kühlschrank (4 °C) wurde dieses mit Parafilm<sup>®</sup> abgedichtet. Die Reinigung der Goldoberflächen nach dem Einlegen erfolgte durch Abspülen, Ultraschallbehandlung und erneutem Abspülen mit dem Lösungsmittel, gefolgt von einem weiteren Spülschritt mit Ethanol und Trockenblasen im Stickstoffstrom. Bis zur Messung oder weiteren Behandlung wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die Schichtdicke der Monolagen auf Gold wurde direkt nach der Präparation mittels Ellipsometrie vermessen.

#### *Präparation der Monolagen auf hydrierten Siliciumoberflächen*

Zur Adsorption von Hydroxybiphenyl (HBP)<sup>80,93</sup> wurden hydrierte p-Silicium[100]-Wafer der Firma Silicon Sense Inc. verwendet. Zur Reinigung der mit Fett und Staub verunreinigten Oberfläche und zur Hydroxyterminierung der Oberfläche wurden die Siliciumwafer für mindestens 30 min. in frisch zubereitete Caro'sche Säure<sup>a</sup> eingelegt. Anschließend wurden die Wafer mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser und kurz mit Methanol (p.a.) gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und sofort in den ausgeheizten Schlenkkolben auf  $10^{-2}$  mbar gebracht, um etwaiges Restwasser oder Methanol zu entfernen. Zur Adsorption von Hydroxylgruppen wird die Oberfläche mit Wasserstoff terminiert.<sup>94</sup> Die gereinigten Wafer wurden kurz mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser gespült und in einem Polyethylengefäß für 5 – 10 min. in 48 %ige Flußsäure<sup>c</sup> getaucht, um die ca. 1,4 – 1,5 nm dicke Oxidschicht<sup>95</sup> zu entfernen. Die so gereinigte Oberfläche enthält noch Restkontamination an Sauerstoff sowie an Kohlenstoffverbindungen. Diese Kohlenstoffverunreinigungen können alkyliischen und alkoxyliischen Kohlenstoffverbindungen zugeordnet werden.<sup>95</sup>

---

<sup>c</sup> Vorsicht: Flußsäure ist giftig und stark ätzend!

Nach Entnahme aus der Ätzlösung und Spülen des Siliciumwafers mit Millipore®-Wasser ist der hydrophobe Charakter der Oberfläche durch die nicht mit Wasser benetzbare Oberfläche zu erkennen.<sup>96</sup> Anschließend gibt man eine 50 mM Hydroxybiphenyl-Lösung in wasserfreiem Toluol als Adsorbatlösung hinzu. Nach Entgasen der Lösung erhitzt man sie über Nacht auf 100 °C. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird zunächst mit Essigsäureethylester gespült, fünf Minuten im Ultraschallbad gereinigt, nach Wiederholung dieser Prozedur mit Methanol (p.a.) im Stickstoffstrom getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

### *Strukturierung durch Proximity printing*

Proximity printing mit niederenergetischen (300 eV) Elektronen wurde in einer Vakuum-Kammer bei einem Basisdruck von  $< 10^{-7}$  mbar ausgeführt. Die Elektronen wurden in einer Leybold Floodgun des Typs 869000 oder in einer Specs FG20 generiert, die ~ 12 cm von den Proben entfernt montiert war. Am Ende der Bestrahlung wurde noch mindestens 15 min. abgewartet, bevor die Kammer mit Stickstoff geflutet wurde, damit noch vorhandene Radikale abreagieren und die Probe abkühlen konnte. Bei Nichteinhaltung dieser Wartezeit konnte bei Monolagen auf Goldproben XP-spektroskopisch ein Anwachsen des Sauerstoffsignals nachgewiesen werden.<sup>76</sup>

Als Masken dienten kommerziell erhältliche TEM-Netze. Die erste Maske (Quantifoil Micro Tools, Jena, Deutschland)<sup>97</sup> bestand aus einer Anordnung von 40 µm x 40 µm Quadraten mit einer Unterstruktur mit einer Periodizität von 2,5 µm und kreisförmigen Löchern mit 1,6 µm Durchmesser. Die zweite Maske war ein Kupfer-TEM-Netz mit kreisförmigen Löchern mit 35 µm Durchmesser (Athene AEI, Plannet, Wetzlar, Deutschland). Die Masken für die Nanostrukturierung wurden mit fokussierten Ionenstrahlen in ca. 50 nm dünne Siliciumnitridmembranen geschrieben.<sup>98</sup> Die Größe der erzeugten Strukturen lag hierbei bei ca. 100 bis 500 nm, die kleinste Strukturgröße betrug ca. 20 nm.<sup>76</sup>

Bei der Bestrahlung von Biphenyl- und Alkanthiol-SAMs auf Au- sowie Hydroxybiphenyl-SAMs auf Si-Oberflächen durch Masken wurde mit der Leybold Typ 869000 bei 300 eV oder mit der Specs FG20 bei 300eV bestrahlt.



Biphenylthiol-SAMs wurden mit einer Primärelektronendosis von  $40000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und Alkanthiol-SAMs mit einer Dosis von  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bestrahlt.

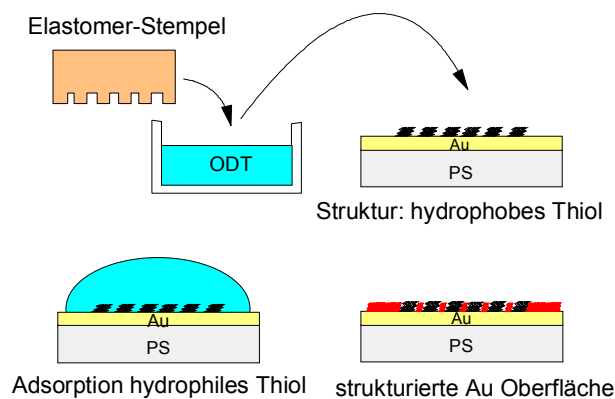
### *Strukturierung durch Direktschreiben im Elektronenmikroskop*

In einem Raith Elphy Quantum Pattern Generator im LEO 1530 Rasterelektronenmikroskop wurde die Strukturierung durch Direktschreiben mit Elektronen erreicht. Es konnten nominelle Linienbreiten bis zu 10 nm geschrieben und entwickelt werden. Octadecanthiol-SAMs wurden einer Dosis von  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ausgesetzt, während Biphenylthiol-SAMs mit einer Dosis von  $40000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  strukturiert wurden. Die Elektronenenergie betrug 3 keV, da bei dieser Energie Proximity-Effekte minimiert werden können und bei einem kleinen Elektronenstrahl gearbeitet werden kann.<sup>93</sup>

3.2

### 3.2.3 Strukturierung von Oberflächen durch Mikrokontaktdrucken ( $\mu\text{-CP}$ )

Das Mikrokontaktdrucken<sup>99</sup> (Abb. 3.2.4) wurde zur chemischen Strukturierung von Goldoberflächen angewendet.



**Abb. 3.2.4: Schematische Darstellung der Strukturierung durch Mikrokontaktdrucken.**

Als Substrate dienten goldbedampfte (100 nm Au) Polystyrol-Schalen (Deckel von Falcon PS Zellkulturplatten, BD Co, Franklin Lakes, NJ) oder goldbedampfte Siliciumscheiben. Ein mikrostrukturierter Elastomerstempel wurde mit einer 1 mM ethanolischen Lösung von 1-Octadecanthiol (ODT) beladen. Nach dem Antrocknen wurde der Stempel vorsichtig ca. 30 s lang auf das Substrat gedrückt. Nach dem Entfernen des Stempels wurden die Zwischenräume durch

Immersion der Probe in einer 1 mM ethanolischen Lösung von z. B. 16-Mercaptohexadecansäure (MHDS) gefüllt.

Hydrophobes Thiol	Hydrophiles Thiol	pKs	Strukturierung
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -CH <sub>3</sub> , Octadecanthiol / ODT	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH, 16-Mercapto- hexadecansäure / MHDS	4,9	-CH <sub>3</sub> / -COOH
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -CH <sub>3</sub> , Octadecanthiol / ODT	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , Cysteamin / AT	10,7	-CH <sub>3</sub> / -NH <sub>2</sub>
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -CH <sub>3</sub> , Octadecanthiol / ODT	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H, 3-Mercapto- propansulfonsäure / MPSS	2,2	-CH <sub>3</sub> / -SO <sub>3</sub> H

**Tabelle 3.2.1: Oberflächenstrukturierungen von Goldproben.**

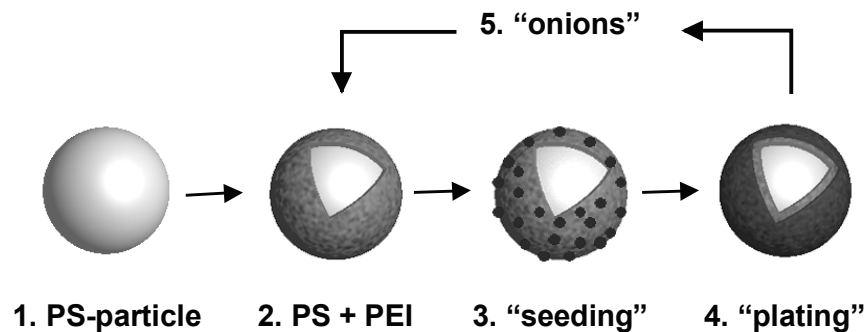
Alternativ wurden die Zwischenräume Cysteamin (AT) oder 3-Mercaptopropansulfonsäure (MPSS) aufgefüllt. Auf diese Art und Weise entstand ein regelmäßiges Linienmuster von -CH<sub>3</sub> und -COOH/-NH<sub>2</sub>/-SO<sub>3</sub>H terminierten Thiolaten. Die Gitterkonstante der Linienmuster betrug ungefähr 6 µm.

### 3.3 Core-Shell-Partikel

#### 3.3.1 Präparation der Core-Shell-Partikel

Die Synthese der Core-Shell-Partikel basiert auf dem Schichtwachstum (Layer-by-Layer-Assembly, LbL) durch entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte (s. 2.1.2).

Zur Synthese der goldbeschichteten Core-Shell-Partikel wurde ein Schichtwachstum mithilfe eines positiv geladenen Polyelektrolyten und eines negativ geladenen Goldkolloids angewendet (s. Abbildung 3.3.1).



3.3

Abb. 3.3.1: Darstellung von goldbeschichteten Polystyrol-Latex-Kugeln durch LbL.

#### Verwendete Chemikalien

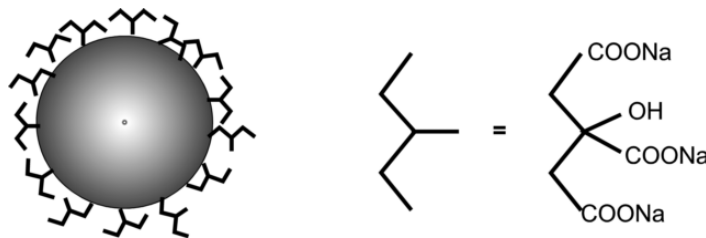
Die Polystyrolpartikel (Polysciences, Inc.) wurden in den Größen 214 nm (2,12 Gew.-% in Wasser), 750 nm (2,63 Gew.-% in Wasser) und 925 nm (10 Gew.-% in Wasser) eingesetzt und waren mit Sulfatgruppen stabilisiert. Polyethylenimin ( $M_W = 25000$ ), Polyallylamin-Hydrochlorid ( $M_W = 70000$ ), Poly(natrium-4-styrolsulfonat) ( $M_W = 70,000$ ), Tetrachlorgoldsäure-Trihydrat ( $\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ ) (99,9+ %), Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) (99 %), Trisodiumcitrat (99+ %), Hydroxylamin ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) (99,999 %, 50 Gew.-% in Wasser), Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) (99,999 %), 16-Mercaptohexadecansäure (90 %), Cysteamin und 3-Mercaptopropansulfonsäure wurden bei Aldrich erworben und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

1-Octadecanthiol (> 95 %) und Phosphatpuffer (pH = 7,4) stammten von Fluka, und Ethanol, Analysengrad, von der Firma Merck. Entionisiertes Wasser

(18.2 MΩ cm) wurde in einem Millipore® Milli-Q Plus 185 Reinigungssystem hergestellt.

### *Darstellung des Gold-Kolloids*

Das Goldkolloid (2 – 3 nm Durchmesser) erhielt man durch Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Natriumborhydrid und Natriumcitrat.<sup>100,101</sup> Hierzu wurden 1 ml einer 1 % Lösung von Tetrachlorgoldsäure in 100 ml Millipore®-Wasser im Becherglas vorgelegt und die orangefarbene Lösung kräftig gerührt. Dann wurde 1 ml einer 1 %igen wässrigen Lösung von Natriumcitrat zugegeben. Zuletzt wurde 1 ml einer 0,075 %igen wässrigen Lösung von Natriumborhydrid in 1 % Natriumcitrat-Lösung langsam addiert, worauf sich die Lösung durch Reduktion der Goldsäure zu Goldkolloid purpurfarben färbt.



**Abb. 3.3.2: Schematische Darstellung eines citratstabilisierten Goldkolloid-Partikels.**

### *Synthese der goldbeschichteten Core-Shell-Partikel*

Die Polystyrolpartikel wurden zunächst mit einer positiv geladenen Polyethylenimin-Schicht bedeckt. Dazu wurden 120 µl der Polystyrol-latex-Suspension in 380 µl Millipore®-Wasser suspendiert und für ca. 5 s im Ultraschallbad vermischt. Dann wurde 1 ml einer wässrigen Lösung von 2 mg/ml Polyethylenimin (PEI) in 0,5 M NaCl zugegeben. Über 20 min. wurde die Lösung bei Raumtemperatur immer wieder geschüttelt. Überschüssiges PEI wurde dann in drei Zentrifugationsschritten (Biofuge, Heraeus) durch wiederholtes Waschen mit Millipore®-Wasser entfernt. Für die 750 nm Partikel wurde bei 4500 upm für je 10 min. zentrifugiert, während die 214 nm Partikel eine Zentrifugationsgeschwindigkeit von 7500 upm (je 10 min.) erforderten. Der Zentrifugationsrückstand wurde dann mit Millipore®-Wasser auf ein

Gesamtvolumen von 1 ml verdünnt. Für die elektrostatische Adsorption des negativ geladenen Goldkolloids wurden je 100  $\mu\text{l}$  des Rückstandes mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser auf ein Volumen von 500  $\mu\text{l}$  verdünnt und 1,5 ml des frisch präparierten Goldkolloids zugegeben. Die Suspension wurde über drei Tage bei 4 °C stehen gelassen und täglich aufgeschüttelt. Anschließend wurde überschüssiges Goldkolloid in der Zentrifuge in drei Waschgängen abgetrennt. Um die Goldbeladung der Partikel zu erhöhen, wurde eine stromlose Goldabscheidung ausgeführt, wobei das adsorbierte Goldkolloid als Nukleationskeim für die Reduktionsreaktion wirkt.<sup>39,101</sup>

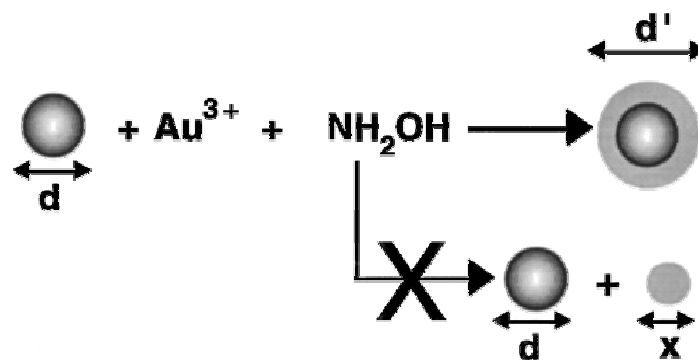


Abb. 3.3.3: Schematische Darstellung der stromlosen Goldabscheidung mit Hydroxylamin.<sup>39</sup>

Hierzu wurde der Zentrifugationsrückstand mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser auf 1 ml verdünnt und nacheinander 125  $\mu\text{l}$  einer 0,1 %igen wässrigen Lösung von Tetrachlorgoldsäure und 50  $\mu\text{l}$  einer 0,04 M wässrigen Lösung von Hydroxylamin zugegeben. Die Suspension wurde für 3 min. kräftig geschüttelt, um eine gleichmäßige Reduktion zu bewirken. Dann wurden die goldbedeckten Partikel in drei Zentrifugationsschritten gewaschen. Zur Erzeugung von noch höheren Goldbedeckungen wurde die gesamte Prozedur, angefangen von der positiven Startschicht PEI, beliebig oft wiederholt.

#### *Synthese der nicht-metallisierten Core-Shell-Partikel*

50  $\mu\text{l}$  der 925 nm PS-Partikel wurden in einem Eppi in 950  $\mu\text{l}$  Millipore<sup>®</sup>-Wasser suspendiert und für ca. 5 s im Ultraschallbad vermischt. Dann wurde 1 ml einer wässrigen Lösung von 1 mg/ml Poly(allylaminhydrochlorid) (PAH) in 0,5 M

NaCl zugegeben. Über 20 min. wurde die Lösung immer wieder geschüttelt. Überschüssiges PAH wurde dann in drei Zentrifugationsschritten bei je 7000 upm / 3 min. durch wiederholtes Waschen mit Millipore®-Wasser entfernt. Der Zentrifugationsrückstand wurde dann mit Millipore®-Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1 ml verdünnt. Anschließend wurde 1 ml einer wässrigen Lösung von 1 mg/ml Poly(natriumstyrolsulfonat) (PSS) in 0,5 M NaCl zugegeben, wiederum 20 min. inkubiert und die gesamte Prozedur so oft wiederholt, bis die gewünschte Schichtenzahl erreicht war.



PAH : Poly(allylaminhydrochlorid)

PSS : Poly(natriumstyrolsulfonat)

**Abb. 3.3.4: Strukturformeln von PAH und PSS.**

Zur Auflösung des PS-Kerns der Core-Shell-Partikel wurde das Pellet nach der Zentrifugation in 1 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und bei Raumtemperatur 30 min. inkubiert. Anschließend wurde bei 10000 upm für je 10 min. dreimal zentrifugiert und mit Millipore®-Wasser gewaschen. Die gesamte Prozedur wurde noch einmal wiederholt, um eine vollständige Auflösung des PS-Kerns zu gewährleisten.

#### *Probenpräparation für Photoelektronenspektroskopie und Elektronenmikroskopie*

Für die Photoelektronenspektroskopie an den Core-Shell-Partikeln wurden ca. 40 µl der Suspension der PS-Partikel in Millipore®-Wasser auf einen hoch dotierten Siliciumwafer gegeben und das Wasser im Exsikkator im Vakuum verdampft. Zur winkelabhängigen XP-Analyse, die Auskunft über die chemische Beschaffenheit der äußeren Schichten der unterschiedlichen Partikel geben soll, wurden ca. 100 µl der Suspensionen auf einem 2 x 2 cm Si-Chip langsam getrocknet, so daß die mit Partikeln bedeckte Fläche mindestens 0,25 cm<sup>2</sup> betrug.

Die Si-Chips wurden nun derart in die MAX eingebaut, daß die [100]-Orientierung der Proben parallel zur Drehachse lag. Wenn diese Orientierung nicht befolgt wurde, z. B. bei einem um  $45^\circ$  gedrehten Einbau der Probe, trat bei einer Verkippung des Probenhalters um  $45^\circ$  ein aus der Reihe fallendes Si-Signal auf, das der [111]-Ebene entsprach.

Für die REM-Analyse von Core-Shell-Partikeln wurde eine verdünnte Suspension der Partikel auf einen ca.  $1 \times 1$  cm Siliciumchip gegeben und im Exsikkator getrocknet. Zur Probenpräparation für die TEM-Aufnahmen wurde eine verdünnte, ca. 5 s im Ultraschallbad behandelte Suspension der Core-Shell-Partikel auf ein kupferbeschichtetes Kohlenstoff-TEM-Netz aufgebracht und an der Luft trocknen gelassen.

## 3.3

### 3.3.2 Adsorptionsversuche der Partikel auf strukturierten Oberflächen

Für die selektive Oberflächenadsorption auf strukturierten Goldoberflächen wurden zunächst die Goldoberflächen, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, strukturiert. Die Siliciumoberflächen wurden nach dem in 3.2.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Anschließend wurde ein Gesamtvolumen von  $10 \mu\text{l}$  der Suspension der Partikel in Millipore<sup>®</sup>-Wasser auf das strukturierte Substrat gegeben und 20 min. einwirken gelassen. Zur Untersuchung des Einflusses der Pufferkonzentration wurden weiterhin Mischungen von  $7,5 \mu\text{l}$  Suspension und  $2,5 \mu\text{l}$  Puffer und  $5 \mu\text{l}$  Suspension und  $5 \mu\text{l}$  Puffer getestet. Die  $0,01 \text{ M}$  Pufferlösung wurde aus einer Phosphat-Puffertablette hergestellt und besaß einen pH-Wert von 7,4.

Nach der Adsorption wurden überschüssige Partikel vorsichtig mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser abgespült, und das Substrat wurde an der Luft getrocknet.

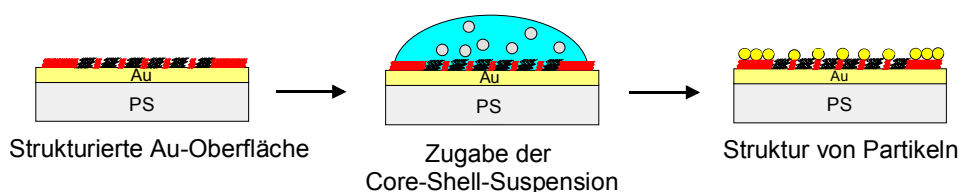


Abb. 3.3.5: Schematische Darstellung der selektiven Adsorption auf strukturierten Au-Oberflächen.

### 3.3.3 Elektrophorese

Elektrophoreseversuche wurden an Substraten mit entweder auf Glas aufgedampften oder auf strukturiertem Silicium aufgesputterten Goldelektroden ausgeführt. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug im ersten Fall ca. 200  $\mu\text{m}$  und wurde mit einem mithilfe einer speziellen Vorrichtung gespannten dünnen Draht als Maskierung während des Bedampfens realisiert. Im zweiten Fall wurde mittels optischer Lithographie auf Silicium eine Schalterstruktur mit 2  $\mu\text{m}$  Abstand zwischen den Elektroden mittels Lift-off-Technik hergestellt (vgl. Kapitel 3.2.1).

Für die Experimente wurden die Goldelektroden kontaktiert und ein Tropfen der Suspension der zu untersuchenden Partikel in den Zwischenraum der Elektroden gegeben. Der gesamte Aufbau wurde auf der Probenbühne eines Olympus BX40-Lichtmikroskops mit Klammern montiert, damit eine in-situ Beobachtung möglich war. Mit Hilfe einer CCD-Kamera (Sony) und dazugehöriger Software konnten die Daten akquiriert werden.

Zwischen den Goldelektroden wurde nun entweder mit Hilfe eines Netzteils eine Gleichspannung oder mit einem Regeltrafo und einem 10 k $\Omega$ -Leistungswiderstand eine variierbare Wechselspannung angelegt. Im Fall der Gleichspannung wird eine Elektrode mit einem negativen und die andere mit einem positiven Potential beaufschlagt, das die Partikel je nach ihrer Ladung dazu veranlaßt, sich auf eine der Elektroden hin zu bewegen. Die Wechselspannung hingegen induziert eine Polarisierung der Partikel und kann zu einem Aneinanderreihen der Partikel im Wechselfeld führen.<sup>15</sup> Im allgemeinen wurden Gleichspannungen um 1,5 V angelegt, während die Wechselspannung 1-10 V bei einer Frequenz von 50 Hz betrug.



## 3.4 Elektrochemie

### 3.4.1 Elektrochemie auf Goldoberflächen

#### *Elektrochemie an elektronenstrahlolithographisch modifizierten SAMs/Au*

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert, können Octadecanthiol und Biphenylthiol durch strukturierte Bestrahlung als Positiv- oder Negativtemplate für die Metallabscheidung eingesetzt werden.

Die elektronenstrahlolithographisch vorstrukturierten Monolagen auf ca. 1 x 1 cm großen Goldsubstraten wurden in eine elektrochemische Zelle von ca. 250  $\mu\text{l}$  Volumen transferiert, in der sie als kreisförmige Arbeitselektrode (WE) mit einer Größe von ca. 0,28  $\text{cm}^2$  fungierten und mithilfe eines Pogo-Pins kontaktiert wurden (s. Abbildung 3.4.1).

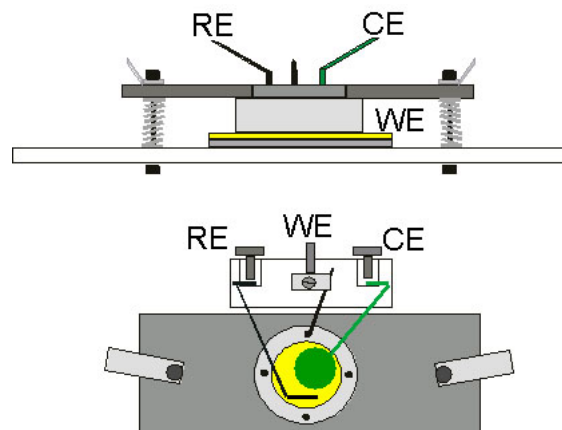


Abb. 3.4.1: Skizze der elektrochemischen Zelle für die Metallabscheidungen auf elektronenstrahlolithographisch strukturierten Monolagen (aus <sup>56</sup>).

Als Referenzelektrode (RE) diente die Silber/Silberchlorid-Elektrode MI-401F (Microelectrodes, Inc., Bedford, NH, USA) und ein rundes, ca. 0,25  $\text{cm}^2$  Platinblech als Gegenelektrode (CE). Die frisch zubereiteten, mit Argon oder Stickstoff gespülten und von Sauerstoff befreiten Elektrolyten bestanden aus wässrigen Lösungen aus 1 mM, 10 mM und 100 mM  $\text{CuSO}_4$  (Aldrich) und 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Aldrich) in Millipore<sup>®</sup>-Wasser.

Cyclovoltammogramme (CVs) und elektrochemische Abscheidungen wurden mit einer Zahner Elektrik IM6e Impedanz-Meßstation ausgeführt. Die Datenerfassung erfolgte über die Elektrochemiesoftware Thales.

Cyclovoltammogramme wurden in einem Potentialbereich von 0,55 V bis –0,55 V mit einer Scanrate von 10 mV/s gefahren. Die CVs ermöglichten die Bestimmung eines selektiven Abscheidopotentials. Die Kupferabscheidung wurde an Proben durchgeführt, an denen zuvor kein CV aufgenommen wurde, um eine Abscheidung an früheren Nukleationskeimen zu vermeiden. Das Pulsprogramm für die Kupferabscheidung bestand aus einer Rampe, die bei einer Scanrate von 50 mV/s vom positiven Startpotential (0,25 V) zum Abscheidopotential führte. Typische Abscheidopotentiale für sowohl Octadecanthiol- als auch Biphenylthiol-SAMs lagen im Bereich von –0,1 bis –0,3 V, und typische Abscheidezeiten waren 5 - 50 s. Nach jeder Abscheidung wurden die Proben mit Millipore®-Wasser abgespült, im Stickstoffstrom trockengeblasen und bis zur weiteren Verwendung unter trockenem Argon aufbewahrt.

#### *Elektrochemie auf photolithographisch erzeugten Goldelektroden*

Die Siliciumwafer, die durch Sputtern und Lift-Off mit vergoldeten Schalterstrukturen versehen waren (vgl. Kapitel 3.2.1), wurden zunächst in ca. 1 x 1 cm große Quadrate mit jeweils vier Schalterstrukturen geschnitten. Die Goldelektroden wurden dann einzeln mit Mikro-Klemmprüfspitzen (Conrad Elektronik) und leitfähiger Silberfarbe kontaktiert. Die Kontakte wurden mit einem Galvano-Abdecklack (TURCO Mask 537-42-HT) derart ummantelt, daß sie vor dem Elektrolyten geschützt wurden. Mithilfe der Klemmprüfspitzen konnten die Elektroden nun einzeln an Arbeitselektrode und Gegenelektrode des Potentiostaten IM6e angeschlossen werden. Die drei Elektroden wurden z. B. derart angeschlossen, daß die beiden gegenüberliegenden Elektroden als Arbeitselektroden und die dazwischen hineinragende Elektrode als Gegenelektrode fungierten. Wahlweise konnten auch zwei nebeneinanderliegende Elektroden gleich (WE oder CE) kontaktiert werden. Eine Abscheidung von Metall an der/den Arbeitselektrode(n) resultierte zwangsläufig in einem Kurzschluß zwischen WE und CE, der mit dem Potentiostaten registriert und untersucht werden konnte.

Für die elektrochemischen Experimente wurden ca. 100 µl der Elektrolytlösung (s. Tabelle 3.4.1) auf die Elektrodenstruktur gegeben. Als

Referenzelektrode für die Palladium- und Kupferabscheidungen diente eine Ag/AgCl-Elektrode (KCl, gesättigt), während für die Silberabscheidungen ein Silberdraht Anwendung fand.

Elektrolytlösung	Metallsalz	Hilfselektrolyt	Abscheidepotentiale
Palladium (aq)	1 mM Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5 M HClO <sub>4</sub>	+200 - +400 mV vs. Ag/AgCl
Kupfer (aq)	1 mM CuSO <sub>4</sub>	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-200 mV vs. Ag/AgCl
Silber (aq)	1 mM Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-100 mV vs. Ag-Draht

**Tabelle 3.4.1: Elektrolytlösungen und Abscheidepotentiale für die elektrochemische Metallabscheidung auf photolithographisch erzeugten Goldelektroden auf Silicium.**

3.4

Vor der Metallabscheidung wurden die Elektrolytlösungen 10 min. mit Stickstoff oder Argon gespült. Cyclovoltammogramme wurden mit Scanraten von 20 mV/s gefahren. Die CVs ermöglichten die Bestimmung eines geeigneten Abscheidepotentials. Im allgemeinen wurde auf den Goldelektroden bei einem Potential im Maximum des Abscheidepeaks gearbeitet, bis der erwartete Kurzschluß eintrat. An dem zustande gekommenen Kontakt wurden weitere Cyclovoltammogramme gefahren, um den Widerstand des Kontakts zu bestimmen.

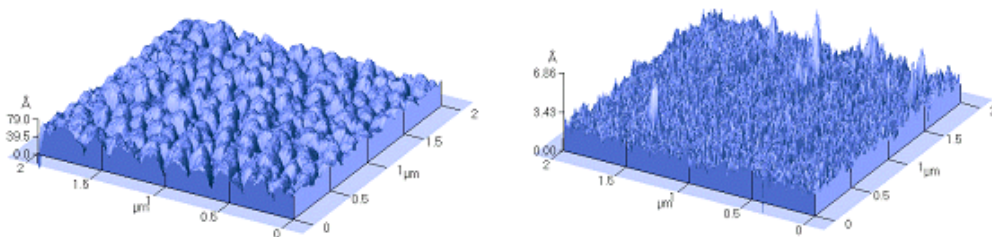
### 3.4.2 Elektrochemie auf Siliciumoberflächen

#### *Abscheidung auf photolithographisch strukturiertem Silicium*

Die strukturierten Siliciumscheiben wurden in ca. 1 x 1 cm große Quadrate mit jeweils vier Elektrodenpaaren geschnitten. Ein Ohm'scher Kontakt wurde mit Hilfe einer Gallium-Indium-Legierung (Galn) auf der Rückseite der Probe hergestellt, indem die Rückseite zunächst mit einem Diamantkratzer angeritzt und dann das Galn mit einem Holzstab in die Kratzer gerieben wurde. An diesem Kontakt wurde mittels leitfähiger Silber-Kolloidfarbe (Ted Pella, Inc.) ein leitfähiges Kupfer-Klebeband (Ted Pella, Inc.) angebracht, das im folgenden einfach und reproduzierbar als Kontakt zu verwenden war. Anschließend wurden die gesamte Rückseite und die Kanten der Probe mit einem chemisch widerstandsfähigen

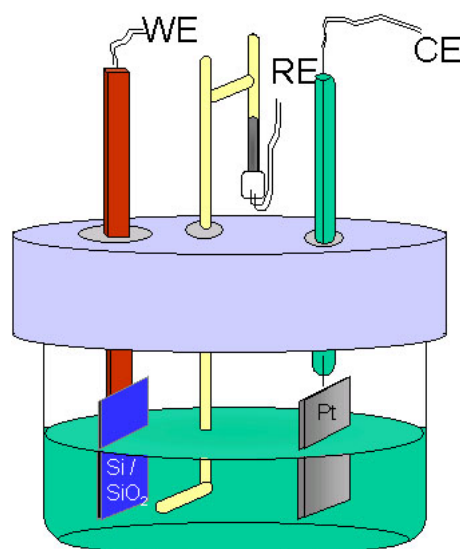
Epoxidharz (Loctite 1C Hysol) versiegelt, so daß nur noch die strukturierte Oberfläche der Elektrolytlösung ausgesetzt war.

Unmittelbar vor jedem elektrochemischen Experiment wurde die Silicium-Probe für einige Minuten in einer 0,5 %igen wäßrigen Lösung von  $\text{HF}^c$  geätzt, die das native Oxid (ca. 15 Å) auf den Siliciumstrukturen entfernen sollte, ohne das PECVD-Oxid stark anzugreifen. AFM-Untersuchungen vor und nach dem HF-Ätzen zeigen außerdem eine glattere Oberfläche für die geätzten Wafer (Abb. 3.4.2):



**Abb. 3.4.2:** AFM-Untersuchungen (NCM) der polierten (links) und mit HF geätzten (rechts) Si[100]-Oberfläche. Die durchschnittliche Rauigkeit beträgt 7,0 Å für die polierte und 0,3 Å für die geätzte Oberfläche.

Anschließend wurde die Probe mit Millipore®-Wasser abgespült und direkt in eine 50 ml große Elektrochemiezelle, die mit einem Teflondeckel verschlossen werden kann, überführt (s. Abbildung 3.4.3). Die freiliegende Siliciumfläche betrug bei jedem Elektrodenpaar auf der Probe etwa 4,0 mm<sup>2</sup>.



**Abb. 3.4.3:** Elektrochemiezelle für Abscheidungen auf Silicium.

Als Referenzelektrode für die Abscheidungen diente entweder eine selbst hergestellte gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE), ein Silberdraht oder ein Kupferdraht. Als Gegenelektrode wurde in allen Experimenten eine selbst angefertigte Platinelektrode ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) verwendet. Die Elektrolytlösungen bestanden aus wässrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze (Fischer oder Aldrich, reagent grade), in einigen Experimenten wurde ein zusätzlicher Komplexbildner zur kinetischen Verlangsamung der Reaktion zugesetzt. In Tabelle 3.4.2 sind Lösungszusammensetzungen und typische Abscheidebedingungen aufgezeigt:

Elektrolyt-lösung	Metallsalz	Hilfselektrolyt	Zusatz	Abscheidepotential
Palladium (aq)	1 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0,5 M $\text{HClO}_4$	10 mM $\text{NH}_4\text{F}$	-0,2 - -0,35 V vs. SCE
Kupfer (aq)	1 mM $\text{CuSO}_4$	1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	(10 mM Lactat)	-0,4 - -0,7 V vs. $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$
Silber (aq)	1 mM $\text{Ag}_2\text{SO}_4$	50 mM $\text{Na}_2\text{SO}_4$	(1,2 mM Saccharin)	-0,4 V vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$
Gold (aq)	2 mM $\text{AuCl}_3$	0,1 M $\text{NaCl}$	10 mM $\text{NH}_4\text{F}$	-0,2 - +0,2 V vs. SCE

3.4

Tabelle 3.4.2: Elektrolytlösungen für die elektrochemische Metallabscheidung auf Silicium.

Vor der Metallabscheidung wurden die Elektrolytlösungen 10 min. mit vorab an Wasser gesättigtem Stickstoff gespült.

Cyclovoltammogramme (CVs) und potentiostatische Metallabscheidungspulse wurden mit einem Princeton Applied Research ParStat 2263 Potentiostaten aufgenommen. CVs wurden mit Scanraten von 20 mV/s gefahren und ermöglichten die Bestimmung eines selektiven Abscheidepotentials. Zur Metallabscheidung wurde ein Zwei-Puls-Programm<sup>102</sup>, bestehend aus einem stark negativen, kurzen Nukleationspuls und einem weniger negativen, längeren Abscheidepuls, ausgeführt (s. Abbildung 3.4.4).

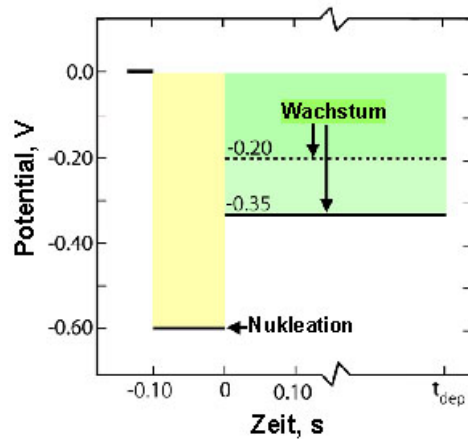


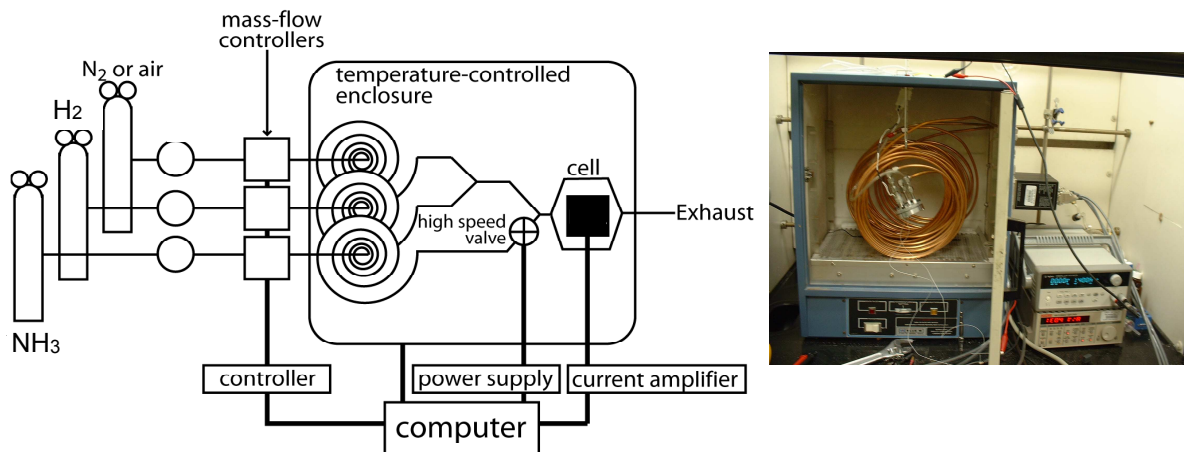
Abb. 3.4.4: Zwei-Puls-Methode für die Palladiumabscheidung auf Silicium (aus <sup>102</sup>).

Nach jeder Abscheidung wurden die Proben mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser abgespült, im Stickstoffstrom trockengeblasen und unter trockenem Argon aufbewahrt.

#### *Sensorherstellung und -tests*

Zur Herstellung von Sensoren wurden die Bauteile nach der elektrochemischen Abscheidung von Palladium (für Wasserstoffsensoren) oder Silber (für Ammoniaksensoren) wie folgt hergestellt: Leitfähiges Kupferband wurde mithilfe von Silberkolloidfarbe an beide der 1 x 1 mm Kontaktpads eines speziellen Bauteils befestigt. Hierzu wurde unter einem optischen Mikroskop (Mitutoyo WF, Japan) mit einer dünn ausgezogenen Glaspipette gearbeitet.

Sensormessungen wurden in einer versiegelten Aluminiumzelle mit einem Volumen von ~ 1 ml mit zwei elektrischen Durchführungen, zwei Gaseinlässen und einem Gasauslass ausgeführt. Ein MKS Instruments 647C Multikanal Gasflußverhältnis/Druckregler wurde in Verbindung mit MKS 1479A Mass Flow Reglern (MFC) eingesetzt, um das Flußverhältnis von H<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> zu kontrollieren. Ein permanenter N<sub>2</sub>-Strom floss durch die Zelle, und der H<sub>2</sub>- bzw. NH<sub>3</sub>-Fluß wurde durch ein Parker-Hannifin Series 9 Solenoidventil mit einer Schaltzeit von < 5 ms geregelt. Die Widerstände der Sensoren wurden mit einem Keithley 2000 Multimeter in einer 2-wire-Konfiguration gemessen. Der gesamte Aufbau wurde mittels National Instruments LabView 6.0 Software angesteuert. In Abbildung 3.4.5 sind ein Schema und ein Foto des Aufbaus gezeigt.



**Abb. 3.4.5: Schema und Foto des Gasflußapparates. Die Vorläufgase strömen durch Kupferrohre, die sich in einem heizbaren Schrank befinden, in die Zelle (Mitte). Die Gasmenge wird durch Mass Flow Regler bestimmt.**

3.4

#### *Abscheidung auf elektronenstrahlolithographisch modifizierten SAMs/Si*

Wie bereits in 2.3.2 erläutert, wirken bestrahlte Hydroxybiphenyl-SAMs als negative Template, das Ätzen oder auch die Metallabscheidung erfolgt also bevorzugt in den nicht-bestrahlten, unvernetzten Bereichen. Die strukturierten Siliciumscheiben wurden in ca. 1 x 1 cm große Quadrate geschnitten und wie oben beschrieben mit einem Ohm'schen Kontakt an der Seitenkante versehen. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Kontakt ca. 3 mm vom strukturierten Bereich der Probe entfernt lag, da dies für den Einbau der Probe in die Elektrochemiezelle und die Kontaktierung der Arbeitselektrode mittels Pogo-Pin unerlässlich ist. Der Kontakt wurde dann mit einem elektrochemisch inerten Abdecklack (TURCO Mask 537-42-HT) an einer Seite derart ummantelt, daß nach Einbau in die Elektrochemiezelle der Elektrolyt nicht an den Kontakt gelangen kann, eine Kontaktierung mit dem Pogo-Pin jedoch möglich ist.

Vor der Metallabscheidung wurden die Proben für ca. 2,5 min. in 1 M KOH oder für ca. 5 min. in 0,5 %iger HF<sup>c</sup> geätzt. Andere Proben hingegen wurden ohne weitere Ätzschritte in das Elektrochemieexperiment eingesetzt.

Die Proben wurden dann in die in Abbildung 3.4.1 beschriebene elektrochemische Zelle von ca. 250 µl Volumen transferiert, in der sie als kreisförmige Arbeitselektrode mit einer Größe von ca. 0,28 cm<sup>2</sup> fungierten. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Microelectrodes,

Bedford, NH, USA), und ein rundes, ca.  $0,25 \text{ cm}^2$  Platinblech wurde als Gegenelektrode verwendet. Die frisch zubereiteten, mit Argon oder Stickstoff gespülten Elektrolyten bestanden aus wässrigen Lösungen aus 10 mM  $\text{CuSO}_4$  und 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder 10 mM  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  und 0,5 M  $\text{HClO}_4$  (Aldrich) in Millipore<sup>®</sup>-Wasser.

Cyclovoltammogramme und elektrochemische Abscheidungen wurden mit einer Zahner Elektrik IM6e Impedanz-Meßstation ausgeführt. Typische Abscheidepotentiale für Kupfer auf Hydroxybiphenyl-SAMs lagen im Bereich von  $-0,1$  bis  $-0,3 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (KCl ges.) (Palladium:  $+0,1 \text{ V}$ ), und typische Abscheidezeiten waren 300 - 1800 s. Nach jeder Abscheidung wurden die Proben mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser abgespült, im Stickstoffstrom trockengeblasen und bis zur weiteren Verwendung unter trockenem Argon aufbewahrt.

### 3.4.3 Elektrochemie auf HOPG

Die Zusammensetzungen der Elektrolyten für die Nanodraht-Abscheidungen auf Graphit sowie die Abscheidebedingungen sind in Tabelle 3.4.3 aufgeführt:

Metall	Elektrolyt	Lösungs- mittel	Referenz	$E_{\text{ox}}, t_{\text{ox}}$	$E_{\text{nucl}}, t_{\text{nucl}}$	$E_{\text{dep}}$
Silber	1 mM $\text{AgClO}_4$ /	Aceto- nitril	$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	+500 mV,	$-0,8 - -1 \text{ V}$ ,	$-30 - -$
	0,1 M $\text{LiClO}_4$			5 - 10 s		
Silber	1 mM $\text{AgNO}_3$ /	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	+500 mV,	$-1 \text{ V}$ ,	$-60 - -$
	0,1 M $\text{NaNO}_3$			5 - 10 s		
Silber	1 mM $\text{AgClO}_4$ /	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	+500 mV,	$-1 \text{ V}$ ,	$-30 \text{ mV}$
	0,1 M $\text{LiClO}_4$			5 - 10 s		
Kupfer	1 mM $\text{CuSO}_4$ /	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$	+800 mV,	$-1 \text{ V}$ ,	0 - -
	0,1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$			5 s		

**Tabelle 3.4.3: Zusammensetzung der Elektrolyten und die Abscheidepulsbedingungen für Nanodraht-Wachstum.**

Die Lösungen wurden mit Millipore<sup>®</sup>-Wasser hergestellt und vor jedem Experiment mit  $\text{N}_2$  gereinigt. Nanodraht-Abscheideexperimente wurden auf der



basalen Oberfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG, ZYA oder ZYB-Grad) von Advanced Ceramics, Inc., Cleveland, Ohio, ausgeführt. Die Oberfläche wurde vor jedem Experiment mithilfe eines Klebebands gespalten. Die Metallabscheidung auf HOPG wurde in Elektrodengefäßen aus Glas mit einem Silber- oder Kupferdraht als Referenz- und einer Platinelektrode als Gegenelektrode ausgeführt. Die frisch gesplattene Graphitoberfläche wurde in einen Teflonelektrodenhalter eingepaßt und durch den Teflondeckel des Elektrolytgefäßen derart in die Elektrolytlösung eingetaucht, daß keine Luftblasen an der Oberfläche haften blieben. Die freiliegende Graphitoberfläche betrug ca.  $0,28 \text{ cm}^2$ . Eine Skizze der Elektrolysezelle ist in Abbildung 3.4.6 dargestellt:

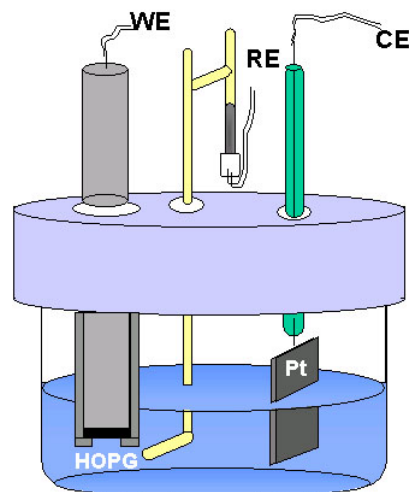


Abb. 3.4.6: Schematische Darstellung der Elektrolysezelle für das Nanodraht-Wachstum auf HOPG.

Ein EG&G Modell 273 oder 263 Potentiostat wurde für die elektrochemischen Experimente verwendet. Das Wachstum von Nanodrähten wurde mit einem 3-Puls-Programm<sup>103</sup> erreicht, wie es schematisch in Abbildung 3.4.7 dargestellt ist.

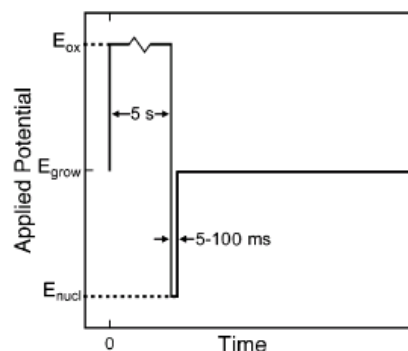
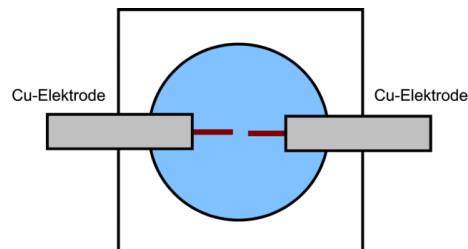


Abb. 3.4.7: Drei-Puls-Methode zur Darstellung von Nanodrähten auf HOPG.<sup>103</sup>

Nach der Abscheidung wurde der Graphit aus der Teflonelektrode ausgebaut, mit Wasser abgespült, getrocknet und im REM analysiert. Falls aus den Nanodrähten Bauteile hergestellt werden sollten, wurden die Nanodrähte mittels Lift-Off-Technik vom Graphitsubstrat auf einen Mikroskopträger aus Glas überführt. Hierzu wurde ein Tropfen eines Epoxid-Klebers auf den Mikroskopträger gegeben und die HOPG-Probe mit der elektrochemisch metallisierten Seite auf den Kleber gepresst. Nach einer Trockenphase von ca. 24 Stunden konnte der Graphit abgelöst werden, die Nanodrähte befanden sich jedoch im Kleber eingebettet und konnten unter dem Mikroskop mit leitfähiger Silberfarbe kontaktiert werden. An diesen Bauteilen konnten wie oben beschrieben elektrische oder Gas-Sensor-Tests ausgeführt werden.

#### 3.4.4 Galvanisierungsexperimente

Galvanisierungsexperimente wurden in Teflon-Flüssigkeitszellen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Elektroden ausgeführt. Die einfachste Ausführung bestand aus einer Zelle mit zwei Cu-Elektroden, die sich im Elektrolyten gegenüberstanden und mit einem Netzteil auf das gewünschte Potential gelegt wurden:



**Abb. 3.4.8: Zelle für die galvanische Metallabscheidung.**

Der Elektrolyt war hier eine 1 M  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in Acetonitril/Toluol (40/60) oder in Millipore<sup>®</sup>-Wasser mit Zusatz von Nonidet-P40 (Sigma-Aldrich), einem Stabilisator, und 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Zellen wurden auf die Probenbühne eines optischen Mikroskops (Olympus BX40 mit Olympus-Objektiven (10x, 50x and 100x)) montiert, um eine in-situ Beobachtung zu ermöglichen. Während des Experiments wurde kontinuierlich der Strom zwischen den gegenüberliegenden Elektroden registriert, und bei einem erfolgreichen Kontaktschluß wurde ein starker Stromanstieg verzeichnet.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Core-Shell-Partikel

Mittels Layer-by-Layer-Assembly<sup>44,104</sup> beschichtete Core-Shell-Partikel haben in den letzten Jahren großes Interesse auf sich gezogen. Mit der LbL-Technik können Partikel mit für das gewünschte System maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden.

In dieser Arbeit wurde zunächst das Layer-by-Layer-Assembly von zwei Polyelektrolyten auf Polystyrol(PS)-Partikeln charakterisiert, um dann anschließend die gewonnenen Kenntnisse auf die Herstellung von goldbeschichteten PS-Latexen durch LbL-Technik zu übertragen. Diese goldbeschichteten, leitfähigen Partikel wurden charakterisiert und in Adsorptions- und Elektrophoreseexperimenten untersucht.

4.1

#### 4.1.1 Synthese und Charakterisierung der Partikel

##### *Layer-by-Layer-Assembly*

Das Schichtwachstum durch Layer-by-Layer-Assembly von reinen Polyelektrolytschichten führt zu sehr glatten, homogenen Oberflächen. In der Abbildung 4.1.1.a ist ein 925 nm großer PS-Partikel mit drei Polyelektrolytpaaren PAH/PSS zu sehen. Abbildung 4.1.1.b zeigt denselben Partikel nach Auflösung des Polystyrolkerns mit Tetrahydrofuran. Die Polyelektrolytschale bewahrt ihre Form und kollabiert nicht, was auf die hohe Stabilität hinweist.

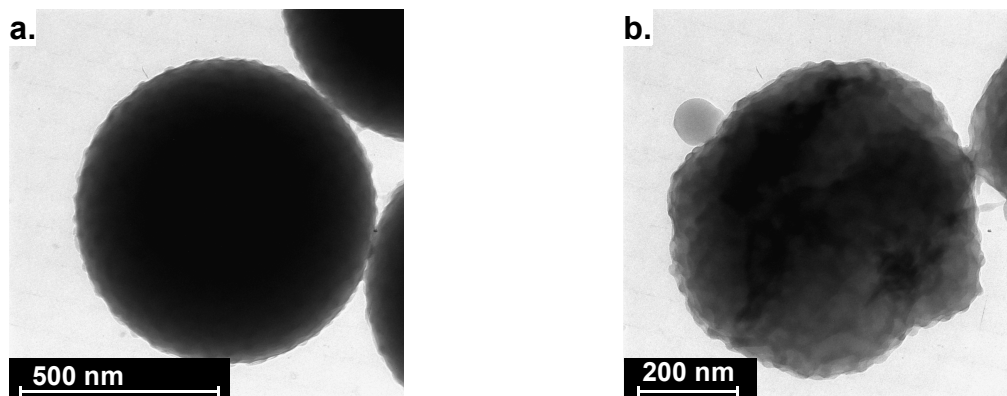
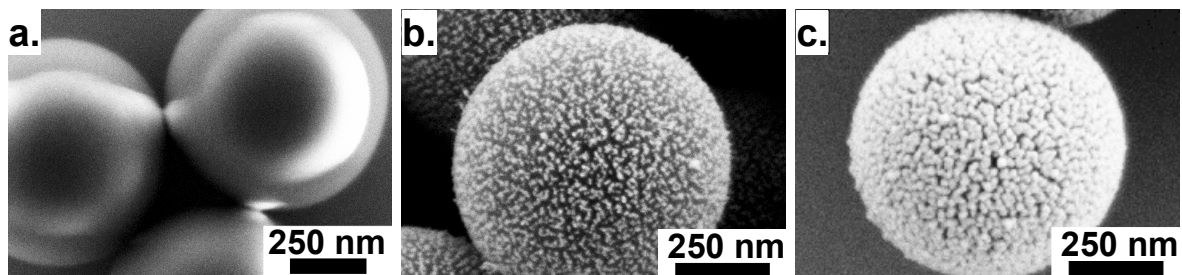


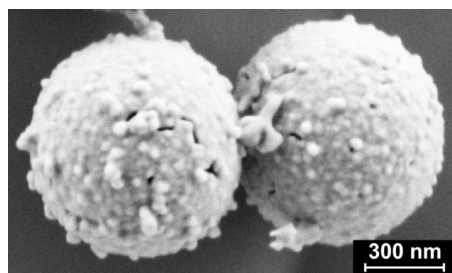
Abb. 4.1.1: TEM-Aufnahmen von 925 nm PS-Partikeln, a. Core-Shell-Partikel mit 3 Polyelektrolytpaaren, b. PAH/PSS-Schale nach Auflösen des Polystyrolkerns mit THF.

Die Synthese der goldbeschichteten PS-Partikel wurde nach der in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Prozedur ausgeführt. In diesem Falle bestand das Schichtwachstum aus dem positiv geladenen Polyelektrolyt Polyethylenimin (PEI) und einem mit Citratgruppen stabilisierten und dadurch negativ geladenen Goldkolloid. An diesem Goldkolloid konnte anschließend stromlos Gold abgeschieden werden, wobei die präadsorbierten Goldcluster als Nukleationskeime wirkten. Die Elektronenmikroskopaufnahmen für 750 nm Partikel in den einzelnen Präparationsschritten sind in Abbildung 4.1.2 gezeigt.



**Abb. 4.1.2:** REM-Aufnahmen von 750 nm großen PS-Partikeln in unterschiedlichen Präparationsschufen: a. Native PS-Partikel; b. PS-Partikel nach Gold-Dekoration und c. PS-Partikel nach Gold-Dekoration und anschließendem stromlosen Gold-Plating.

Die nativen PS-Partikel (Abb. 4.1.2.a) zeigten im REM starke Aufladungseffekte, die in den späteren Präparationsschritten nicht mehr beobachtet werden, da die Partikel durch leitfähige Bestandteile auf der äußeren Schale die Ladungen dann besser abführen können. Die Gold-Dekoration (Abb. 4.1.2.b) führte zu einer großen Anzahl dicht gepackter, aber noch isolierter Gold-Nanopartikel auf der Oberfläche der PS-Partikel, während der Plating-Schritt (Abb. 4.1.2.c) zu beinahe kontinuierlichen Metallschalen führte. Die Goldbeladung der Partikel konnte durch Wiederholung der Schritte 2 – 4 in Abb. 3.3.1 wesentlich gesteigert werden. Die so entstehenden „Zwiebel“-Partikel zeigten eine höhere Leitfähigkeit der Goldschale und weisen in REM-Aufnahmen eine kontinuierliche Goldschicht auf (Abb. 4.1.3).



**Abb. 4.1.3:** REM-Aufnahme von kontinuierlich goldbeschichteten Partikeln.

In manchen Fällen lagen neben der erwarteten homogenen Goldschicht auch inhomogen beschichtete PS-Partikel vor (Abb. 4.1.4), wobei insbesondere Partikel mit hervorstechenden Goldspitzen auffielen.

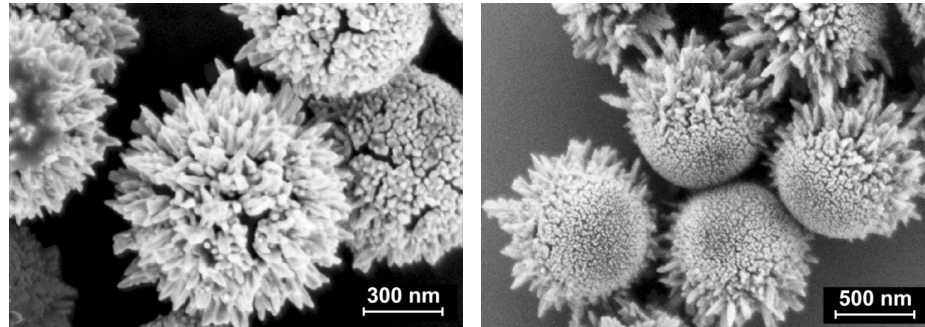


Abb. 4.1.4: REM-Aufnahmen von inhomogen goldbeschichteten 750 nm Partikeln.

4.1

Derartig spitze Partikel sind wahrscheinlich auf ungenügendes Schütteln während der stromlosen Goldabscheidung zurückzuführen. Für die weitere Analytik wurden ausschließlich homogen beschichtete Partikel eingesetzt.

### Zetapotential

Das Zetapotential wird aus elektrophoretischen Messungen über die Mobilität der Partikel mithilfe der Smoluchowski-Gleichung<sup>105</sup> ermittelt. Bereits in Vorversuchen zum Schichtaufbau aus negativ und positiv geladenen Polyelektrolyten konnte gezeigt werden, daß das Zetapotential eine geeignete Meßgröße für das Verfolgen des LbL-Assembly darstellt (Abb. 4.1.5):

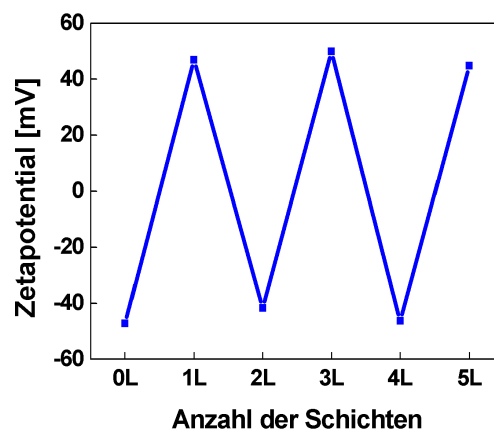


Abb. 4.1.5: Zetapotential von 925 nm PS-Partikeln während des Schichtwachstums mit Polystyrolsulfonsäure (PSS) und Polyallylamin-Hydrochlorid (PAH).

Die Adsorption des positiv geladenen Polyelektrolyten PAH ließ das Zetapotential auf ca. 50 mV ansteigen, während das negativ geladene PSS das Zetapotential auf  $-50$  mV umkehrt. Diese Werte können über eine große Anzahl von Schichten reproduzierbar erhalten werden.

Die Darstellung der goldbeschichteten Core-Shell-Partikel weicht insofern etwas vom regelmäßigen Layer-by-Layer-Assembly mit Polyelektrolyten ab, als daß anstelle des negativ geladenen Polyelektrolyten ein Citrat-stabilisiertes Goldkolloid adsorbiert werden soll, das naturgemäß andere Eigenschaften besitzt als ein Polyelektrolyt. Insbesondere wird sich keine regelmäßige, glatte Schicht ausbilden können, und der Polyelektrolyt wird durch die darüberliegende Goldkolloid-Schicht hindurchragen können. Die Zetapotentialmessungen geben keinen Aufschluß über die Uniformität der Schichten, sondern geben vielmehr ein Maß für die Gesamtladung in der Nähe der Oberfläche an. Dadurch werden inhomogene PEI- oder Goldbeladungen herausgemittelt.

Die Zetapotentiale der goldbeschichteten Core-Shell-Partikel in den unterschiedlichen Präparationsstufen sind in Abbildung 4.1.6 gezeigt.

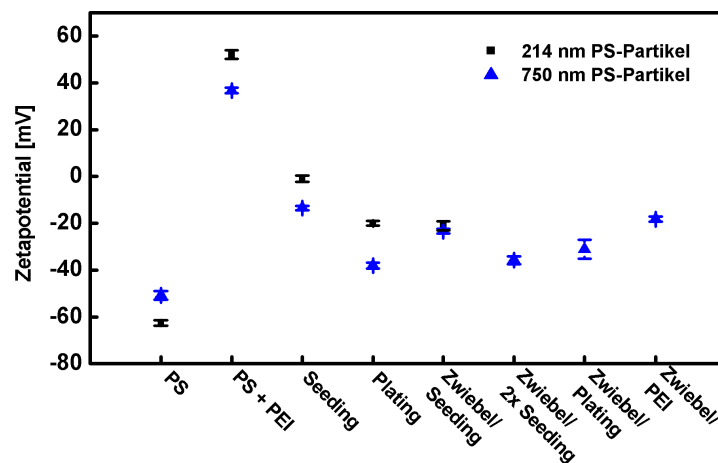


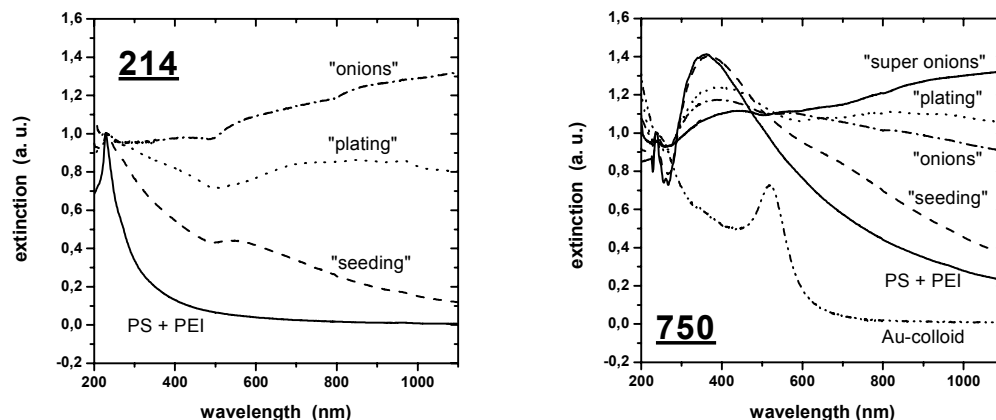
Abb. 4.1.6: Zetapotentiale von 214 nm und 750 nm Partikeln in unterschiedlichen Präparationsstufen.

Die nativen PS-Partikel sind stark negativ geladen. Durch die Beschichtung mit PEI kehrt sich diese Ladung ins stark positive um und ist vergleichbar zu der für die konsekutive Adsorption von Polyelektrolyten (Abb. 4.1.5) gemessenen. Nach der Golddekoration sind die Partikel wieder negativ geladen, und die anschließende stromlose Goldabscheidung verstärkt die negative Ladung. Der Ursprungswert der nativen Partikel von  $-50$  mV kann jedoch nicht wieder erreicht

werden, vielmehr beträgt die maximale negative Ladung ca.  $-40$  mV. Für die Zwiebelpartikel mit einer weiteren Schicht PEI und einem Seeding-Schritt ist das Oberflächenpotential etwas positiver, weil das PEI noch durch die Goldkolloidschicht hindurchragen kann. Nach einem weiteren „seeding“-Schritt und höherer Goldbeladung wird das Zetapotential wieder etwas negativer ( $\zeta \sim 30$  mV). Erst bei den PEI-terminierten Partikeln ist wieder eine deutliche Änderung zu positiveren Werten zu verzeichnen ( $\zeta \sim -18$  mV). Für eine weitere Diskussion der Bedeutung der Zetapotentiale für die Adsorption und Elektrophorese siehe auch Kapitel 4.1.2 und 4.1.3.

### UV/Vis-Spektren

Die optischen Eigenschaften der Partikel verändern sich mit zunehmender Goldbelegung in der Schale signifikant. Abbildung 4.1.7 zeigt die UV/Vis-Extinktionsspektren (in Transmission) der Suspensionen von PS-Partikeln in unterschiedlichen Präparationsstufen. Zum besseren Vergleich ist im rechten Spektrum auch das Extinktionsspektrum des nativen Goldkolloids gezeigt, das eine ausgeprägte Plasmonenschwingung bei 520 nm aufweist.



**Abb. 4.1.7:** UV/Vis-Spektren von 214 nm und 750 nm PS-Partikeln in unterschiedlichen Präparationsstufen. Zum Vergleich ist im rechten Spektrum das reine Goldkolloid gezeigt. Die Spektren wurden auf den charakteristischen Polystyrol-Peak bei 229 nm (für die 214 nm-Partikel) und 239 nm (750 nm-Partikel) normiert.

Die Konzentration der Partikel in den Suspensionen war durch die große Anzahl an Zentrifugationsschritten schwierig zu kontrollieren, weshalb die Spektren auf den für PEI-beschichtete Polystyrolpartikel charakteristischen

Extinktionspeak normiert wurden. Dieses Vorgehen ist nicht ganz exakt, da die Intensität dieses Extinktionspeaks nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Goldbedeckung abhängen sollte. Daher werden die UV/Vis-Spektren nur qualitativ ausgewertet.

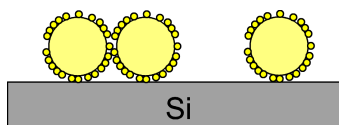
In den Spektren der 214 nm-Partikel (Abb. 4.1.7, links) fällt für die PEI-beschichteten Partikel als einziger Peak der Extinktionspeak bei 229 nm auf. Nach der Dekoration mit Goldkolloid zeigt das Spektrum eine breite Resonanz bei ~ 540 nm, die den auf den PS-Partikeln adsorbierten Gold-Nanopartikeln zugeordnet werden kann. Die Verschiebung der Peakposition im Vergleich zum nativen Goldkolloid kann durch Unterschiede in der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums erklärt werden<sup>106</sup>. Diese Interpretation wird durch die XP-Spektren und die REM-Aufnahmen der Partikel in dieser Präparationsstufe gestützt, die beide das Vorhandensein von isolierten Gold-Nanopartikeln auf der Oberfläche der PS-Partikeln zeigen. Nach der stromlosen Goldabscheidung steigt die Extinktion weiter an, und mehrere Maxima treten bei höheren Wellenlängen (700 – 900 nm) auf. Diese Beobachtung beruht auf der anwachsenden Größe und dem Einsetzen von leitfähigen Verbindungen zwischen den Gold-Nanopartikeln, wie sie auch im REM und den XP-Spektren beobachtet werden können. Beide Effekte führen zu einer polydispersen Größenverteilung der Gold-Nanopartikel, die ihrerseits die ursprüngliche Resonanz bei 540 nm dazu veranlaßt, sich zu verschieben und zu verbreitern. Für die „Zwiebel“-Partikel wird ein weiterer Extinktionsanstieg beobachtet, der mit einer Blauverschiebung des Extinktionsmaximums einhergeht. Eine ähnliche Beobachtung wurde kürzlich von Oldenburg et al.<sup>107</sup> auf goldbeschichteten Silica-Partikeln gemacht, bei denen die Bildung einer leitfähigen Goldschale das Extinktionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschob. Die 750 nm-Partikel zeigen ein ähnliches Verhalten (Abb. 4.1.7 rechts). Neben dem PS-Extinktionspeak bei 239 nm zeigen die PEI-beschichteten Partikel noch einen ausgeprägten Peak bei ~ 360 nm, der auf Lichtstreuung der Partikel nach der Rayleigh-Gan-Streutheorie beruht.<sup>101</sup> Nach der Dekoration der PEI-beschichteten PS-Partikel mit Goldkolloid steigt die Extinktion an und weist ein relativ schwaches, breites Maximum bei ~ 700 nm auf. Die Tatsache, daß dieser Effekt nicht besonders stark ausgeprägt ist, ist in Einklang mit den XPS-Analysen, die für Partikel dieses Präparationsstadiums eine relativ



geringe Goldbedeckung zeigen, während die Verbreiterung der Resonanz auf eine gewisse Polydispersität der adsorbierten Goldkolloidteilchen hinweist, die wahrscheinlich auf deren Aggregation zurückzuführen ist. Der Goldabscheideschritt führt zu einer weiteren Rotverschiebung und Verbreiterung des Extinktionspeaks, da die Gold-Nanopartikel wachsen und einander zu berühren beginnen. In Einklang mit den Ergebnissen für die 214 nm-Partikel zeigen auch die 750 nm „Zwiebel“-Partikel nach mehreren Beschichtungsschritten (zwei oder mehr Schalen) eine Blauverschiebung des Extinktionsmaximums bei einsetzender Leitfähigkeit.

### XP-Spektren

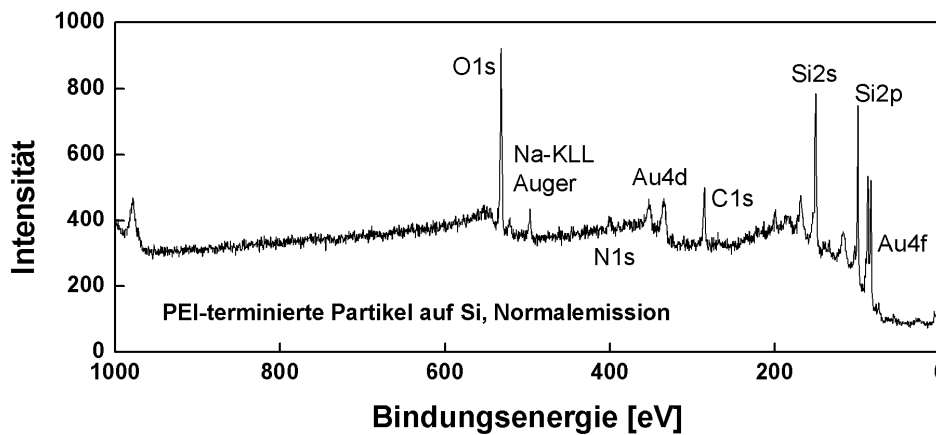
Zur Untersuchung der Leitfähigkeit und des Goldgehalts der äußeren Schale wurden Partikel mit den Durchmessern 214 nm und 750 nm mittels XP-Spektroskopie untersucht. Da die Photoelektronen eine sehr geringe Ausdringtiefe (im Bereich von maximal einigen Nanometern) aus der Oberfläche besitzen, können Elektronen weder die PS-Partikel noch die Gold-Nanopartikel durchdringen. Daher ist das Si-Substrat teilweise durch die Core-Shell-Partikel abgeschirmt, während die Core-Shell-Partikel selbst zumindest teilweise durch die adsorbierten Gold-Nanopartikel abgeschirmt werden. Aus diesem Grunde kann man durch Referenzieren der Spektren auf die Si2p-Emissionslinie den Bedeckungsgrad  $\chi$  der PS-Partikel auf dem Si-Substrat berechnen:



$$\chi(\text{Au/PS particle}) = \{I_0(\text{Si } 2p) - I(\text{Si } 2p)\} / I_0(\text{Si } 2p) \quad \text{Gl. 4.1.1}$$

Hierbei ist  $I_0(\text{Si}2p)$  die Intensität des Si2p-Peaks für ein sauberes, unbedecktes Substrat. Die Spektren wurden zur Auswertung auf den Bedeckungsgrad normiert, so daß die Intensitäten der unterschiedlichen Emissionslinien direkt verglichen werden konnten.

In Abbildung 4.1.8 ist zunächst ein typisches Übersichtsspektrum eines durch Layer-by-Layer-Assembly mit PEI und Gold beschichteten 750 nm großen Polystyrolpartikels dargestellt:

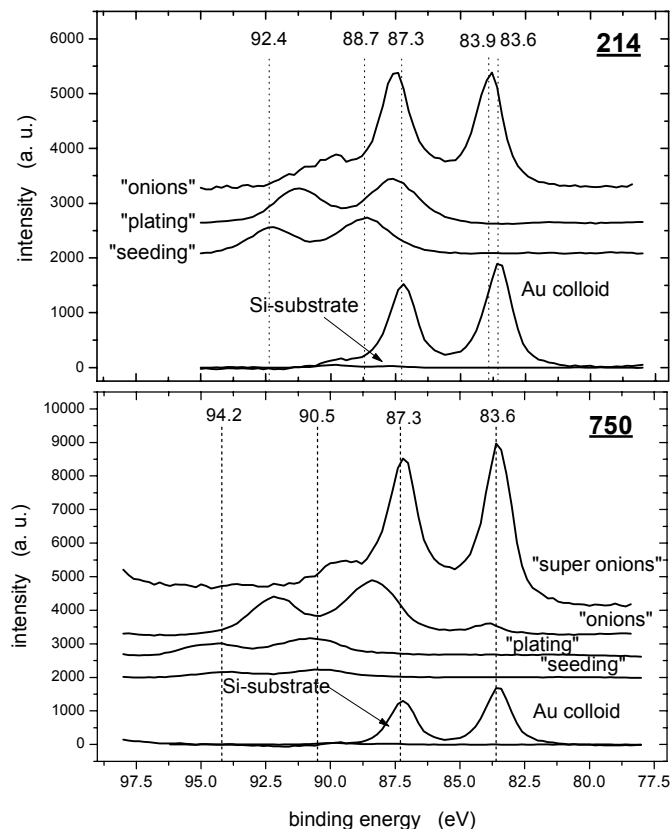


**Abb. 4.1.8: Übersichtsspektrum eines durch LbL-Assembly beschichteten Partikels (750 nm) in Normalemission.**

Das Spektrum zeigt nach Referenzierung auf das Si2p-Signal (99,6 eV) den Au4f-Peak bei 83,6 eV und 87,3 eV. Das Maximum des C1s-Peaks erscheint in dieser Probe bei 285,6 eV. Weiterhin ist der N1s-Peak bei 400,0 eV (N in organischer Matrix, PEI) zu sehen. Bei 497,3 eV (Kinetische Energie: 994 eV)<sup>108</sup> wird der Natrium-KLL-Auger-Übergang beobachtet, der dem das Goldkolloid stabilisierende Natriumcitrat zugeordnet wird.

Abbildung 4.1.9 zeigt die Au4f-Peaks für goldbeschichtete 214 nm und 750 nm PS-Partikel in den unterschiedlichen Präparationsstufen (Abb. 3.3.1). Zum Vergleich sind die Spektren für das Goldkolloid und das Siliciumsubstrat in die Spektren eingefügt. Die Intensitäten der Gold-Peaks der PS-Partikel wachsen mit jedem Schritt an, was auf einen ansteigenden Goldgehalt auf der Schale hinweist. Die Au4f-Peaks des reinen Goldkolloids liegen bei 83,6 eV ( $Au4f_{7/2}$ ) und 87,3 eV ( $Au4f_{5/2}$ ), was mit den in der Literatur angegebenen Werten für Au4f Oberflächenzustände für eine planare Goldoberfläche übereinstimmt.<sup>109</sup> Durch das hohe Oberflächen / Volumenverhältnis des Kolloids dominieren diese Oberflächenzustände das Spektrum. Im Gegensatz dazu sind die Au4f-Peaks für die unterschiedlichen PS-Partikel deutlich zu höheren Bindungsenergien verschoben, da sich sowohl die dielektrischen PS-Kerne als auch die adsorbierten Gold-Nanopartikel aufladen. Es ist bekannt, daß metallische Cluster auf schlecht

leitenden Substraten durch Endzustandseffekte und statische Aufladung hohe Verschiebungen in den Photoelektronenspektren zeigen.<sup>110</sup> Kürzlich wurde gefunden, daß Gold-Nanopartikel mit Durchmessern  $\geq 1,6$  nm bereits metallisches Verhalten zeigen.<sup>111</sup> Daher werden in dieser Arbeit für die Gold-Nanopartikel ( $> 2$  nm) in allen Präparationsstufen metallische Eigenschaften angenommen.



**Abb. 4.1.9: XP-Spektren der Au4f-Region für 214 nm und 750 nm PS-Partikel in unterschiedlichen Präparationsstufen.**

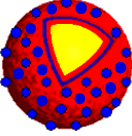

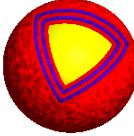
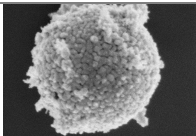
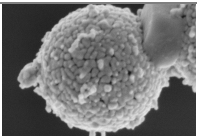
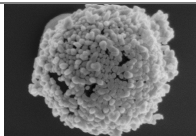
Aufgrund der nach der Emission eines Photoelektrons übrigbleibenden positiven Ladung im Gold-Nanopartikel werden die Leitungselektronen des Golds stärker vom Kern angezogen. Diese Coulomb-Anziehung erhöht die Bindungsenergie der Elektronen im Gold-Nanopartikel proportional zu  $e^2/d$  ( $d$  = Clusterdurchmesser).<sup>110</sup> Daher ist dieser Effekt am stärksten für die isolierten Gold-Nanopartikel auf dem Polystyrolkern nach Golddekoration, wenn die Nanopartikel noch ihre ursprüngliche Größe von einigen nm besitzen (Schritt 3 in Abb. 3.3.1). Mit zunehmender Größe der Nanopartikel durch stromlose Abscheidung von Gold (Schritt 4 in Abb. 3.3.1) werden diese Endzustandseffekte

reduziert und verschwinden schließlich vollständig, wenn die Gold-Nanopartikel untereinander zusammenwachsen ( $d \Rightarrow \infty$ ).<sup>110</sup>

Da die Endzustandseffekte für Goldkolloid mit vergleichbarer Größe jedoch eine Verschiebung von nur ca. 0,6 eV bewirken,<sup>110,111</sup> wird die starke Verschiebung von 5 – 7 eV für die golddekorierten PS-Partikel hauptsächlich der statischen Aufladung des gesamten Partikels zugeordnet, da dieser einen schlechten Kontakt zur Masse besitzt. Mit zunehmender Goldbedeckung wird diese statische Aufladung jedoch verringert und verschwindet schließlich vollständig, da sich der Kontakt zur Masse verbessert.

Da beide Effekte mit zunehmender Goldbedeckung abnehmen und nur die anfänglich adsorbierten Gold-Nanopartikel als Nukleationskeime für die stromlose Abscheidung dienen können, kann die Abnahme in der Verschiebung des Au4f-Peaks als ein Maß für die zunehmende Gold-Nanopartikelgröße und deren Zusammenwachsen angesehen werden. In der Tat zeigen die Spektren der 214 nm Partikel (Abb. 4.1.8 oben) von der Golddekoration (88,7 eV (Au4f<sub>7/2</sub>) und 92,4 eV (Au4f<sub>5/2</sub>)) über die stromlose Abscheidung bis hin zu den „Zwiebel“-Partikeln eine stetig abnehmende Verschiebung des Au4f-Peaks und erreichen schließlich ihre Volumenwerte bei 83,9 eV (Au4f<sub>7/2</sub>) und 87,6 eV (Au4f<sub>5/2</sub>). Nach dem ersten Abscheideschritt haben sich also die Gold-Nanopartikel erheblich vergrößert, jedoch wird erst nach mehreren Schritten eine leitfähige Schale ausgebildet. Dieser Effekt zeigt sich in verstärktem Ausmaß auch in den Spektren der 750 nm Partikel. Hier ist der anfängliche Aufladungseffekt noch größer (90,5 eV (Au4f<sub>7/2</sub>) und 94,2 eV (Au4f<sub>5/2</sub>)), was sich wahrscheinlich durch die größeren PS-Kerne und damit verbunden einer stärkeren Aufladung erklären läßt. Vom Dekorations- zum Goldabscheideschritt verändern sich die Peakpositionen kaum, und nur der Anstieg in der Intensität läßt auf einen höheren Goldgehalt auf den PS-Partikeln schließen. Die 750 nm „Zwiebel“-Partikel zeigen zwei deutlich voneinander getrennte Dubletts, von denen eines zu noch isolierten Gold-Nanopartikeln gehört, während das andere das Auftreten von bereits leitfähig verbundenen Clustern anzeigt, die Massekontakt haben. Bei weiterem Wiederholen des Beschichtungsprozesses kann schließlich auch im Falle der 750 nm PS-Partikel eine vollständig leitfähige Goldschale erhalten werden (83,6 eV (Au4f<sub>7/2</sub>) und 87,3 eV (Au4f<sub>5/2</sub>)).

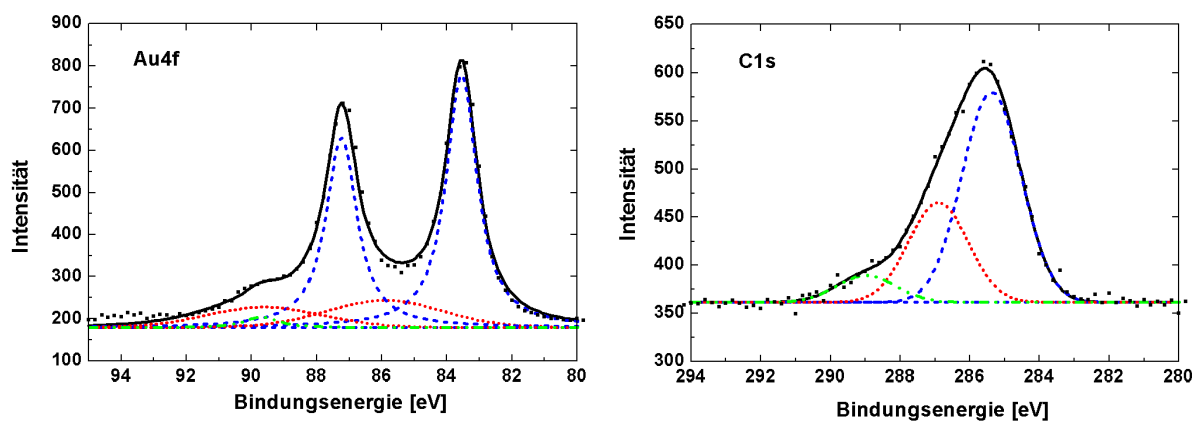
An den Proben wurden zur weiteren Charakterisierung Messungen bei unterschiedlichen Kippwinkeln  $\theta$  ausgeführt, um festzustellen, ob eine genauere Analyse speziell der äußeren Schichten mit steigendem Winkel möglich ist. Die untersuchten Proben und ihre Oberflächenterminierung sind in Tabelle 4.1.1. aufgeführt:

			
REM			
Terminierung	Au-Kolloid	Au	PEI

4.1

**Tabelle 4.1.1: 750 nm große Partikel für die winkelabhängige XP-Spektroskopie.**

Abbildung 4.1.10 zeigt den Au4f- und C1s-Peak für die PEI-terminierten Partikel in 45 °-Emission. Die Verkippung der Probe erlaubt hier eine genauere Analyse der Aufspaltung der Peaks, da die Peakintensität mit dem Kippwinkel zunimmt.

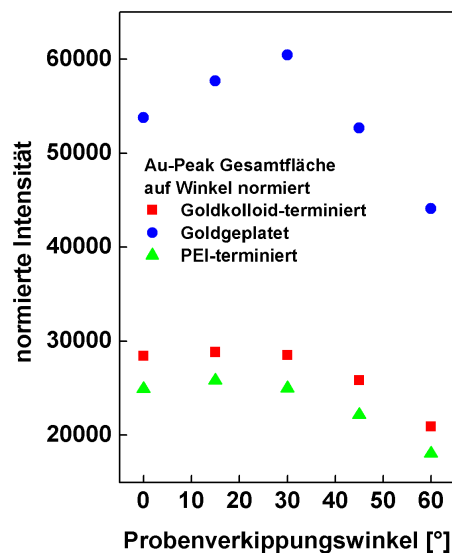


**Abb. 4.1.10: Fits für den Au4f- und den C1s-Peak für PEI-terminierte Probe ( $\theta = 45^\circ$ ).**

Der Goldpeak wurde mit zwei Dubletts unterschiedlicher Halbwertsbreite angefitet, die den leitfähigen, d. h. auf Massepotential liegenden (gestrichelt) und den noch isolierten und sich daher aufladenden Goldpartikeln (gepunktet) zugeordnet werden. Das Goldsignal der aufgeladenen Partikel ist sehr breit, was

auf eine inhomogene Ladungsverteilung hinweist. Weiterhin wurde der Si-Satellit bei 89,8 eV mit 6,4 % der Intensität des Si2p-Signals und mit dessen Halbwertsbreite angepaßt (Strich-Punkt). Der Kohlenstoffpeak wurde durch drei Peaks gleicher Halbwertsbreite angepaßt, die der C-C (285,4 eV, gestrichelt), der C-N (286,9 eV, gepunktet) und der C-O (289,0 eV, Strich-Punkt)-Bindung zugeschrieben wurden.<sup>108</sup>

Zum Vergleich des Goldgehalts der oben aufgeführten drei Partikelsorten wurde nach der Messung zunächst mithilfe der Gleichung 4.1.1 auf den Bedeckungsgrad und dann auf die mit  $1/\cos\theta$  zunehmende Fläche normiert. In Abbildung 4.1.11 sind die normierten Intensitäten der Goldpeaks der goldkolloidterminierten, goldbeschichteten und PEI-terminierten Partikel bei unterschiedlichen Emissionswinkeln aufgetragen.



**Abb. 4.1.11: Normierte Gesamtfläche des Au4f-Peaks für die unterschiedlichen Proben.**

Die goldterminierte Probe hat mit Abstand den höchsten Goldgehalt. Die goldkolloidterminierten Partikel weisen einen etwas höheren Goldgehalt als die PEI-terminierten auf, beide zeigen jedoch maximal 50 % des Goldgehalts der goldbeschichteten Probe. Diese Ergebnisse scheinen plausibel und entsprechen den für das LbL-Assembly erwarteten. Die goldbeschichteten Proben jedoch zeigen eine andere Winkelabhängigkeit des Intensitätsverlaufs als die beiden anderen Sorten, speziell im Bereich bis 30 ° steigt die Intensität mit dem Winkel an, während die beiden anderen Proben eine konstante Intensität zeigen. Ab 45 ° fallen die Intensitäten aller Proben ab. Der anfängliche Anstieg der Intensität mit

dem Winkel im Falle der goldbeschichteten Partikel könnte darauf hinweisen, daß das Gold hauptsächlich auf der äußeren Schale sitzt.

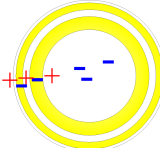
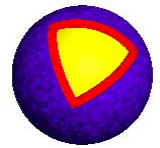
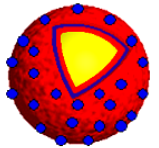
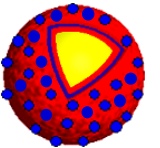
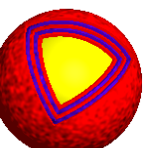
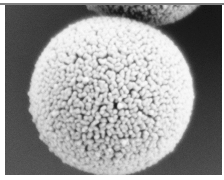
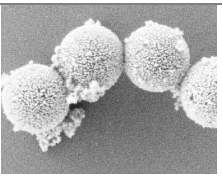
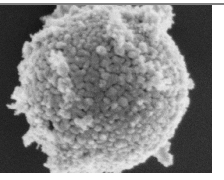
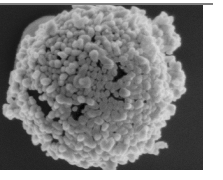
Die Ergebnisse der winkelabhängigen XP-Spektroskopie an diesen Proben sind bisher noch nicht komplett verstanden. Eine wesentliche Überlegung ist die Frage, ob winkelabhängige Messungen an kugelförmigen Partikeln Sinn machen oder nicht. Isolierte, kugelförmige Partikel sollten unabhängig vom Kippwinkel des Substrats immer Normalemission zeigen, sodaß keinerlei Oberflächensensitivität bei zunehmendem Winkel zu erwarten ist. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß in diesem Falle die Partikel auf der Oberfläche dicht gepackt waren (wie aus REM- und optischen Mikroskopaufnahmen ersichtlich wurde), es kann also keinesfalls von isolierten Partikeln ausgegangen werden. Die dichte Kugelpackung der Partikel, durch die sie sich untereinander teilweise abschirmen, könnte einen Einfluß auf die Oberflächensensitivität des Signals haben; dieser Effekt ist jedoch noch nicht vollständig geklärt.

#### 4.1.2 Selektive Adsorption an Oberflächen

Die XPS- und UV/Vis-Analysen beweisen, daß durch das hier beschriebene Layer-by-Layer-Assembly leitfähig beschichtete Core-Shell-Partikel hergestellt werden können. Zur Realisierung einer Selbstorganisation der Partikel zu elektrisch leitfähigen Drähten wurde die Fähigkeit der Partikel, selektiv auf chemisch strukturierten Oberflächen zu adsorbieren, untersucht. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden für die kontrollierte Adsorption von Partikeln ist bereits in der Literatur bekannt und ausgiebig untersucht worden. Von rein physikalischen Methoden wie z. B. Mikroformen in Kapillaren<sup>112</sup> oder Elektrophorese<sup>113</sup> bis hin zur Anwendung von chemisch modifizierten Oberflächen<sup>114</sup> und/oder Partikeln<sup>115,116</sup> scheinen die Methoden, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und wohldefinierten Regionen auf der Oberfläche beruhen, für die hier bearbeitete Zielsetzung geeignet zu sein.<sup>114,117</sup> Diese Methode sollte eine schnelle, möglicherweise reversible Adsorption ermöglichen.

### Adsorption an strukturierten Gold-Oberflächen

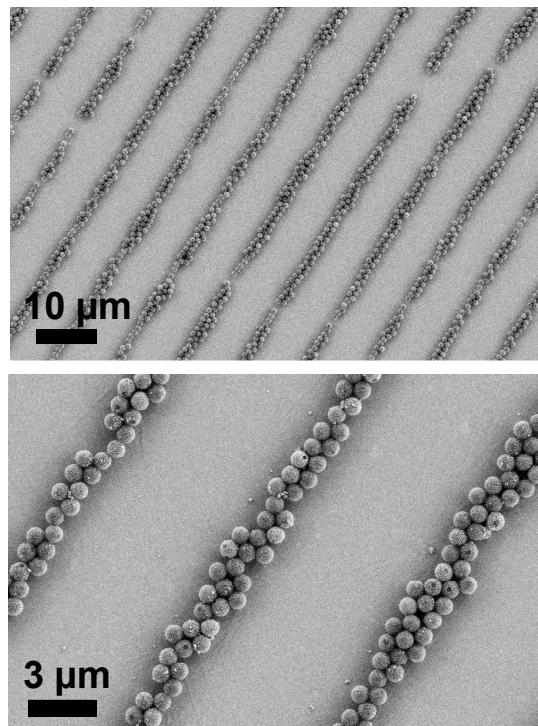
Daher wurde die Fähigkeit der PS-Gold-Partikel zur selektiven Adsorption auf chemisch strukturierten Oberflächen durch elektrostatische Wechselwirkungen untersucht. Mittels Mikrokontaktdruck (Kapitel 3.2.3,  $\mu$ -CP) wurde ein Linienmuster mit einer Gitterkonstante von  $\sim 6 \mu\text{m}$  von abwechselnd methylterminierten und carboxyl-/sulfonat- oder aminotermi- nierten Alkanthiolen auf Gold hergestellt. Diese chemisch modifizierte Oberfläche wurde für 20 min. den Suspensionen der unterschiedlich terminierten Core-Shell-Partikel ausgesetzt. Durch Abspülen mit Millipore®-Wasser wurden sämtliche nicht-adsorbierten Partikel heruntergewaschen. Im nassen Zustand bestätigte Lichtbrechung auf der Probenoberfläche bereits eine erfolgreiche selektive Oberflächenadsorption. Die Proben wurden dann an der Luft getrocknet.

					
	Partikel	A	B	C	D
REM					
Präparations- protokoll	PEI, 3x seeding, 2x plating	PEI, 1x seeding, 2x plating, PEI, 1x seeding	PEI, 3x seeding, 2x plating, PEI, 2x seeding	PEI, 3x seeding, 2x plating, PEI, 2x seeding, 2x plating, PEI	
$\zeta$ -Potential, mV	-40,1 ( $\pm 0,7$ )	-23,3 ( $\pm 1,0$ )	-35,7 ( $\pm 1,7$ )	-18,2 ( $\pm 1,1$ )	
Selektivste Adsorption auf	MPSS	MHDS (AT/MPSS nicht getestet)	MHDS / AT / MPSS	MPSS	MPSS (AT nicht getestet)

**Tabelle 4.1.2: Core-Shell-Partikel in unterschiedlichen Präparationsstufen zur selektiven Oberflächenadsorption auf unterschiedlichen Substraten.**



In Tabelle 4.1.2 sind die Präparationsstufen der Partikel sowie ihr Zetapotential und die Struktur der Oberflächen aufgeführt. Die selektivste Adsorption mit dem stärksten Kontrast wurde für die „Zwiebel“-Partikel B auf  $-CH_3/-COOH$ -terminierten Oberflächen erreicht, wobei die Partikel auf den carboxylterminierten Oberflächenbereichen adsorbieren. Ein Anstieg der Ionenstärke der Lösung durch Zugabe von Salz oder Pufferlösung resultierte in einer Abnahme der Anzahl an adsorbierenden Partikeln, die Selektivität blieb jedoch erhalten. Daher wird davon ausgegangen, daß die Wechselwirkungen hauptsächlich elektrostatischer Art sind. Auf den ersten Blick scheint diese Aussage überraschend zu sein, da die Partikel insgesamt negativ geladen sind und bei pH-Werten von  $\sim 5,5$  gearbeitet wurde, bei denen die Carboxylgruppen zu mehr als 50 % deprotoniert sein sollten. Die Partikel sollten also eigentlich von den Carboxylgruppen abgestoßen werden.



**Abb. 4.1.12:** Selbstorganisierte Linienstrukturen der PS/Goldpartikel B. Die Goldoberfläche ist mittels  $\mu$ -CP chemisch strukturiert, und die Partikel adsorbieren selektiv an den carboxylterminierten Bereichen.

Wie jedoch die REM-Aufnahmen der Abbildung 4.1.12 zeigen, adsorbieren die „Zwiebel“-Partikel B nicht nur selektiv, sondern kommen auch in direkten Kontakt zueinander. Diese Tatsache scheint im Gegensatz zu Untersuchungen

über die kontrollierte Adsorption von geladenen Partikeln auf chemisch modifizierten Oberflächen zu stehen, wo aufgrund von elektrostatischer Abstoßung keine dichte Packung erreicht werden konnte. In diesen Arbeiten waren keine starken hydrodynamischen Kräfte präsent, und die Partikel wurden entweder auf homogenen Oberflächen oder an Oberflächen mit einem geringen Kontrast in Hydrophobie adsorbiert.<sup>116,118,119</sup> In dem hier bearbeiteten Fall jedoch werden Strukturen mit einem scharfen Benetzbarkeitskontrast hergestellt, bei denen die Kapillarkräfte die bereits voradsorbierten Partikel in dichtgepackte Anordnungen in den hydrophilen Bereichen treiben können.

Weiterhin muß die Oberflächenladung der „Zwiebel“-Partikel ( $\zeta$ -Potential:  $-23,3$  mV) in Betracht gezogen werden. Auf den ersten Blick scheint diese relativ gering zu sein, was aufgrund der abgeschwächten Abstoßung zwischen den einzelnen Partikeln die Bildung von selbstaggregierenden, dichtgepackten Drähten erleichtern sollte. Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Partikeln und der carboxylterminierten Oberfläche könnte durch die PEI-Schicht der äußeren PEI/Au-Schalen der „Zwiebel“-Partikel vermittelt werden: Da die Partikel B nur teilweise leitfähig waren, ist es wahrscheinlich, daß die äußere Schicht nicht komplett mit Gold bedeckt ist und durch die Lücken das positiv geladene PEI mit den Carboxylgruppen der Oberfläche interagieren kann. Auch die dichte Packung der Partikel kann durch die Interpartikel-Wechselwirkung zwischen positiven PEI- und negativen Citratgruppen zustande kommen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich gleichgeladene Oberflächen gegenseitig anziehen,<sup>120</sup> wenn der Abstand gering genug ist und ausreichend Gegenionen vorhanden sind. Hierbei gibt es mit zunehmender Oberflächenladung und Valenz der Gegenionen einen Übergang von der Poisson-Boltzmann-Theorie,<sup>121</sup> nach der sich gleichgeladene Oberflächen abstoßen sollten, zur „Strong Coupling“ Theorie,<sup>122</sup> nach der sie sich gegenseitig anziehen. Das multivalente Gegenion vermittelt hierin die wechselseitige Anziehung zwischen den gleichgeladenen Oberflächen. Da für die Experimente ohne Puffer gearbeitet wurde, die Ladungen also nicht abgeschirmt sind, ist es denkbar, daß die dichte Packung der Kugeln durch die zusätzliche Anziehung der gleichgeladenen Oberflächen zustande kommt, wobei das PEI als multivalentes Gegenion fungieren kann.

Für die Zwiebelpartikel C mit einer größeren Menge an Goldkolloid als B auf der äußeren Schale beobachtet man selektive Adsorption sowohl auf den negativ geladenen (deprotonierten) Carboxyl- und Sulfonat-Gruppen als auch auf positiv geladenen Aminogruppen. Dies unterstreicht wiederum den ambivalenten Charakter der äußeren Schale, wo sowohl positiv geladene PEI- als auch negativ geladene Citratgruppen mit der Oberfläche wechselwirken können. Der hohe Bedeckungsgrad der zuvor besprochenen Zwiebelpartikel in den carboxylterminierten Bereichen kann jedoch nicht erreicht werden, wahrscheinlich, weil das negativere  $\zeta$ -Potential von  $-35,7$  mV eine stärkere Abstoßung zwischen den Partikeln verursacht als im obigen Fall.

Im Falle der Partikel mit einer einfachen Goldschale A besitzt die Oberfläche der Partikel kaum Koordinationsstellen. Die innen liegenden Koordinationsstellen des PEI sind von drei „Seeding“- und zwei „Plating“- und die Citratgruppen durch die beiden „Plating“-Schritte beinahe völlig überdeckt und können nicht mehr mit der Oberfläche interagieren. Daher wird es verständlich, daß diese Probe nur mit der am stärksten geladenen Oberfläche (C18/C3-SO<sub>3</sub>H) überhaupt reagiert. Die Bedeckung der strukturierten Bereiche ist jedoch wieder wesentlich geringer als im Falle der oben beschriebenen Zwiebelpartikel, was sich einerseits durch die geringe Anzahl an Koordinationsstellen an den Partikeln A, andererseits auch durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den stark negativ geladenen Partikeln ( $\zeta$ -Potential =  $-40.1$  mV) und der deprotonierten Sulfonsäure erklären läßt.

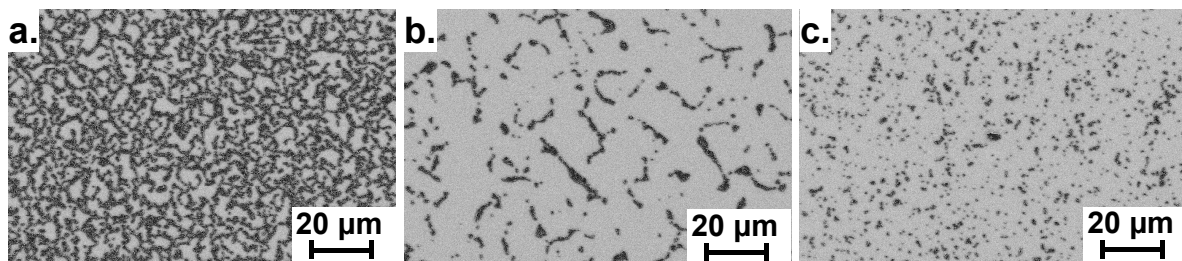
4.1

Die PEI-beschichteten Zwiebelpartikel D adsorbieren selektiv auf den Sulfonatgruppen der C18/MPSS strukturierten Substrate. Die Selektivität beruht in diesem Falle auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen PEI- und den deprotonierten SO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Gruppen. Da das PEI auf der äußeren Schale liegt, kann es bereitwillig mit den Sulfonatgruppen interagieren.

Für die 214 nm-Partikel konnte keine selektive Oberflächenadsorption beobachtet werden. Dies wurde zum einen auf eine erhöhte Koagulation der Partikel untereinander zurückgeführt, die im Präparationsprozeß kaum zu vermeiden war. Außerdem sind wahrscheinlich die Schichten nicht so homogen ausgebildet wie für die 750 nm Core-Shell-Partikel (generell wird das Layer-by-Layer-Assembly mit abnehmender Größe der zu beschichtenden Partikel schwieriger<sup>41</sup>), und

Adsorption auf den chemisch strukturierten Oberflächen wird durch die inhomogene Ladungsverteilung behindert.

Neben den die selektive Adsorption beeinflussenden Parametern Zetapotential und Terminierung der äußeren Schale sind jedoch auch Salzgehalt / Pufferkonzentration der Suspension von entscheidender Bedeutung. Adsorptionsversuche auf Polyethylenglycol(PEG)-SAMs zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Adsorption von der Pufferkonzentration. Zunächst wurde eine Schicht Polyethylenimin durch LbL-Technik adsorbiert und die Oberfläche somit positiv geladen. Anschließend wurden die unterschiedlich gepufferten Suspensionen der Partikel für 20 min. auf die Oberfläche gegeben, dann abgespült. Je mehr Puffer vorhanden war, desto geringer war der Bedeckungsgrad der Partikel auf der Oberfläche. Der Puffer schirmt die Ladungen auf der Partikel- und Substratoberfläche ab und verhindert so im Extremfall die elektrostatische Adsorption. In den REM-Aufnahmen der Abbildung 4.1.13 ist die Adsorption von 750 nm großen negativ geladenen Zwiebelpartikeln B auf einer PEI-terminierten PEG-Oberfläche bei drei unterschiedlichen Pufferkonzentrationen zu sehen:



**Abb. 4.1.13: Oberflächenadsorption von Zwiebelpartikeln B auf einer PEI-terminierten PEG-Oberfläche in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration. a. 10 µl PS / 0 µl Puffer, b. 7,5 µl PS / 2,5 µl Puffer, c. 5 µl PS / 5 µl Puffer.**

Im Fall a. ist kein Puffer vorhanden, und es bildet sich ein Netzwerk aus Partikeln auf der Oberfläche aus. Ohne Puffer sind die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln untereinander und auch mit der Oberfläche sehr groß und der Bedeckungsgrad hoch. Die Partikel werden durch die kurzreichweitige attraktive Kraft der gleichgeladenen Oberflächen<sup>122</sup> dicht zusammen gehalten. In b. sind der Suspension der Partikel 25 Vol.-% Puffer zugegeben. Die Oberflächenbedeckung ist hier deutlich geringer, und es bilden sich einzelne „Schlangen“ zwischen den Partikeln aus. Das Auftreten von aneinandergereihten

Partikeln (s. o.) weist darauf hin, daß die Wechselwirkungen zwischen den gleichgeladenen Partikeln stärker sind als die Wechselwirkungen von Partikel zur Oberfläche, die aufgrund der Abschirmung durch den Puffer teilweise abgeschwächt sind. Im Fall c. schließlich wurden 50 Vol.-% Puffer zugegeben, was dazu führt, daß kaum noch Partikel adsorbieren, diese aber zu Clustern aggregiert auf der Oberfläche verteilt sind. Der Puffer schwächt die Ladungen und elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Partikeln derart ab, daß die Partikel koagulieren. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche ist auch stark abgeschwächt, daher werden sie beim Abspülschritt abgewaschen.

Diese Testreihe steht in Einklang mit den für die selektive Oberflächenadsorption erhaltenen Ergebnissen, bei der ohne Puffer die besten Ergebnisse erhalten wurden (s. o.), und sie verdeutlicht den Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkungen, die durch den Salzgehalt beeinflusst werden können, für das Adsorptionsverhalten der Partikel.

#### **4.1.3 Schaltungsentwürfe zur reversiblen Kontaktierung mithilfe von leitfähigen Core-Shell-Partikeln**

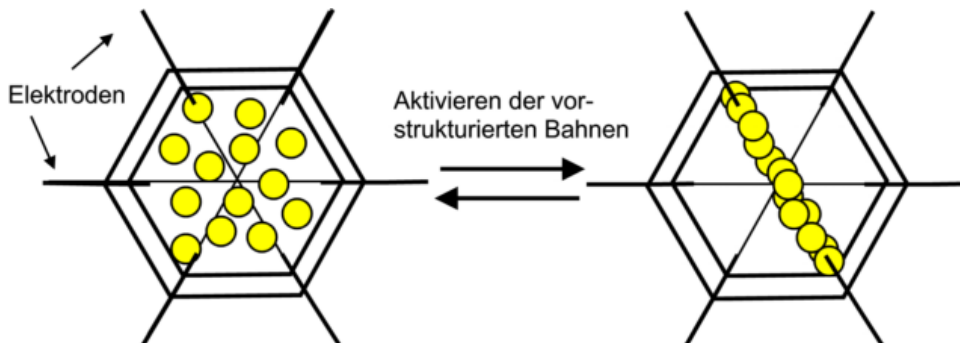
Die erfolgreiche Darstellung leitfähig beschichteter Core-Shell-Partikel eröffnet die Möglichkeit, gemäß der Aufgabenstellung dieser Arbeit Abschnitte zwischen Elektroden mithilfe von Selbstaggregationsprozessen reversibel und elektrisch leitend zu überbrücken. Im Wesentlichen wurden hierzu zwei unterschiedliche Entwürfe aufgestellt, die bisher nicht realisiert wurden, zu denen aber in der vorliegenden Arbeit „proof-of-concept“ Experimente durchgeführt wurden: Im ersten Entwurf, der eine reversible Kontaktierung durch reversible Adsorptionsprozesse vorsieht, sollen die Partikel an vorstrukturierten Bahnen adsorbiert werden und einen leitfähigen Überbrückungsabschnitt zwischen zwei anderen, zu bestimmenden Leitungen bilden. Der Kontakt könnte hierbei durch eine Deaktivierung der Bahnen wieder aufgelöst werden. Der zweite Entwurf zur Kontaktierung beruht auf der Bewegung der geladenen Partikel im elektrischen Feld. Die Partikel sollen sich dabei an der entgegengesetzt geladenen Elektrode ansammeln und dort eine leitfähige Verbindung zwischen zwei Hilfselektroden ausbilden, die bei Umpolung der Elektroden wieder auflösbar ist. Beide Entwürfe

machen sich den Vorteil zunutze, daß durch die recht großen ( $d > 750 \text{ nm}$ ), leitfähigen Core-Shell-Partikel weite Abstände sehr schnell überbrückt werden können. Weiterhin erfolgt in beiden Konzepten die Ausbildung von Leiterbahnen stromlos, sodaß Kurzschlüsse das Kontaktwachstum nicht beeinträchtigen können.

#### *Schaltungsdesign zur reversiblen Kontaktierung durch Adsorptionsprozesse*

Da eine erfolgreiche selektive Adsorption der leitfähigen Core-Shell-Partikel an strukturierten Substraten erreicht werden konnte, wurden Konzepte erarbeitet, die ein reversibles Erstellen von Leiterbahnen gemäß dem eingangs ausgeführten Ziel der vorliegenden Arbeit ermöglichen sollen. Hierbei könnten die Partikel durch geeignete Steuergrößen zur gerichteten Adsorption an vordefinierten Bahnen veranlaßt werden und damit einen Kontaktschluß zwischen zwei externen Leiterbahnen bewirken.

Eine veranschaulichende Skizze ist in Abbildung 4.1.14 dargestellt.



**Abb. 4.1.14: Skizze eines Schaltgehäuses zur reversiblen Kontaktierung durch selektive Adsorption.**<sup>123</sup>

Die Skizze zeigt ein sechseckiges Schaltgehäuse, in dem sich die Suspension der leitfähigen Partikel befindet. An den sechs Ecken des Gehäuses sind Elektroden angebracht, die reversibel miteinander verschaltet werden sollen. Am Boden des Gehäuses befinden sich vorstrukturierte Bahnen, beispielsweise gestempelte Thiole auf Gold. Die Partikel sollen nun auf ein äußeres Signal hin zur gerichteten Adsorption auf den Bahnen veranlaßt werden. Eine Aktivierung der vorstrukturierten Bahnen könnte z. B. durch den Einfluß eines elektrischen Feldes,

durch UV-Bestrahlung oder durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen zustande kommen und soll durch Temperatur- oder pH-Änderungen derart steuerbar sein, daß die Partikel reversibel ad- und wieder desorbieren könnten.

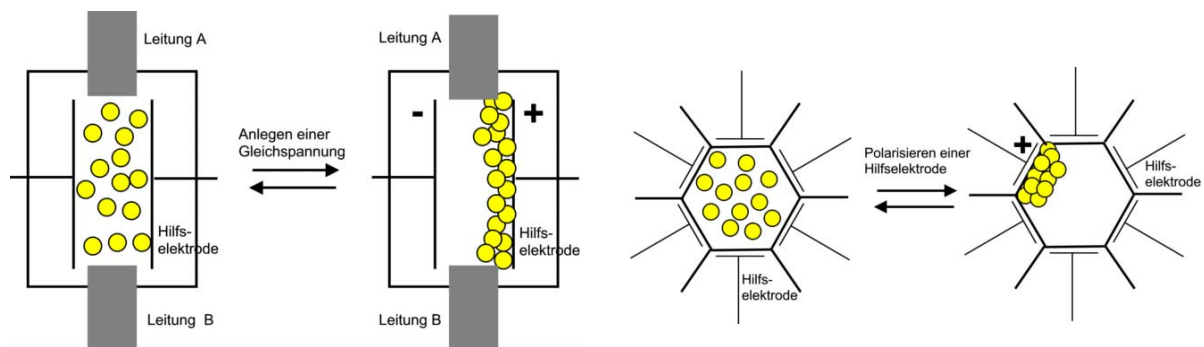
Beispielsweise kann eine selektive Adsorption der Partikel an carboxylterminierten Bereichen, die von methylterminierten Thiolen umgeben sind, erreicht werden, wie es oben bereits beschrieben wurde. Ein Parameter zur Steuerung könnte z. B. der pH-Wert sein: Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zur Protonierung der Carboxylgruppe und verringert die elektrostatische Anziehung zwischen Carboxylgruppe und Partikel. Durch geeignete Repulsionsmechanismen könnten die Partikel dann wieder desorbieren. Eine andere Möglichkeit ist die Aktivierung von Bahnen auf einem ITO-Träger durch eine selektive Bestrahlung.<sup>113</sup> In den bestrahlten Bahnen sammeln sich aufgrund der dort höheren Ladungsdichte die Partikel an und bilden einen leitfähigen Abschnitt, während die dunklen Bereiche an Partikeln verarmen. Die Reversibilität kommt ganz einfach durch das Beenden der Bestrahlung zustande, wenn sich die Partikel durch Diffusion wieder vermischen. Auch chemische oder elektrochemische Prozesse können zu ähnlichen Ergebnissen führen.<sup>15</sup>

Auf diese Art und Weise sind vielfältige Steuerungsprozesse denkbar, die zu einer reversiblen Kontaktierung von Leiterbahnen z. B. gemäß Abb. 4.1.14 führen könnten. Einerseits könnten Partikel in breiter Vielfalt gestaltet werden (variable Ladung, Größe, chemische Terminierung,...), andererseits könnten sowohl unterschiedliche Prozesse zur Ad- oder Desorption herangezogen als auch die Steuerparameter verändert werden.

Für das Ziel einer selbstkonfigurierenden Elektronik ist diese Möglichkeit von großer Bedeutung. Ein Einsatz derartiger Prozesse im Fahrzeug ist insofern denkbar, als ein nach außen hin versiegeltes Schaltgehäuse mit den oben beschriebenen Spezifikationen eingebaut werden und z. B. unterschiedliche Leistungsträger bei Bedarf miteinander verknüpfen könnte. Als naheliegende Steuergrößen stehen im Kfz elektrische Impulse zur Verfügung, denkbar sind aber auch andere Steuergrößen wie z. B. der pH-Wert: Durch die gezielte Zugabe eines geringen Volumens an Säure oder Base aus einem angeschlossenen Vorratsreservoir kann die Adsorption ebenfalls gesteuert werden.

### Schaltungsdesign zur reversiblen Kontaktierung durch Elektrophorese

Eine weiterer Entwurf für einen reversiblen Kontaktschluß könnte gemäß Abbildung 4.1.15 aus Elektrophorese-Experimenten an goldbeschichteten PS-Partikeln bestehen. Der gewünschte Kontaktschluß könnte hier auf der Ansammlung von geladenen, leitfähigen Partikeln an einer der Hilfselektroden beruhen, wodurch geeignet angeordnete Leitungen miteinander elektrisch verschaltet werden können:



**Abb. 4.1.15: Skizze zweier Schaltgehäuse zum Kontaktschluß durch Elektrophorese an leitfähigen, geladenen Partikeln.**<sup>124</sup>

Durch Umpolen der Hilfselektroden (die sich auch außerhalb des Gehäuses befinden können) sollten sich die Partikel von der zuvor attraktiven, nun repulsiven Hilfselektrode wegbewegen und sich in Richtung der anderen, nunmehr attraktiven Hilfselektrode bewegen.

Zur experimentellen Realisierung dieses Entwurfs wurden Suspensionen der leitfähigen Partikel auf einer wie in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Elektrodenstruktur einem elektrischen Feld ausgesetzt. Da die Partikel eine elektrische Ladung tragen und sich auf ihrer Oberfläche eine elektrische Doppelschicht ausbildet, erfahren sie unter dem Einfluß des Feldes eine Kraft in Richtung der attraktiven Elektrode (für negativ geladene Partikel also in Richtung der Anode). Die Kräfte, die zwischen den Elektroden auf die Partikel wirken, setzen sich zusammen aus der elektrischen Kraft  $\vec{F}_E$  und der Gravitationskraft  $\vec{F}_G$ , die die Partikel in der Lösung erfahren (s. Abb. 4.1.16). Die Bewegung der Teilchen wird durch die Stokes'sche Reibungskraft  $\vec{F}_R$  gebremst. Weiterhin unterliegen die Partikel stochastischen Diffusionskräften, die sich aus der Brown'schen Molekularbewegung ergeben. Letztere sollen jedoch vernachlässigt



werden, da sie sich im Mittel aufheben. Stattdessen soll eine semi-quantitative Abschätzung des Kräftegleichgewichts der eingangs genannten Kräfte vorgenommen werden.

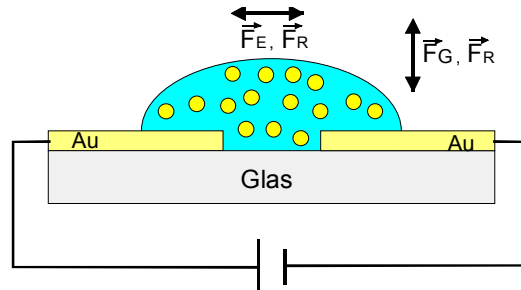


Abb. 4.1.16: Skizze des Versuchsaufbaus mit den wirkenden Kräften;  $\vec{F}_E$ : elektrische Kraft,  $\vec{F}_R$ : Reibungskraft;  $\vec{F}_G$ : Gravitationskraft. Die elektrischen Feldlinien laufen nur im Elektrodenzwischenraum parallel zum Substrat ( $\vec{F}_E \perp \vec{F}_G$ ), oberhalb und an den Seiten der Elektroden sind sie gebogen, und  $\vec{F}_E$  wirkt im Extremfall in dieselbe Richtung wie  $\vec{F}_G$ .

Für eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit (entsprechend dem Gleichgewichtszustand) für Partikel mit einer bestimmten Ladung  $Q = z \cdot e$  im elektrischen Feld zwischen den beiden Elektroden wird der Betrag der auf den Partikel wirkenden elektrischen Kraft  $\vec{F}_E$  gleich dem der Stokes'schen Reibungskraft  $\vec{F}_R$ :<sup>20,22,125</sup>

$$|\vec{F}_E| = Q|\vec{E}| = |\vec{F}_R| = 6\pi\eta r|\vec{v}|, \quad \text{Gl. 4.1.2}$$

mit

**Q:** Ladung der Partikel ( $Q = z \cdot e$ ),  
**E:** elektrisches Feld ( $E = U/d$ ;  $d$ : Abstand zwischen den Elektroden),  
**r:** Radius der Partikel,  
 **$\eta$ :** Viskosität des Lösungsmittels,  
**v:** Geschwindigkeit der Partikel im Feld ( $v = u \cdot E$ ).




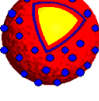
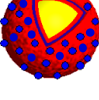

Unter Verwendung der Poisson-Gleichung und nach Umformen ergibt sich hieraus die Smoluchowski-Beziehung für die Geschwindigkeit im elektrischen Feld  $|\vec{v}_{el}|$ :

$$|\vec{v}| = u \cdot |\vec{E}| = \frac{\zeta \cdot \epsilon \cdot |\vec{E}|}{\eta}, \quad \text{Gl. 4.1.3}$$

die auch zur Bestimmung der Zetapotentials herangezogen werden kann (vgl. 3.1.7). Da die Zetapotentiale und Mobilitäten der Partikel experimentell bestimmt

wurden, können die Geschwindigkeiten der unterschiedlichen Partikel im elektrischen Feld berechnet werden.

Die unterschiedlichen Partikelsorten sowie ihre Zetapotentiale und Mobilitäten sind in Tabelle 4.1.3 aufgelistet. Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen die Mobilitäten der Partikel in der gleichen Größenordnung wie die von Ionen in wässriger Lösung, da die Partikel zwar einerseits schwerer und größer sind, auf der anderen Seite aber eine wesentlich stärkere Ladung besitzen.

Partikel	Terminierung	$\zeta$ -Potential, mV	Mobilität $u$ , $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
	Nativ (Sulfatgruppen)	-50,8 ( $\pm 1,9$ )	-3,98 ( $\pm 0,15$ )
	PEI	36,7 ( $\pm 1,2$ )	2,89 ( $\pm 0,10$ )
	Au	-40,1 ( $\pm 0,7$ )	-3,15 ( $\pm 0,05$ )
	Au-Kolloid	-23,3 ( $\pm 1,0$ )	-1,88 ( $\pm 0,08$ )
	Au-Kolloid	-35,7 ( $\pm 1,7$ )	-2,81 ( $\pm 0,13$ )
	PEI	-18,2 ( $\pm 1,1$ )	-1,43 ( $\pm 0,09$ )

**Tabelle 4.1.3: Charakterisierung der elektroforetischen Eigenschaften der PS-Partikel (pH = 6, T = 25 °C).**

Senkrecht zur Bewegung im elektrischen Feld erfahren die Partikel die Schwerkraft, die sie nach unten beschleunigt; diese Bewegung wird wiederum von der Stokes'schen Reibungskraft gebremst. Der Auftrieb wirkt der Schwerkraft entgegen. Wenn die Geschwindigkeit der Sedimentation in die Größenordnung der Geschwindigkeit im elektrischen Feld gelangt, können die Partikel im Elektrodenzwischenraum sedimentieren. Die Gravitationskraft  $\vec{F}_G$  für kugelförmige

PS-Partikel mit der Dichte  $\rho_{PS}$  im wässrigen Lösungsmittel mit der Dichte  $\rho_{H_2O}$  ist gegeben durch

$$\vec{F}_G = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{PS} - \rho_{H_2O}) * \vec{g} . \quad \text{Gl. 4.1.4}$$

Im stationären Fall der Sedimentation mit konstanter Geschwindigkeit ist der Betrag der Schwerkraft gleich dem der Stokes'schen Reibungskraft  $\vec{F}_R = 6\pi\eta\vec{v}$ , und durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen und unter Vernachlässigung von Diffusionskräften ergibt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit  $\vec{v}_{sed}$  zu:

$$\vec{v}_{sed} = \frac{2(\rho_{PS} - \rho_{H_2O})}{9\eta} r^2 * \vec{g} . \quad \text{Gl. 4.1.5}$$

Die Dichte aller (auch der beschichteten) PS-Partikel wird zunächst angenähert durch die Dichte reiner PS-Partikel,  $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$ . Die Sedimentationsgeschwindigkeit der 750 nm großen PS-Partikel beträgt dann

$$|\vec{v}_{sed}| = \frac{2 * (1,05 - 1,00) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{9 * 0,891 * 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m} * \text{s}}} * 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} * (375 * 10^{-9} \text{m})^2 = 1,72 * 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{s}} .$$

Aus Gleichung 4.1.3 ergibt sich für die Geschwindigkeit, mit der sich die am stärksten mobilen nativen Polystyrolpartikel mit einer Beweglichkeit von  $u = -3,98 * 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im elektrischen Feld von 1,5 V zwischen zwei Elektroden im Abstand von 200  $\mu\text{m}$  bewegen (Feldverstärkung an den Kanten nicht berücksichtigt):

$$|\vec{v}_{el}| = -3,98 * 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} * \frac{1,5\text{V}}{200 * 10^{-6} \text{m}} = 2,99 * 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}} ,$$

und für eine der PEI/goldbeschichteten Partikel mit einer eingeschränkteren Mobilität von nur  $u = -1,43 * 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei der gleichen Feldstärke

$$|\vec{v}_{el}| = -1,43 * 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} * \frac{1,5\text{V}}{200 * 10^{-6} \text{m}} = 1,07 * 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}} .$$

Die Geschwindigkeit im elektrischen Feld ist in dieser Abschätzung also um etwa vier Größenordnungen größer als die Sedimentationsgeschwindigkeit, sodaß eine Sedimentation im Elektrodenzwischenraum zunächst nicht erwartet werden sollte. Diese Abschätzung beinhaltet jedoch einige Näherungen. Die erste ist die Annahme einer Dichte von  $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$  für die goldbeschichteten Polystyrolpartikel. Dies ist nur eine schlechte Näherung, da die außenliegende Goldschale die Dichte, den Radius und das Gewicht der Partikel vergrößert, so daß in Realität eine höhere Gravitationskraft wirkt als oben angenommen und die Bilanz anders ausfallen könnte. Mit der Dichte  $\rho = 19,32 \text{ g/cm}^3$  für Gold<sup>126</sup> und einer angenäherten Goldschalendicke von 30 nm beträgt die korrigierte Gravitationskraft  $\vec{F}_{G,\text{korr}}$  mit  $r_{\text{PS+Au-shell}} = 405 \text{ nm}$ :

$$\vec{F}_{G,\text{korr}} = \vec{F}_{G,\text{PS}} + \vec{F}_{G,\text{Au-shell}} = \frac{4}{3} \pi (r_{\text{PS}}^3 \rho_{\text{PS}} + (r_{\text{PS+Au}}^3 - r_{\text{PS}}^3) \rho_{\text{Au}} - r_{\text{PS+Au}}^3 \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \vec{g}.$$

Durch Gleichsetzen mit der Stokes'schen Reibungskraft für Partikel mit einem Radius  $r_{\text{PS+Au-shell}} = 405 \text{ nm}$  ergibt sich dann für die Sedimentationsgeschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{sed,korr}}$ :

$$|\vec{v}_{\text{sed,korr}}| = \frac{2}{9\eta} \frac{(r_{\text{PS}}^3 \rho_{\text{PS}} + (r_{\text{PS+Au}}^3 - r_{\text{PS}}^3) \rho_{\text{Au}} - r_{\text{PS+Au}}^3 \rho_{\text{H}_2\text{O}})}{r_{\text{PS+Au}}} \vec{g} = 1,53 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

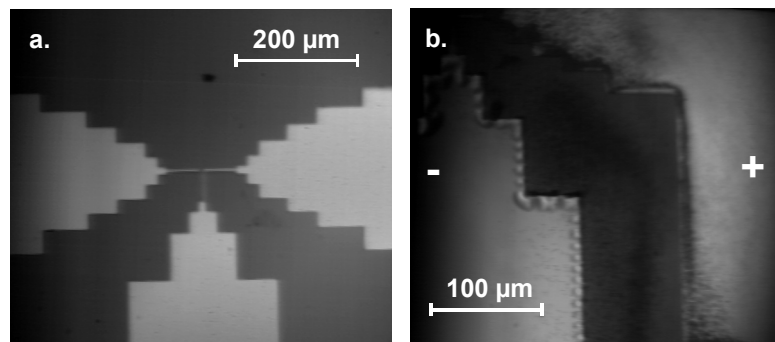
Diese Korrektur für Partikel mit einer 30 nm dicken Goldschale verändert somit die Sedimentationsgeschwindigkeit im Vergleich zu unbeschichteten Partikeln um zwei Größenordnungen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit nimmt im Verhältnis zur Geschwindigkeit im elektrischen Feld an Bedeutung zu und ist somit nur noch um fast zwei Größenordnungen geringer.

Eine weitere Näherung ist die Tatsache, daß nur wenige der Partikel sich tatsächlich im Feld zwischen den Elektroden befinden; vielmehr sind die meisten Partikel im Wassertropfen suspendiert, der auf der gesamten Struktur aufliegt (siehe Abb. 4.1.16). Auf die Partikel, die sich weiter am Rande des Tropfens befinden, wirkt die gleiche Gravitationskraft, aber eine anders gerichtete und kleinere elektrische Kraft, da die Feldlinien dort gebogen zur Substratoberfläche verlaufen und auch weniger dicht sind; im Extremfall wirken elektrische und

Gravitationskraft an den Rändern des Tropfens in die gleiche Richtung und beschleunigen die Partikel in Richtung auf die attraktive Elektrode (oder stoßen sie von der repulsiven Elektrode ab). Weiterhin sind Feldverstärkungen an den Rändern der Elektrodenstruktur nicht vernachlässigbar, wie aus Abb. 4.1.17 ersichtlich wird. Hier sind die elektrischen Feldlinien durch Randeffekte verstärkt, und es lagern sich die meisten Partikel an.

Die Ausführungen zeigen, daß nur im Elektrodenzwischenraum  $\vec{F}_G$  und  $\vec{F}_E$  senkrecht aufeinander stehen, und dort sollten die Partikel nach den angestellten Berechnungen in Richtung des Feldes wandern. Sind die Feldlinien jedoch gebogen, wie es an den Rändern der Elektroden der Fall ist, können  $\vec{F}_G$  und  $\vec{F}_E$  gemeinsam die Partikel in Richtung Elektrode beschleunigen (oder aber, wenn die Elektrode repulsiv ist, gegeneinander wirken). Auch treten zusätzliche Feldverstärkungen an den Rändern auf. Für die goldbeschichteten Partikel können weiterhin Gravitationskräfte in Kombination mit einer eingeschränkteren Mobilität eine nicht unwesentliche Rolle spielen.

In Abbildung 4.1.17 sind Mikroskopaufnahmen der Elektrophorese von nativen PS-Partikeln an der lithographisch definierten Elektrodenstruktur zu sehen:



**Abb. 4.1.17:** Lichtmikroskopische Aufnahmen a. vor dem Elektrophorese-Experiment und b. nach dem Anlegen von 1,5 V, die nativen PS-Partikel lagern sich an der Anode an.

Die maximale Feldstärke beträgt hier ca. 7500 V/cm zwischen den Elektroden im Abstand 2 µm (bei 1,5 V); an den Stellen mit größeren Abständen zwischen den Strukturen jedoch beträgt sie nur Bruchteile dieses Wertes.

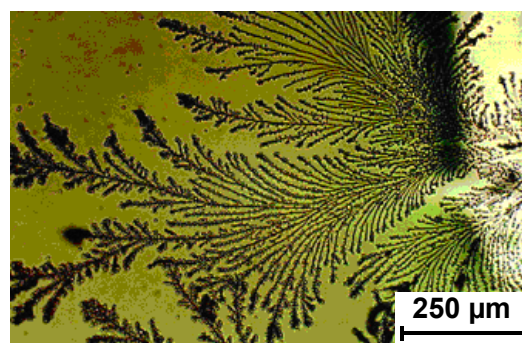
Die Partikel lagern sich nach Anlegen einer Spannung an der rechten (positiven) Elektrode hauptsächlich in den Randbereichen an, wo die elektrische Feldstärke am höchsten ist (ca. 1,5 V/100 µm = 150 V/cm). Auffallend sind die „Dellen“ an der linken Elektrode in 4.1.17.b, die auf eine Auflösung der Cr-

Haftschicht unter dem aufgesputterten Gold zurückgeführt werden, die bei diesen hohen Feldstärken, wiederum nur am Rand, nicht mehr stabil bleibt und teilweise in Lösung geht. Die Auflösung geschieht bei Anlegen eines positiven Potentials (die Elektroden waren zu Beginn umgepolt). Eine Sedimentation der Partikel im Elektrodenzwischenraum konnte nicht beobachtet werden, was mit den theoretischen Überlegungen für native PS-Partikel übereinstimmt.

Es wird ersichtlich, daß die Elektrophorese an unbeschichteten Partikeln, die stark geladen und auch leicht sind, erfolgreich ausgeführt werden kann. Im Fall der goldbeschichteten Partikel jedoch konnten derartige Ergebnisse nicht reproduziert werden, vielmehr sedimentierten die Partikel relativ schnell, was nach oben angestellten theoretischen Überlegungen verständlich ist. Ein Ausweg könnte einerseits das Arbeiten mit kleineren, leichteren Partikeln sein, bei denen jedoch das Layer-by-Layer-Assembly erschwert ist,<sup>41</sup> andererseits müssten die hier bearbeiteten Partikel einer höheren elektrischen Kraft, entweder durch höhere Ladung ihrerseits oder durch eine noch höhere Feldstärke, ausgesetzt sein.

### *Dielektrophorese*

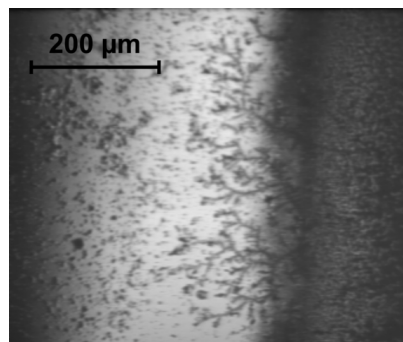
In der Literatur<sup>15</sup> ist die Dielektrophorese<sup>127</sup> von 15 - 30 nm großen Goldnanopartikeln bei Frequenzen zwischen 10 – 200 Hz publiziert und führt zu dendritischen, leitfähigen Strukturen zwischen Elektroden (s. Abb. 4.1.18). Die Methode scheint geeignet, größere Abstände zwischen Elektroden durch Aneinanderreihung von polarisierten Nanopartikeln zu überbrücken. Selbstheilende Eigenschaften der abgeschiedenen Nanodrähte sind ebenfalls wichtige Aspekte: solange das elektrische Feld anliegt, bilden sich auch zerstörte Drähte immer wieder von Neuem.



**Abb. 4.1.18:** Dielektrophorese von Gold-Nanopartikeln (aus <sup>15</sup>).

Das Problem der publizierten Abscheideprodukte scheint jedoch die dendritische Morphologie, die durch die erhöhte Feldstärke an den weiter in den Elektrodenzwischenraum ragenden Drähten zustande kommt: Die Partikel werden bevorzugt an den Stellen höchster Feldstärke angelagert, was dazu führt, daß einzelne Dendriten schneller wachsen. Daher scheinen die Drähte auch mechanisch nicht besonders stabil.

Aus diesen Gründen wurde hier die Dielektrophorese der leitfähigen Core-Shell-Partikel angestrebt, die den Vorteil einer homogenen Größenverteilung und einer durch ihre Größe leichten Polarisierbarkeit haben. Falls eine Aneinanderreihung der polarisierten Partikel erreicht werden kann, wird mit einer höheren mechanischen Stabilität gerechnet. Im Elektrodenzwischenraum wurde hierzu an die Suspensionen der Partikel ein Wechselfeld (1 - 10 V/200  $\mu\text{m}$  bei 50 Hz) angelegt.



**Abb. 4.1.19:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Dendritenbildung goldbeschichteter PS-Partikel im Elektrodenzwischenraum.

Von der rechten Elektrode (dunkel in Abb. 4.1.19) entstehen in Richtung der gegenüberliegenden Elektrode dendritische Strukturen von polarisierten Partikeln. Die Polarisierung der Partikel wird also erreicht; jedoch konnte ein Kontakt mit der gegenüberliegenden Elektrode nicht verzeichnet werden. Die Elektrode selbst ist von Partikeln bedeckt. Es wird vermutet, daß das große Gewicht und die zu schwache Ladung der Partikel ein Problem darstellt. Zur Leitungsbildung müssten wahrscheinlich höhere Frequenzen angelegt werden als aus technischen Gründen möglich war, um die Partikel und auch die freistehenden Dendriten überhaupt in der Suspension zu halten.

Die in Kapitel 4.1 vorgestellten Ergebnisse zu Core-Shell-Partikeln sind in Auszügen publiziert.<sup>123,124,128</sup>

## 4.2 Elektrochemie auf photolithographisch strukturiertem Silicium

Elektrochemische Metallabscheidungen, insbesondere auf strukturiertem Silicium, sind hinsichtlich der Aufgabenstellung dieser Arbeit von Interesse. Im Kraftfahrzeug stehen elektrische Signale als Steuergrößen für die elektrochemische Metallabscheidung zur Verfügung, und Silicium ist ein bewährtes Substrat für Anwendungen in elektronischen Bauteilen.

Auf photolithographisch strukturiertem Silicium wurden verschiedene Metalle elektrochemisch abgeschieden. Die elektrochemisch aktiven Siliciumstrukturen waren entweder ein 100 µm langer, 2 µm breiter Si-Mikrokanal, der von elektrisch isolierendem, ca. 1 µm dicken Siliciumdioxid bzw. Photoresist umgeben war (vgl. Abb. 3.2.1), oder eine analoge Struktur mit drei 50 µm langen, 2 µm breiten Elektroden, die in der Mitte aufeinander zu gerichtet waren und zwischen den Elektroden einen Abstand von ebenfalls 2 µm hatten (vgl. Abb. 3.2.2). An den jeweiligen Enden der Struktur befanden sich zwei bzw. drei 2,0 mm<sup>2</sup> große Quadrate aus freiliegendem Silicium, die nach der Abscheidung das Anbringen von Kontakten an das Bauteil erleichtern konnten. In jedem Abscheidungsexperiment wurde das Metall gleichzeitig auf vier dieser Strukturen auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden.

Die elektrochemisch abgeschiedenen Palladium- und Silberfilme auf Si können durch ihre Widerstandsänderung in Wasserstoff- oder Ammoniakatmosphäre als Sensoren dienen, die für zukünftige brennstoffzellenbetriebene Kraftfahrzeuge und für eine Einhaltung der Stickoxid-Emission einsetzbar scheinen.

### 4.2.1 Palladiumabscheidung und Wasserstoffsensoren

Palladium wurde aus fluoridhaltiger Lösung in Siliciumstrukturen abgeschieden, die von elektrisch isolierendem Siliciumdioxid umgeben waren. Ziel der Experimente war es, die Eigenschaften der Palladiumabscheidungsprodukte auf Silicium in Wasserstoffatmosphäre zu untersuchen, und die Mechanismen für derartige Wasserstoffsensoren aufzuklären. In der Literatur werden zum Beispiel MOS (metal-oxide-semiconductor)<sup>129,130,131</sup> oder MIS (metal-insulator-



semiconductor)<sup>132</sup>-Sensoren für eine sehr empfindliche Detektion von Wasserstoff diskutiert. Es ist bekannt, daß Palladiumfilme aufgrund ihrer katalytischen Aktivität die Dissoziation von adsorbiertem Wasserstoff herbeiführen.<sup>129,133</sup> Die dissoziierten Wasserstoffatome können dann zur Grenzfläche Pd/Si bzw. Pd/SiO<sub>2</sub> diffundieren und dort eine Veränderung der Austrittsarbeit des Pd bewirken,<sup>134</sup> was den Widerstand der Grenzfläche als Funktion der Gaskonzentration verändert. Die Wasserstoffabsorption im Palladiumfilm an sich führt bei niedrigen Drücken (bis etwa 10 mbar) zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante des Palladiums. Der Übergang von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase entspricht hierbei einer Volumenvergrößerung von etwa 3,5 %.<sup>135</sup> Diskontinuierliche Pd-Filme können daher in Anwesenheit von Wasserstoff von einem nicht-leitenden in einen leitenden Zustand übergehen, was ebenfalls zu sensortechnischen Zwecken ausgenutzt werden kann.<sup>136,137</sup> Andererseits steigt der Widerstand von Palladiumfilmen in Wasserstoffatmosphäre linear mit der Konzentration durch Bildung einer Wasserstoff-Palladium-Legierung bis zu einem Wert von 80 % über der ursprünglichen Wert an,<sup>135,136</sup> bei noch höheren Konzentrationen sinkt der Widerstand gemäß Nordheims Regel<sup>138</sup> wieder etwas ab.

Die Motivation für diese Arbeit liegt in der Notwendigkeit, eine gründlich verbesserte Wasserstoffsensortechnologie einzuführen, wenn brennstoffzellenbetriebene Kraftfahrzeuge ökonomisch sinnvoll werden sollen. Hierfür werden unterschiedliche Typen von Wasserstoffsensoren benötigt. Ein spezieller Typ ist ein Sicherheitssensor, der austretenden Wasserstoff in Konzentrationen von 1,0 % oder weniger detektieren kann; weit unter der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff in Luft von 4 %. Diese Sensoren müssen schnell ( $t < 1$  s), leistungseffizient ( $< 1$  W) und in einem großen Temperaturbereich anwendbar sein (0 - 100 °C). Eine Strategie zum Erreichen dieser Anforderungen bestand darin, eine Zusammenstellung von mehreren Sensoren mit unterschiedlichen Eigenschaften parallel zu betreiben. Mehrere Sensoren werden dafür benötigt, weil eine einzelne Sensortechnologie eine schnelle Antwort und ein sub-1,0 %-Detektionslimit für Wasserstoff mit der benötigten Leistungseffizienz nicht vereinbaren kann. Ein Beispiel ist die „Robust Wide-Range Hydrogen Sensor Technology“, die Anfang der neunziger Jahre von Hughes in den Sandia National Laboratories<sup>139</sup> entwickelt wurde und in der ein Feldeffekttransistor mit einer

Palladium-Nickel-Legierung (PdNi) als Basis zur Detektion von Wasserstoffkonzentrationen im ppm-Bereich verwendet wird,<sup>140,141</sup> und ein PdNi-Widerstand höhere Konzentrationen bis zu 100 % detektiert. Diese Methode hat trotz ihrer guten Anwendbarkeit zwei Schwachstellen: Erstens sind die Bauteile sehr teuer (> \$500 pro Datenpunkt). Da ein brennstoffzellenbetriebenes Kraftfahrzeug aus Sicherheitsgründen mehrere Datenpunkte benötigt, existiert hier ein signifikantes Kostenproblem. Zweitens resultiert die Kombination aus einem schnellen und einem empfindlichen Sensor nicht notwendigerweise in einem *gleichzeitig* schnellen und empfindlichen Sensor. Prinzipiell könnten die Komplexität und Kosten der existierenden Sensoren reduziert werden, wenn unterschiedliche Sensormechanismen in einem Bauteil stattfinden könnten. Solch ein Bauteil könnte zum Beispiel aus einem Schottky-Dioden-Sensor in Kombination mit einem Dünnschichtwiderstand bestehen. Hier wird die Herstellung eines multimoden, auf einer Widerstandsänderung basierenden Wasserstoffsensors aus leitfähigen Palladium-Netzwerken auf Silicium beschrieben.

#### *Palladiumabscheidung auf strukturiertem n-Si[100]*

Wenn die elektrochemische Abscheidung von hemisphärischen Palladiumpartikeln nach einem unmittelbaren Nukleations- und Wachstumsmechanismus verläuft, dann sollten diese wachsenden Partikel im Durchschnitt bei einer abgeschiedenen Ladung  $Q_c$  von

$$Q_c = \frac{2nF\pi R^3 NA}{3V_m} \quad \text{Gl. 4.2.1}$$

zusammenwachsen. Hierbei ist

**n:** Anzahl der zur Entladung eines Metallions benötigten Elektronen

**F:** Faraday-Konstante (96485 C eq<sup>-1</sup>)

**2 R:** Abstand zum nächsten Nachbarn

**N:** Nukleationsdichte (cm<sup>-2</sup>)

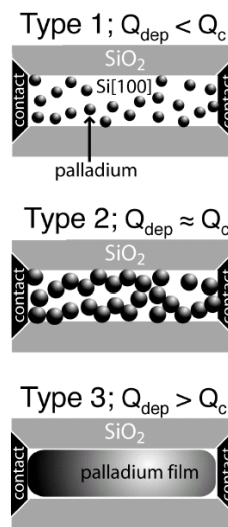
**A:** Bauteilfläche, auf der Metall abgeschieden wird

**V<sub>m</sub>:** molares Volumen des Metalls.

Für Metallpartikel in einem hexagonalen Gitter ist die Beziehung zwischen R und N:

$$R = (2\sqrt{3}N)^{-1/2} \quad \text{Gl. 4.2.2}$$

Gleichung 4.2.2 sagt einen kritischen Radius  $r_c$  vorher, bei dem die in einem hexagonalen Gitter wachsenden Palladiumpartikel einander gerade zu berühren beginnen,  $R = r_c$ . Durch die abgeschiedene Ladung  $Q_c$ , die benötigt wird, um die Partikel gerade zusammenwachsen zu lassen, läßt sich das System hinsichtlich der Menge an abgeschiedenen Pd in drei Kategorien einteilen (s. Abb. 4.2.1).



**Abb. 4.2.1: Unterschiedliche Palladiumbedeckungen im Si-Mikrokanal lassen sich mit Hilfe der abgeschiedenen Ladung in drei Kategorien einteilen.**

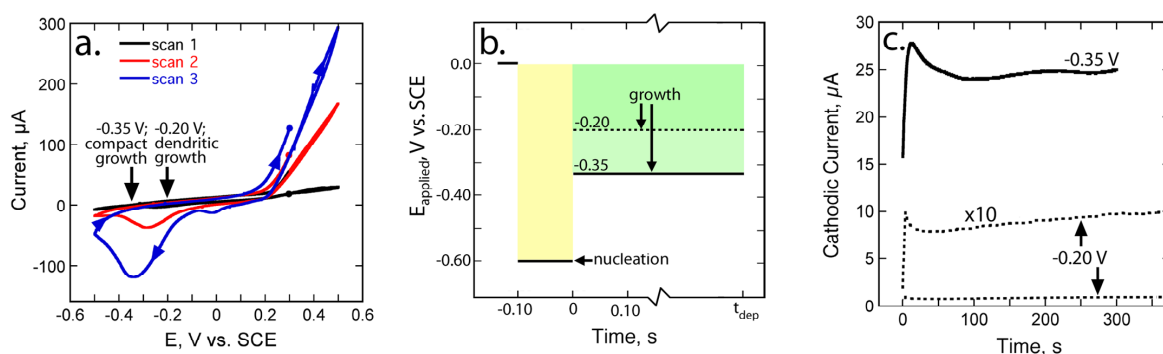
Für  $Q_{\text{dep}} < Q_c$  besteht das Palladium-Abscheidungsprodukt aus einzelnen Partikeln mit dem mittleren Radius  $r_0 = r_c$ . Im Durchschnitt berühren sich diese Partikel nicht (Abb. 4.2.1 oben). Für  $Q_{\text{dep}} > Q_c$  ist  $r_0 > r_c$ , und die Partikel berühren einander und formen ein elektrisch kontinuierliches Netzwerk aus Palladiumpartikeln. Zusätzlich abgeschiedene Ladung bewirkt ein Auffüllen der Löcher in diesem Netzwerk und bedingt eine Erhöhung der Leitfähigkeit (Abb. 4.2.1 unten). Bei  $Q_{\text{dep}} \approx Q_c$  ist  $r_0 \approx r_c$ . In diesem Falle treffen die Metallpartikel gerade mit ihren nächsten Nachbarn aneinander, und ein Schwellwert für die Leitfähigkeit durch den Mikrokanal wird erwartet (Abb. 4.2.1 Mitte). Es wurden durch Variieren der Abscheidungsladung  $Q_{\text{dep}}$  Palladiumfilme der drei unterschiedlichen Bedeckungsklassen hergestellt.

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf wasserstoffterminierten Siliciumoberflächen erfolgt üblicherweise durch einen

Mechanismus, der durch ein promptes dreidimensionales Wachstum von Metallinseln auf der Siliciumoberfläche klassifiziert ist, das unabhängig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche erfolgt (vgl. 2.2.2).<sup>142,143</sup>

Dieses „Volmer-Weber-Wachstum“ erfolgt aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie der koordinativ gesättigten Oberfläche. Unter potentiostatischen Bedingungen erfolgt die Metallabscheidung nach einem progressiven Nukleations- und Wachstumsmechanismus. Die Anzahl der abgeschiedenen Metallkeime wächst also kontinuierlich als eine Funktion der Abscheidezeit. Wenn die Abscheidung von Palladium aber nach diesem Mechanismus verläuft, können die drei Grenzfälle aus Abbildung 4.2.1 nicht mehr voneinander getrennt werden. Aus diesem Grunde wurden zur Palladiumabscheidung Bedingungen angewendet, die eine unmittelbare Nukleation und Wachstum im Mikrokanal begünstigten (s. Abbildung 4.2.2).

Das Cyclovoltammogramm in Abb. 4.2.2.a zeigt eine starke Reduktion, die bei  $-0,1$  V (vs. SCE) ansetzt und die beginnende Palladiumabscheidung anzeigt. Der Oxidationspeak beginnt bei  $0,2$  V und wird, wie auch der Reduktionspeak, von Zyklus zu Zyklus größer. Der Oxidationspeak setzt sich aus der Oxidation der Siliciumoberfläche und der oxidativen Auflösung des abgeschiedenen Palladiums zusammen. Je länger die Probe in der Lösung verweilt, desto größere Flächen der Siliciumoberfläche liegen frei, da in fluoridhaltiger Lösung gearbeitet wurde.



**Abb. 4.2.2:** a. Cyclovoltammogramm (20 mV/s) für vier Bauteile im Palladiumelektrolyten; b. Zweipulsmethode für die elektrochemische Abscheidung von Pd auf Si und c. Strom/Zeit Kurve für die Wachstumsphase bei  $-0,35$  V und  $-0,2$  V.

Unmittelbare Nukleation und Wachstum von Palladium wurden mit dem Pulsschema in Abb. 4.2.2.b erreicht. Von einem Ausgangspotential von  $0$  V (vs.

SCE) wurde zunächst ein 100 ms langer Nukleationspuls von  $-0,6$  V angelegt, der  $4 - 6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  Palladium-Nanopartikel auf der Si-Oberfläche erzeugte (REM-Analyse). Auf diesen Palladiumkeimen wurde dann bei einem Potential von entweder  $-0,2$  V oder  $-0,35$  V abgeschieden, bis eine bestimmte Ladungsmenge erreicht war. Bei diesen beiden Wachstumspotentialen konnten keine neuen Palladiumkeime erzeugt werden. Dieses Zweipulsschema erfüllte somit zwei Anforderungen: erstens begrenzte es die Palladium-Nukleation auf einen Zeitraum von 100 ms während des  $-0,6$  V-Pulses, und zweitens konnte das anschließende Wachstum bei einem weniger negativen Potential ( $-0,2$  V oder  $-0,35$  V) erfolgen, bei dem die Nukleation kinetisch ungünstig ist und die Wachstumsrate kinetisch kontrolliert ist, wodurch diffusionsbedingte Kopplung zwischen den wachsenden Partikeln eliminiert werden kann.<sup>144,145</sup> Diese Wachstumsbedingungen begünstigen die Bildung von Metallpartikeln mit einer sehr geringen Größenverteilung.<sup>146</sup>

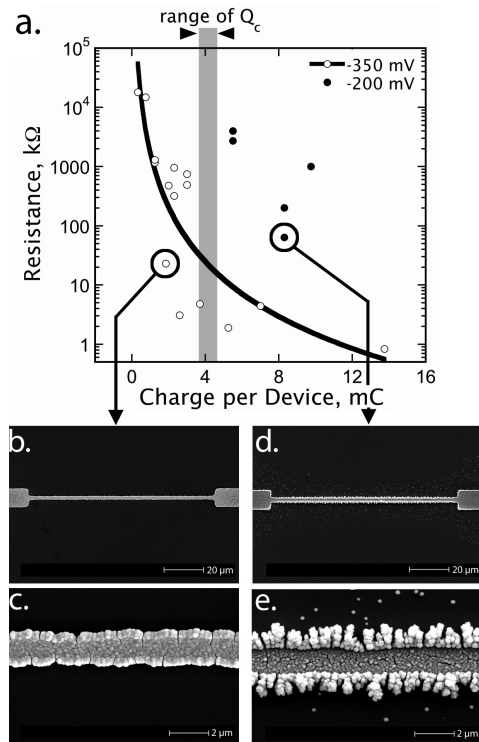
Zwei Strom-Zeit-Übergänge für die elektrochemische Abscheidung von Palladium bei  $-0,2$  V und  $-0,35$  V sind in Abb. 4.2.2.c gezeigt. Bei beiden Abscheidopotentialen war der Abscheidestrom quasi zeitunabhängig. Der Abscheidestrom bei  $-0,35$  V war 200 – 300fach höher als bei der Abscheidung bei  $-0,2$  V.

### *Charakterisierung der Palladium-Abscheideprodukte*

Elektrochemisch abgeschiedenes Palladium wurde hinsichtlich seines elektrischen Widerstandes und mittels REM und Raster-Augeranalyse charakterisiert.

Abbildung 4.2.3 zeigt den Widerstand des Mikrokanals als Funktion der elektrochemisch abgeschiedenen Ladung für Palladium. Die abgeschiedene Ladung ist die Gesamtladung, die auf dem Mikrokanal und auf den benachbarten Kontaktpads abgeschieden wurde (Gesamtfläche  $4,0 \text{ mm}^2$ ). Für Abscheidungen bei einem Abscheidopotential von  $-0,35$  V fällt der Widerstand des Si-Mikrokanals dramatisch von ca.  $10^4 \text{ k}\Omega$  auf weniger als  $10 \text{ k}\Omega$  ab, wenn die Ladung einen Wert von ca.  $4 \text{ mC}$  erreicht. Wie nah liegt dieser Wert bei der errechneten Ladung für  $Q_c$ ? Die Nukleationsdichte, die durch den Nukleationspuls von 100 ms bei  $-0,6$  V

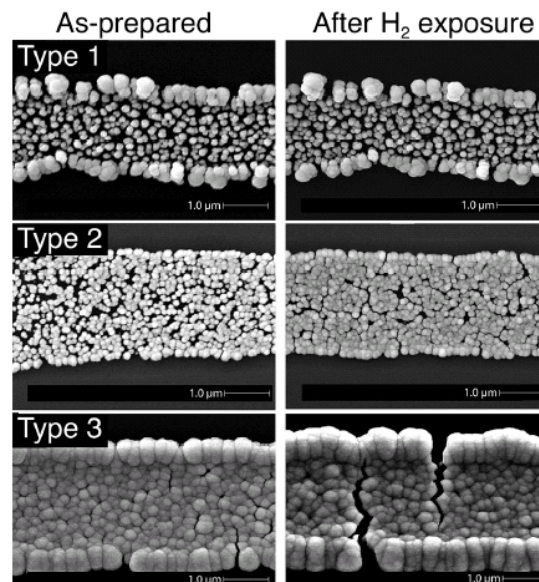
erzeugt wurde, beträgt  $4 - 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Wenn man diese Werte und die Bauteilfläche von  $0,040 \text{ cm}^2$  in Gleichungen 4.2.1 und 4.2.2 einsetzt, erhält man  $Q_c$ -Werte von 3,6 mC (für  $N = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) bis 4,6 mC (für  $N = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) pro Bauteil.



**Abb. 4.2.3:** a. Widerstand der Si-Mikrokanäle als Funktion der Ladung an abgeschiedenem Palladium. Der graue Bereich zeigt die kritische Ladung  $Q_c$  an; b-c. REM-Aufnahmen der bei  $-0,35 \text{ V}$  abgeschiedenen kompakten Morphologien; d-e. REM-Aufnahmen der dendritischen Morphologien, die bei  $-0,2 \text{ V}$  abgeschieden wurden.

Daher ist die Ladung von 4 mC pro Bauteil der vorhergesagte Wert, bei dem der Widerstand stark abfallen sollte. Wenn die Menge an abgeschiedenem Palladium weiter erhöht wurde, sank der Widerstand der Mikrokanäle langsamer bis zu einem Wert von  $\approx 1 \text{ k}\Omega$  bei 14 mC. Die Palladiumfilme, die bei einem Abscheidopotential von  $-0,35 \text{ V}$  erhalten wurden (Abb. 4.2.3.b-c), haben eine relativ glatte Oberfläche, während die Filme, die bei  $-0,2 \text{ V}$  präpariert wurden, eine eher dendritische Morphologie aufweisen (Abb. 4.2.3.d-e). Bei diesen dendritischen Filmen konnte der Übergang zu niedrigeren Widerständen bei  $Q_c$  nicht beobachtet werden, da überschüssiges Palladium bevorzugt an den Kanten des Mikrokanals abgeschieden wurde und somit nicht zum Wachstum des Durchmessers der Palladiumpartikel beitrug.

Viele der in dieser Arbeit beschriebenen und hergestellten palladiumbedeckten Mikrokanäle wurden mittels REM analysiert. Die drei in Abbildung 4.2.4 dargestellten Mikrokanäle waren repräsentativ für die Morphologien eines Typ 1- (Abb. 4.2.4.a), Typ 2- (Abb. 4.2.4.b) und Typ 3-Sensors (Abb. 4.2.4.c).

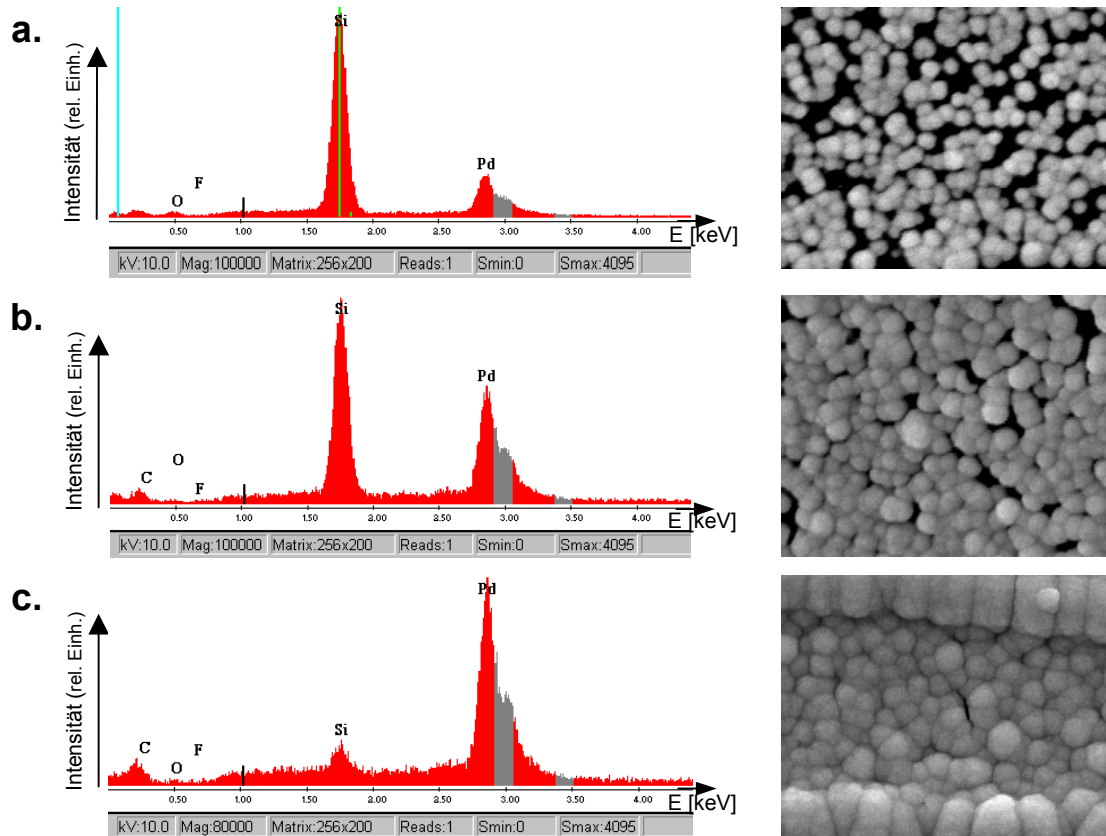


**Abb. 4.2.4:** REM-Aufnahmen der drei unterschiedlichen  $Q_{\text{dep}}$ -Bereiche vor und nach Behandlung mit Wasserstoff. a. Typ 1-Sensor:  $E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 9,75 \text{ mC}$ ; b. Typ 2-Sensor:  $E_{\text{dep}} = -0,35 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 1,85 \text{ mC}$ ; c. Typ 3-Sensor:  $E_{\text{dep}} = -0,35 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 13,75 \text{ mC}$ .

Jeder Mikrokanal wurde vor und nach dem Aufenthalt in 100 % Wasserstoff ex-situ im REM analysiert. Kontinuierliche Palladium-Abscheidprodukte, wie in Abb. 4.2.4.c, brachen in Wasserstoffatmosphäre auseinander. Diese mechanischen Deformationen werden durch die Veränderung der Palladiumhydrid-Gitterkonstante um 3,5 % beim Übergang von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase und der damit verbundenen Spannung erzeugt.<sup>135</sup> Zweifellos sind diese Spannungen in Kombination mit dem Brüchigwerden in Wasserstoffatmosphäre<sup>147</sup> verantwortlich für das Auseinanderbrechen der Palladiumfilme. Wie weiter unten beschrieben wird, tragen diese Cracks nicht zum Mechanismus der Wasserstoffdetektion bei, da sie nicht die gesamte Länge des Mikrokanals überbrückten (und somit keine Bruchverbindungen bildeten). Mikrokanäle, die Typ 1- oder Typ 2-Sensorverhalten zeigten (Abb. 4.2.4.a und b), hatten

diskontinuierliche Palladiumbedeckungen und veränderten ihre Morphologie unter Wasserstoffatmosphäre nicht.

Abbildung 4.2.5 zeigt EDX-Spektren (aufgenommen mit 10,0 kV) für drei unterschiedliche Palladiumbedeckungen.



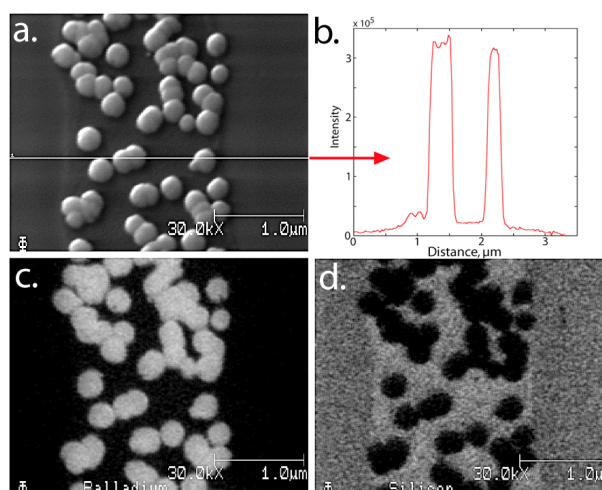
**Abb. 4.2.5:** EDX-Spektren (10,0 kV) der drei unterschiedlichen Palladiumbedeckungen im Mikrokanal. a. Niedrige Pd-Bedeckung (Typ 1-Sensor), b. mittlere Pd-Bedeckung (Typ 2-Sensor) und c. hohe Pd-Bedeckung (Typ 3-Sensor). Das Peakverhältnis Palladium/Silicium ändert sich mit der Bedeckung und der abgeschiedenen Ladung.

Wie aus dem Vergleich der Palladium( $L_{\alpha}$ )- und Silicium( $K_{\alpha}$ )-Intensitäten ersichtlich wird, variiert die Bedeckung von einer sehr niedrigen Palladium-Bedeckung in 4.2.5.a (Typ 1-Sensor) zu fast 100 % Palladium in 4.2.5.c (Typ 3-Sensor).

Abbildung 4.2.6 zeigt einen Si-Mikrokanal, in dem ca. 200 nm große Palladiumpartikel abgeschieden wurden. Die Messung des Palladium-Augersignals bei 333 eV als Funktion der horizontalen Position der weißen Linie in Abb. 4.2.6.a führte zum Intensitätsverlauf b. Die Positionen der Partikel von Aufnahme a korrelierten mit dem Pd-Signal mit der höchsten Intensität in b, was für Partikel, die aus elementarem Palladium zusammengesetzt sind, erwartet



wurde. Zusätzlich wurde ein Palladium-Untergrund zwischen den einzelnen Partikeln im Mikrokanal beobachtet, das außerhalb des Kanals auf Werte nahe null abfiel. Diese Beobachtungen stimmten mit den Elementarkarten für Pd und Si (Abb. 4.2.6.c und d) überein.



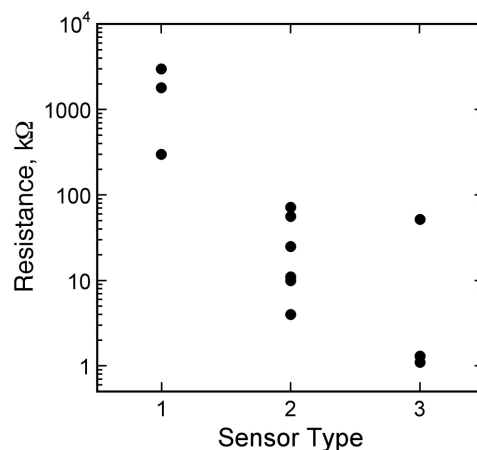
**Abb. 4.2.6: Raster-Auger-Analysen von Palladiumclustern im Si-Mikrokanal. a. REM-Aufnahme der analysierten Fläche; b. Palladium-Auger-Signal zur Linienposition in Aufnahme a.; c. Palladium-Auger-Karte (Pd weiß) und d. Silicium-Auger-Karte (Si weiß).**

Eine mögliche Erklärung für dieses zusätzliche Palladium-Auger-Signal ist die Anwesenheit einer oberflächigen Palladiumsilicid-Schicht.<sup>148</sup> Diese Schicht kann z. B. folgendermaßen entstehen: Positiv geladene Palladiumkationen werden während der elektrochemischen Abscheidung elektrostatisch an der negativ geladenen Si-Oberfläche immobilisiert, aber nicht entladen. Wenn diese adsorbierten Palladiumionen sich nach der Abscheidung noch immer an der Oberfläche befinden, können sie an Luft leicht zu Pd<sup>0</sup> reduziert werden, was in der Ausbildung einer Palladiumsilicidschicht resultiert. Die Schicht könnte sich auch durch stromlose Abscheidung<sup>149</sup> aus dem Palladiumelektrolyten bei offenem Stromkreis niederschlagen.<sup>150</sup> Eine weitere mögliche Erklärung für das Pd Signal zwischen den einzelnen Partikeln liegt darin, daß die Streuung von Primär- und Sekundärelektronen eine Augeremission der Pd Partikel verursacht und damit die Auflösung des Auger-Signals beeinflusst.

### Charakterisierung der Palladium/Silicium Mikrokanäle

Die Eigenschaften der palladiumbedeckten Silicium-Mikrokanäle veränderten sich mit der Menge an abgedepontem Palladium. Es wurden drei unterschiedliche Sensormechanismen beobachtet, und Sensoren des Typs 1, 2 oder 3 wurden bezüglich der Änderung des relativen Widerstandes  $R/R_0$  beim Wechsel zwischen Laborluft- und Wasserstoffatmosphäre klassifiziert:

Typ 1:  $R/R_0$  nahm in Wasserstoffatmosphäre ab und war proportional zur Wasserstoffkonzentration; Typ 2:  $R/R_0$  nahm in Wasserstoffatmosphäre ab, und die maximale Widerstandsänderung wurde schon bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen erreicht; Typ 3:  $R/R_0$  nahm in Wasserstoffatmosphäre zu, und die Änderung betrug weniger als 5 %. Abbildung 4.2.7 zeigt die unterschiedlichen Sensortypen und die dazugehörigen Widerstandswerte.



**Abb. 4.2.7: Widerstand der Sensoren vs. Sensortyp.** Der Widerstand für Pd/Si-Mikrokanäle war am größten für die Sensortypen 1 und am kleinsten für Sensortypen 3. Der aus den Systematik herausfallende Datenpunkt für einen Typ 3 Sensor gehört zu einem gebrochenen Palladiumfilm.

In Abbildung 4.2.8 ist die Antwort dieser Sensoren auf 1 s andauernde Pulse von drei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen gezeigt.

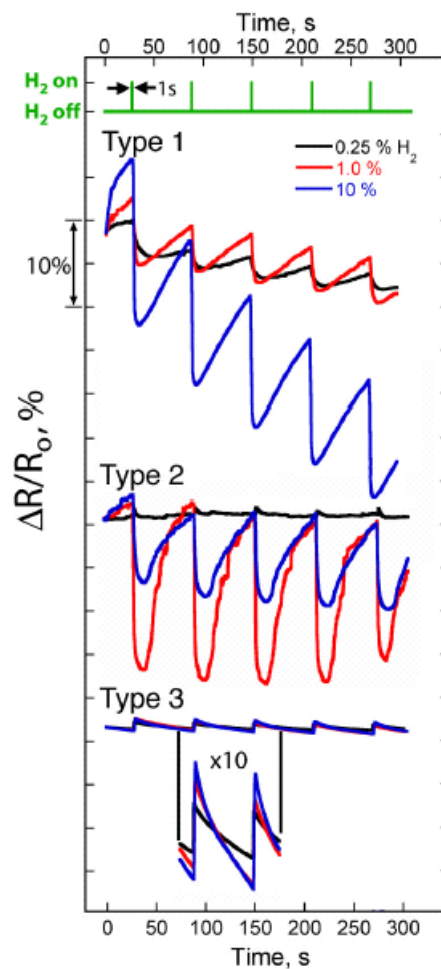
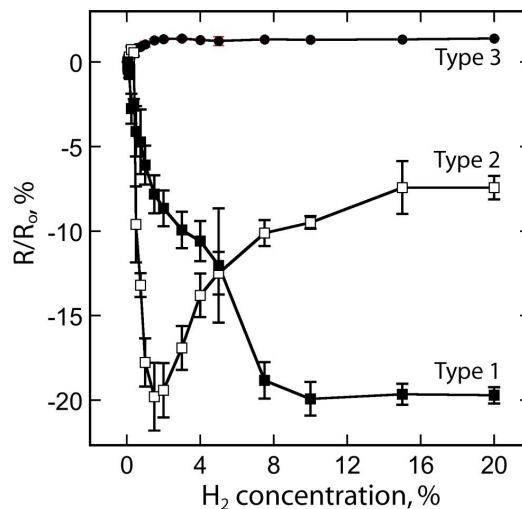


Abb. 4.2.8: Relative Widerstandsänderung  $R/R_0$  gegen Zeit für die drei unterschiedlichen Sensortypen bei drei unterschiedlichen  $H_2$ -Konzentrationen. Die Palladium-Abscheidebedingungen und  $R_0$  der Sensoren waren: a.  $E_{\text{dep}} = -0,35 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 5,25 \text{ mC}$ ,  $R_0 = 1,2 \text{ k}\Omega$ ; b.  $E_{\text{dep}} = -0,35 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 1,85 \text{ mC}$ ,  $R_0 = 9,4 \text{ k}\Omega$ ; c.  $E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 5,50 \text{ mC}$ ,  $R_0 = 6,2 \text{ M}\Omega$ . Der Wasserstoffpuls dauerte 1 s, und die Erholzeit in Stickstoff betrug 60 s.

Abb. 4.2.8.a zeigt das Detektionsverhalten eines typischen Typ 3-Sensors. Die Amplitude betrug  $R/R_0 = +1,5 \%$  in 10 %  $H_2$ , und  $R/R_0 = +0,75 \%$  in 0,25 %  $H_2$ . Das Detektionslimit für diesen Sensor lag nahe bei 0,1 %  $H_2$  – ein technologisch anwendbares Limit – aber, wie aus Abbildung 4.2.9 ersichtlich wird, war die Maximalantwort von 1,5 % konstant über einen  $H_2$ -Konzentrationsbereich von 3 - 100 %  $H_2$ . Die Sensoren sprechen sehr schnell ( $< 1 \text{ s}$ ) auf eine Erhöhung, jedoch sehr langsam ( $> 50 \text{ s}$ ) auf eine Abnahme in der  $H_2$ -Konzentration an. Im allgemeinen wurden Typ 3-Sensoren erhalten, wenn die abgeschiedene Ladung an Palladium mehr als 4 mC überstieg, vorausgesetzt, das Abscheidpotential betrug  $-0,35 \text{ V}$ .



**Abb. 4.2.9:** Typische Kalibrationskurven für die drei Sensortypen für H<sub>2</sub>-Konzentrationen von 0,05 % bis 20 %. ■ Typ 1:  $E_{\text{dep}} = -0,20 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 5,50 \text{ mC}$ ; □ Typ 2:  $E_{\text{dep}} = -0,35 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 1,85 \text{ mC}$ ; ● Typ 3:  $E_{\text{dep}} = -0,35 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{dep}} = 5,25 \text{ mC}$ . Der Wasserstoffpuls dauerte 1 s, und die Erholzeit in Stickstoff betrug 60 s.

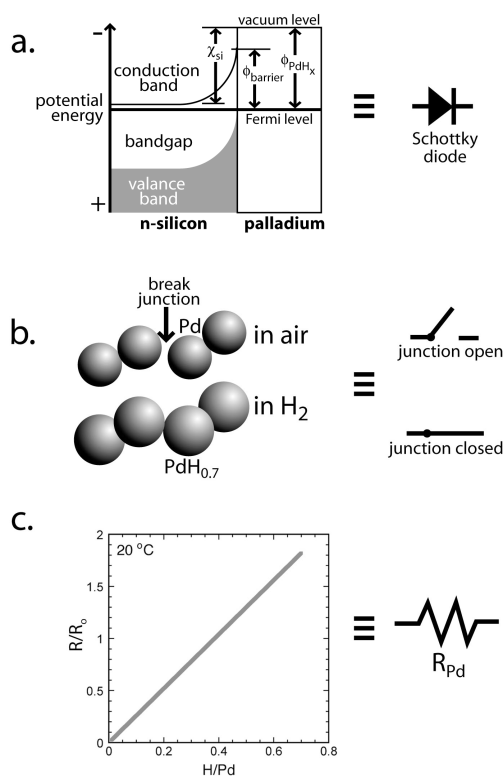
Die Antwort eines Typ 2-Sensors ist in Abbildung 4.2.8.b gezeigt. Die Richtung der Widerstandsänderung in diesen Bauteilen war entgegengesetzt zu der in Typ 3-Sensoren beobachteten, und die  $R/R_0$ -Amplitude war signifikant größer. Im Beispiel von Abb. 4.2.8.b war die Antwort  $-15$  bis  $-18$  % in 1 % H<sub>2</sub>, und alle Typ 2-Sensoren zeigten eine erhöhte Leitfähigkeit in Anwesenheit von H<sub>2</sub>. Die Kalibrationskurve in Abb. 4.2.9 scheint jedoch komplexer als zunächst angenommen: Bei bis auf 0,25 % ansteigender H<sub>2</sub>-Konzentration stieg  $R/R_0$  zunächst leicht bis auf +0,7 % an, bevor es bei H<sub>2</sub>-Konzentrationen von  $\sim 1$  % rapide auf ca.  $-20$  % abfiel. Bei H<sub>2</sub>-Konzentrationen von  $> 1$  % stieg  $R/R_0$  wiederum asymptotisch auf  $-5$  bis  $-7$  % an. Das Detektionslimit für die Typ 2-Sensoren lag somit im Bereich von 0,5 - 1 %. Während die Ansprechzeit auf eine Erhöhung der H<sub>2</sub>-Konzentration für Typ 2 vergleichbar mit der für Typ 3-Sensoren war, wurde eine Abnahme sehr viel schneller registriert. Typ 2-Sensoren konnten durch eine abgeschiedene Ladungsmenge von 1,5 – 5 mC hergestellt werden, wenn das Abscheidopotential  $-0,35 \text{ V}$  betrug.

Typ 1-Sensoren wiesen einen mit zunehmender H<sub>2</sub>-Konzentration monoton abnehmenden Widerstand auf. Die maximale Widerstandsänderung für diese Sensoren lag bei etwa  $-20$  % (Abbildung 4.2.9). Die Widerstandsänderung bezüglich einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration wurde sehr schnell, eine

Abnahme der  $H_2$ -Konzentration jedoch bedeutend langsamer ( $> 40$  s) registriert, was Typ 1-Sensoren in dieser Hinsicht mit Typ 3-Sensoren vergleichbar machte. Eine Serie von Kontrollexperimenten bewies einwandfrei, daß im Falle der Typ 1-Sensoren die Antwort vollkommen unabhängig von den Eigenschaften des Si-Mikrokanals war: Ein Typ 1-Sensor-Verhalten wurde auch für benachbarte Kontaktfelder ohne dazwischenliegende Mikrokanäle beobachtet.

### Mechanismus der Pd/Si-Mikrokanal-Wasserstoffsensoren

Alle drei aufgetretenen Mechanismen können qualitativ mit der Abbildung 4.2.10 erklärt werden:

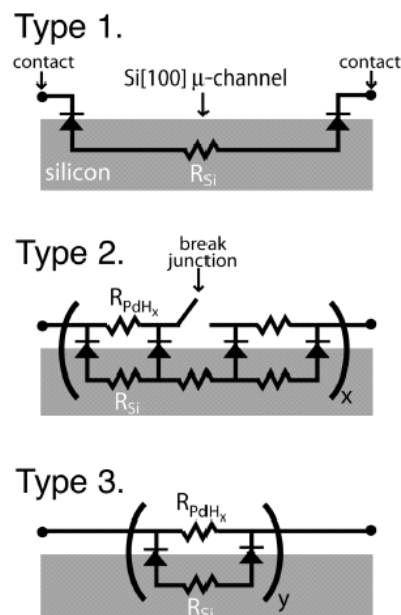


4.2

Abb. 4.2.10: Drei an der Leitfähigkeit durch den Pd/Si-Mikrokanal beteiligte Mechanismen. a. Schottky-Diode von Pd und Si.  $\phi_{\text{PdH}_x}$  bezeichnet die Austrittsarbeit von Palladium ( $x = 0$ ) oder Palladiumhydrid ( $x > 0$ );  $\phi_{\text{barrier}}$  ist die Höhe der Schottky-Barriere, und  $\chi_{\text{Si}}$  ist die Elektronenaffinität von Silicium ( $\chi_{\text{Si}} = 4,05$  eV).<sup>151</sup> b. Wasserstoffanzeigender Schalter, der je nach Wasserstoffkonzentration zwischen einer geschlossenen und einer offenen Form hin- und herschaltet. Die  $\beta$ -Phase von Palladiumhydrid hat eine um 3,5 % größere Gitterkonstante als die  $\alpha$ -Phase. c. Ansteigender Widerstand von  $PdH_x$  als Funktion von  $x$ .<sup>135</sup> Die Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen Konzentration und Widerstand ist eine gute Näherung bis  $H/Pd < 0,8$ ; nur für Wasserstoffkonzentrationen  $H/Pd > 0,8$  (entsprechend  $\sim 10^6$  Pa) nimmt der Widerstand der Legierung nach Nordheims Regel<sup>138</sup> wieder ab.<sup>136,152</sup>

Für Bauteile mit der in Abb. 3.2.1 dargestellten lithographischen Struktur existierten zwei Möglichkeiten des Stromflusses zwischen den Kontaktfeldern: Durch das Silicium oder durch das abgeschiedene Palladium. Wenn kein elektrisch leitfähiger, kontinuierlicher Palladiumpfad gegeben ist – wie es bei Sensortypen 1 der Fall ist – fließt der Strom über die unvollständige Palladiumschicht eines Kontaktfelds in das Silicium und tritt über die gleiche Methode am anderen Kontaktfeld wieder aus. In diesem Falle involviert die einzig sinnvolle Möglichkeit der Wasserstoffdetektion die Eigenschaften der Palladium/Silicium-Grenzfläche an jedem Kontaktpad. Es ist allgemein bekannt, daß Palladium/n-Silicium-Schottky-Dioden Wasserstoff anzeigen können.<sup>129,134,140,141</sup> Die Ursache hierfür liegt in der Verringerung der Austrittsarbeit der Palladiumschicht,  $\phi_{PdH_x}$ , bei einem Ansteigen der Wasserstoffkonzentration von  $x = 0$  auf  $x = 0,7$ .

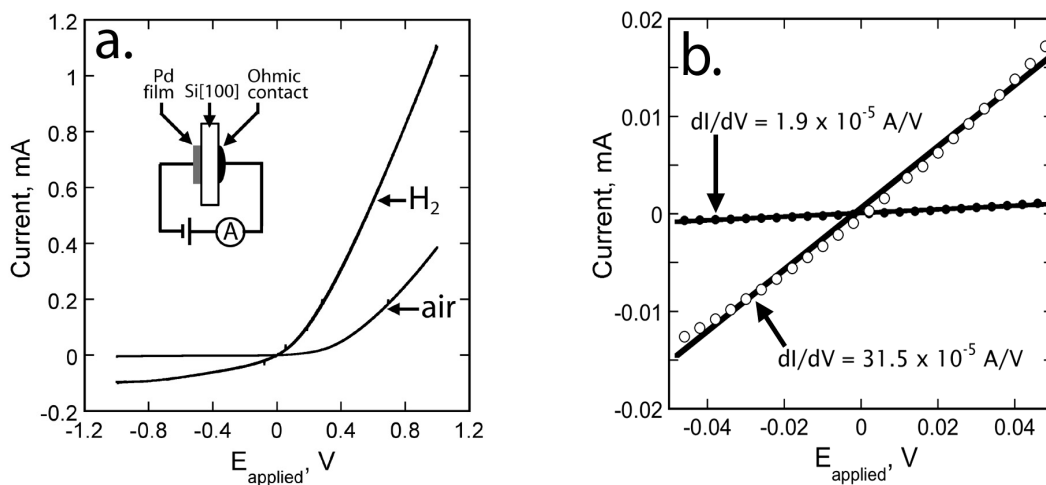
Abbildung 4.2.11 zeigt, wie die drei Mechanismen zu Ersatzschaltbildern beitragen, die die Antwort der drei Sensortypen bestimmt.



**Abb. 4.2.11:** Ersatzschaltkreise, die die drei Sensormechanismen in den Pd/Si-Mikrokanälen repräsentieren sollen. a. Typ 1; b. Typ 2; c. Typ 3. Die Mechanismen, die zu den Ersatzschaltbildern beitragen, sind in Abb. 4.2.10 detailliert beschrieben.

Das Bändermodell in Abb. 4.2.10.a zeigt, daß eine Verringerung der Austrittsarbeit des Palladiumkontakts die Barriere für den Stromtransport über diese Grenzfläche in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung verringert. Bei

Anwesenheit von Wasserstoff wird daher ein Ansteigen im Stromfluß sowohl für die Vorwärtsrichtung (Elektronenfluß vom Silicium ins Palladium) als auch für die Rückwärtsrichtung (Elektronenfluß vom Palladium ins Silicium) beobachtet.<sup>129,153,154</sup> Läßt sich dieser Mechanismus nun auf die produzierten Palladium/n-Silicium-Grenzflächen des Sensor Typs 1 übertragen? Abbildung 4.2.12 zeigt, daß die Grenzflächen an beiden Kontakten tatsächlich wasserstoffanzeigende Schottky-Barrieren waren.



**Abb. 4.2.12:** a. Strom-Spannungskurve (Pd vs. Si) für eine Palladium/n-Silicium Schottky-Diode. Für das Experiment wurde ein dicker Palladiumfilm ( $\approx 100 \text{ mC/cm}^2$ ) auf einer H-terminierten Si-Probe abgeschieden. I-V-Kurven sind in Luft bzw. in 100 %  $\text{H}_2$  aufgenommen. b. Ausschnittsvergrößerung der Kurve a bei niedrigen Spannungen ( $\pm 50 \text{ mV}$ ). Dieser Bereich der Pd/n-Si-Grenzfläche ist beinahe Ohm'sch, und der Widerstand ist in Abwesenheit von  $\text{H}_2$  signifikant höher.

Für dieses Experiment wurde ein kontinuierlicher Palladiumfilm auf einer Si[100]-Oberfläche abgeschieden und die Strom-Spannungs-Charakteristik mithilfe eines auf der Rückseite angebrachten Ohm'schen Kontakts vermessen. In Abwesenheit von Wasserstoff konnte das erwartete Schottky-Verhalten gezeigt werden, in Anwesenheit von Wasserstoff jedoch wurde ein höherer Strom in sowohl Vorwärts- als auch Rückwärtsrichtung gemessen, was auf die Verringerung der Pd-Austrittsarbeit durch Palladiumhydridbildung schließen ließ. Wie in Abb. 4.2.12.b gezeigt, sind die beiden I-V-Kurven in niedrigen Spannungsbereichen ( $|E_{\text{applied}}| < 50 \text{ mV}$ ) pseudo-Ohm'sch, und der gemessene Widerstand ist daher unabhängig von der Richtung des Stromflusses. Der Widerstand dieser Grenzfläche war 15fach höher in Luft als in Wasserstoff. Das

Ersatzschaltbild aus Abb. 4.2.11.a für einen Typ 1-Sensor beschreibt zwei in Reihe geschaltete wasserstoffanzeigende Schottky-Dioden: Eine an jedem Kontaktpad.

Typ 3-Sensoren zeigten im Gegensatz zu Typ 1- und Typ 2-Sensoren einen erhöhten Widerstand, wenn Wasserstoff zugegen war. Die Größenordnung dieser Widerstandsänderung war wesentlich geringer ( $R/R_0 < 5\%$ ) als für die beiden anderen Sensortypen. Zwei Mechanismen scheinen sich in diesem Falle zu überlagern und die Eigenschaften dieses Wasserstoffsensors zu bestimmen: Der vorherrschende Mechanismus war der lineare Anstieg des Widerstandes von Palladiumhydrid,  $PdH_x$ , mit ansteigendem Wasserstoffgehalt  $x$  (s. Abb. 4.2.10.c).<sup>135</sup> Dieser Mechanismus stellt die Grundlage aller auf Palladium beruhenden Wasserstoffsensoren dar. Wenn dies jedoch der einzige für einen Typ 3-Sensor operierende Mechanismus wäre, sollte die Widerstandsänderung in reinem Wasserstoff bis zu  $R/R_0 = 100\%$  betragen, was jedoch nicht beobachtet wurde. Ein zweiter Mechanismus, der den Widerstand im Mikrokanal absenkt, mußte also in Betracht gezogen werden. Die logische Schlußfolgerung war, daß der selbe Schottky-Mechanismus vom Typ 1-Sensor auch im Typ 3-Sensor eine Rolle spielte. Das Zusammenspiel dieser beiden Mechanismen läßt sich durch das Ersatzschaltbild in Abbildung 4.2.11.c beschreiben. Wenn der Palladiumfilm über die  $100\ \mu\text{m}$  Länge des Si-Mikrokanals elektrisch leitfähig wird, wird ein Spannungsteiler kreiert, der den Strom zwischen dem Palladiumfilm  $R_{PdHx}$  und dem Silicium  $R_{Si}$  verteilt. In Anwesenheit von Wasserstoff verändert sich das Verteilungsverhältnis durch die beiden wasserstoffsensitiven Stromkreiselemente:  $R_{PdHx}$ , der in Anwesenheit von Wasserstoff ansteigt, und die Pd/n-Si-Schottky-Barriere, bei der der Widerstand in Anwesenheit von Wasserstoff absinkt. Diese beiden Mechanismen arbeiteten parallel zueinander und überlagern sich mit dem Ergebnis, daß die gemessene Widerstandsänderung für den Mikrokanal von dem ursprünglich erwarteten Wert von  $+100\%$  in reinem  $H_2$  auf die Widerstandswerte, wie sie in Abb. 4.2.8.a und 4.2.9 zu sehen sind, reduziert wurde.

Typ 2-Sensoren besaßen relativ zu Typ 1- und Typ 3-Sensoren zwei besondere Auffälligkeiten: Zu einen zeichneten sie rapide, reversible Widerstandsänderungen aus. Die Zeit, die benötigt wurde, um den Widerstand des Sensors in Gegenwart von Wasserstoff absinken zu lassen ( $< 1\ \text{s}$ ), war nur



ein wenig kürzer als die Zeit, die zur Erholung des Sensors benötigt wurde (1 – 10 s). Im Gegensatz dazu benötigen Typ 1- und Typ 3-Sensoren 50 – 120 s, um nach einem 1 s langem Wasserstoffpuls wieder auf den Wert ihres Ursprungswiderstandes zu gelangen. Zum zweiten besitzen Typ 2-Sensoren sehr komplexe Kalibrationskurven. In Abbildung 4.2.11.b ist ein Ersatzschaltbild gezeigt, das einen Mechanismus vorschlägt, der diesen beiden Besonderheiten Rechnung trägt. Der Schaltkreis ähnelt dem des Typ 3-Sensors, besitzt jedoch zusätzlich eine Anzahl von Bruchverbindungen oder Schaltern im Palladiumfilm. Wie auch schematisch in Abb. 4.2.10.b gezeigt ist, existieren diese Bruchverbindungen, weil die Gitterkonstante der kubisch-flächenzentrierten  $\beta$ -Phase von Palladiumhydrid 3,5 % größer ist als die der  $\alpha$ -Phase.<sup>135</sup> Diese Volumenänderung führt dazu, daß sich nanometergroße Lücken und Risse im Palladiumfilm als Antwort auf die An- bzw. Abwesenheit von Wasserstoff reversibel öffnen und schließen. Diese mechanische Komponente kann die sehr kurze Erholzeit, die bei Typ 2-Sensoren beobachtet wird, erklären.

Das Auftreten von Bruchverbindungen im Palladiumfilm ist auch die wahrscheinliche Begründung für die durch ein Maximum laufende Kalibrationskurve für den Typ 2-Sensor in Abb. 4.2.10. Basierend auf den bekannten Eigenschaften des  $\alpha \rightarrow \beta$ -Überganges wird von den Bruchverbindungen erwartet, daß sie sich bei einem Wasserstoffpartialdruck von 7 – 8 Torr ( $\approx 1$  %  $H_2$  auf Meeresniveau) schließen. Dieser Grenzwert stimmt mit der Wasserstoffkonzentration, bei der die größte Sensorantwort beobachtet wurde, überein. Für  $H_2$ -Konzentrationen über 1 % liegt der Film ausschließlich in der  $\beta$ -Phase vor, alle Bruchverbindungen im Palladiumfilm haben sich geschlossen und die Filmstruktur bleibt von nun an unverändert. Der ansteigende Widerstand der  $\beta$ -Phase  $PdH_x$  bei Konzentrationen über 1 %  $H_2$  ist verantwortlich für den asymptotischen Anstieg in  $R/R_0$  der Typ 2-Sensoren in diesem Konzentrationsbereich.

Der Mechanismus für den Typ 2-Palladium-Silicium-Mikrokanal ähnelt dem der auf Palladium-Nanowire-Arrays basierenden Wasserstoffsensoren,<sup>137</sup> und die Leistung dieser Bauteile in Hinblick auf die Richtung der Widerstandsänderung, die Schnelligkeit und den Bereich, in dem Wasserstoff detektiert werden kann, ist vergleichbar. Allerdings besitzen die Pd/Si-Mikrokanalsensoren ein niedrigeres

Detektionslimit (0,5 %) als die Nanowire-Arrays (2 %), das auf die im Mikrokanal verteilten Schottky-Barrieren zurückzuführen ist. Es ist allgemein bekannt,<sup>129,134,140,141</sup> daß Pd/Si-Schottky-Barrieren Wasserstoff im 10 – 100 ppm-Bereich anzeigen können. Typ 1-Sensoren, deren Antwort vollständig auf Schottky-Barrieren basiert, zeigen ein vergleichbares Detektionslimit (Abb. 4.2.8). Von einer technologischen Perspektive aus gesehen stellt die Darstellung der Pd/Si-Mikrokanal-Wasserstoffsensoren eine Verbesserung gegenüber den Pd-Nanowire-Arrays dar, da sie sehr einfach mittels konventioneller Silicium-Mikrofabrikationstechnologie und elektrochemischer Metallabscheidung angefertigt werden können.

#### **4.2.2 Silberabscheidung und Ammoniaksensor**

Silberabscheidungen wurden auf mit Photoresist strukturierten Siliciumproben mit der oben beschriebenen Mikrokanal-Geometrie ausgeführt. Vor jeder Abscheidung wurde das native Siliciumoxid mit HF geätzt. Die Silberelektrolyte enthielten neben dem Silbersulfat noch Natriumsulfat als Hilfselektrolyt, und viele Abscheidungen wurden zusätzlich in Gegenwart von Saccharin ausgeführt, da in diesem Falle eine erhöhte Selektivität für die Abscheidung an den Resist-Kanten beobachtet wurde. Nach der Abscheidung konnten an beidseitig kontaktierten Silberfilmen die Sensoreigenschaften für Ammoniak gemessen werden, die sich in einer reversiblen Veränderung des Widerstandes bemerkbar machten.

Der Widerstand von dünnen Silberfilmen wird hauptsächlich durch die Streuung der Leitungselektronen an der Oberfläche des Films bestimmt, bei sehr geringen Schichtdicken und diskontinuierlichen Filmen kommt weiterhin den Korngrenzen eine wichtige Rolle zu.<sup>155</sup> Adsorbate auf der Oberfläche der Filme rufen durch die Lokalisierung von Ladungen und die damit einhergehende Änderung des Streuquerschnittes der Leitungsbandelektronen einen Anstieg des Widerstandes hervor.<sup>155</sup> Daher wird es verständlich, daß Silberfilme empfindliche Sensoren für die Detektion von adsorbierten Gasen sein können. Die maximale Widerstandsänderung, die bei einer vollständigen Gasbelegung (Sättigung)

erreicht werden kann, hängt hierbei unter anderem von der Schichtdicke der Silberfilme und auch der Temperatur ab.

Für kontinuierliche Silberfilme beträgt die Widerstandsänderung im allgemeinen nicht mehr als 20 %, <sup>155</sup> während sie für Silber-Nanodrähte bis zu 1000 % betragen kann. <sup>156</sup> Dieser Effekt ist auf die Adsorbatbelegung auf den Korngrenzen zurückzuführen, die natürlich für den Widerstand der Nanodrähte maßgeblich sind. Aus Nongjian Tao's Arbeiten zu Quanteneffekten an metallischen Nanodrähten ist bekannt, daß „Quantenpunktkontakte“ durch die Adsorption von Molekülen wie Thiolen oder Aminen Widerstandsänderungen von 100 – 200 % erfahren können. <sup>157</sup>

Der Mechanismus der Adsorption von Ammoniak auf Silberfilmen und auch auf oxidierten Silberfilmen ist detailliert untersucht worden. Ammoniak adsorbiert als ganzes Molekül auf reinen Silberfilmen, <sup>158</sup> während es auf oxidierten Silberfilmen in  $\text{NH}_x$  (mit  $x = 1$  oder  $2$ ) und OH dissoziiert. <sup>159</sup> Der Mechanismus dieser Dissoziation wurde von R. J. Madix <sup>159</sup> eingehend untersucht; im wesentlichen startet die Dissoziation mit der Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Ammoniak mithilfe des „aktiven“ Sauerstoff, wobei das Silber als Katalysator wirkt. Endprodukte dieser dissoziativen Adsorption sind z. B. NO,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

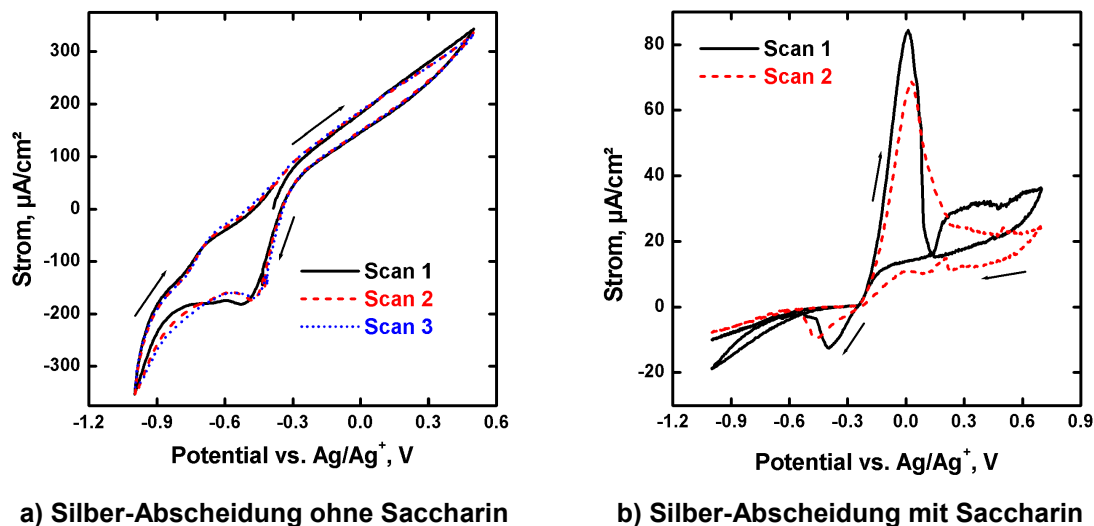
Ammoniaksensoren sind von großer Bedeutung für die Industrie. Ammoniak ist ein wichtiges Industriegas mit einer hohen Toxizität. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) beträgt nur 25 ppm in acht Stunden, und das Geruchslimit liegt bei 55 ppm. Ein universell anwendbarer Ammoniaksensor sollte Ammoniakkonzentrationen unter diesem Limit detektieren können. <sup>160</sup> Hochsensitive Ammoniaksensoren spielen auch zur Einhaltung zukünftiger  $\text{NO}_x$ -Emissionsrichtlinien für Kraftfahrzeuge eine wichtige Rolle. Ammoniak dient im sogenannten „Urea Selective Catalytic Reduction System“ (SCR) <sup>161</sup> als Reduktionsmittel für die selektive  $\text{NO}_x$ -Reduktion und minimiert die Stickoxid-Emission. Die SCR-Systeme arbeiten mit in Wasser verdünntem Harnstoff, der in den Auspuff eingespritzt wird. Der Harnstoff zersetzt sich vor dem SCR-Umwandler in Ammoniak, das als Reduktionsmittel für die Stickoxide dient. Ammoniaksensoren werden hier benötigt, um die Menge des eingespritzten Harnstoffes zu regeln und um sicherzustellen, daß keine Ammoniakemission auftritt. Literaturbekannte Ammoniaksensoren bestehen zum Beispiel aus

funktionalen Filmen aus organischen Materialien<sup>162</sup> oder halbleitenden Metalloxiden,<sup>163</sup> und hochempfindliche Sensoren basieren auf der Surface Plasmon Resonance (SPR) Technik, die auf eine Veränderung im Brechungsindex von Oberflächen bei Ammoniakadsorption reagieren.<sup>164</sup>

Hier wurden Silberfilme zunächst elektrochemisch abgeschieden und charakterisiert, dann die auf einer Veränderung in der Ladungsträgerkonzentration bei Ammoniakzugabe basierenden Sensorfunktionen untersucht.

### Silberabscheidung auf strukturiertem n-Si[100]

Zur Charakterisierung der Silberelektrolyten sind im folgenden zunächst die Cyclovoltammogramme auf strukturierten Si/Photoresist-Proben dargestellt:



**Abb. 4.2.13:** Cyclovoltammogramm (20 mV/s) für vier Bauteile (je 4 mm<sup>2</sup>) im Silberelektrolyten. a. 1 mM Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in wässriger Lösung, b. Zusatz von 1,2 mM Saccharin. Der Abscheidestrom aus saccharinhaltiger Lösung beträgt weniger als ein Zehntel des Stromes ohne Saccharin.

Die Silberabscheidung auf Silicium wurde sowohl ohne als auch mit Saccharin getestet. Das Cyclovoltammogramm in Abb. 4.2.13.a ohne Saccharin zeigt eine Reduktion, die bei  $-0,3\text{ V}$  (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) ansetzt und die beginnende Silberabscheidung anzeigt. Ein Oxidationspeak ist für dieses System nicht auszumachen, vielmehr erreicht der Strom oberhalb von etwa  $-0,3\text{ V}$  positive Werte und steigt monoton an (Oxidation des Siliciums und oxidative Auflösung des abgeschiedenen Silbers). Der Strom ist im Vergleich zur Abscheidung in Anwesenheit von Saccharin (4.2.13.b) um etwa eine Größenordnung größer.

Saccharin komplexiert das Silber und stabilisiert es in Lösung, wodurch die Abscheidung aus kinetischen Gründen verlangsamt wird, was in einer Verbesserung der Selektivität resultiert. Der Abscheidepeak beginnt in diesem Fall ebenfalls bei etwa  $-0,3$  V, und der Auflösungspeak ist hier deutlich sichtbar bei ca.  $0$  V. Für die elektrochemischen Abscheidungen wurde meistens in saccharinhaltiger Lösung gearbeitet (vgl. auch Kapitel 4.4), da eine höhere Selektivität erwartet wurde.

Unmittelbare Nukleation und Wachstum von Silber wurden mit einem der Abb. 4.2.2.b vergleichbaren Pulsschema erreicht. Vor der Abscheidung jedoch wurde die Probe  $5$  s lang einem oxidativen Ausgangspotential von  $1,1$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) ausgesetzt, um die Oberfläche zu reinigen und elektrochemisch zu aktivieren. Von dem Ausgangspotential  $E_{\text{OX}} = 1,1$  V wurde zunächst ein  $100$  ms langer Nukleationspuls von  $E_{\text{NUCL}} = -1,0$  V angelegt, um Nukleationskeime zu produzieren. Auf den hierbei abgeschiedenen Silberkeimen wurde dann bei einem Potential von  $E_{\text{GROW}} = -0,4$  V für unterschiedlich lange Zeiten abgeschieden, wobei wie auch in Kapitel 4.2.1 und 4.4 bei diesem Potential keine neuen Nukleationskeime erzeugt wurden, sondern nur die bereits vorhandenen Cluster vergrößert werden.

Zwei Strom-Zeit-Übergänge für die elektrochemische Abscheidung von Silber bei  $E_{\text{GROW}} = -0,4$  V mit und ohne Saccharin sind in Abb. 4.2.14 gezeigt. In beiden Lösungen war der Abscheidestrom quasi zeitunabhängig. Der Abscheidestrom ohne Saccharin war etwa  $15$ mal höher als bei der Abscheidung mit Saccharin.

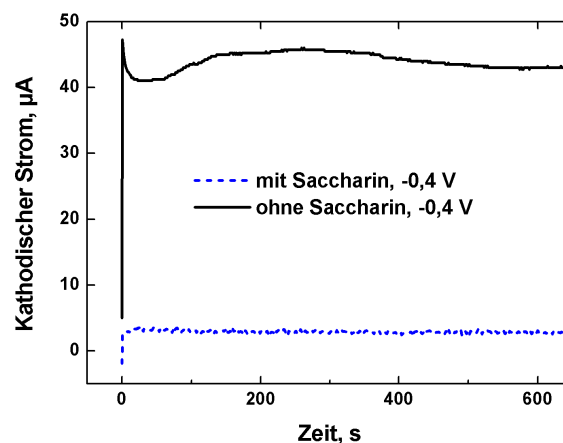
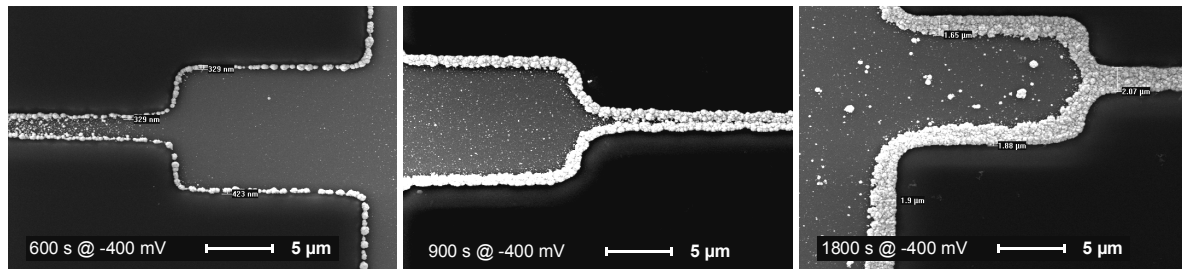


Abb. 4.2.14: Strom-Zeit-Kurve für die Silberabscheidung mit und ohne Saccharin.

### Charakterisierung der Silber-Abscheideprodukte

Elektrochemisch abgeschiedenes Silber wurde mittels REM/EDX und hinsichtlich seines elektrischen Widerstandes charakterisiert.

REM-Daten für drei Silberfilme mit unterschiedlichen Abscheidezeiten aus saccharinhaltiger wäßriger Silbersulfat-Lösung sind in Abbildung 4.2.15 dargestellt.



**Abb. 4.2.15:** REM-Aufnahmen der Silberabscheidung bei  $E_{\text{GROW}} = -0,4 \text{ V}$  mit unterschiedlichen Abscheidezeiten aus saccharinhaltiger Lösung ( $E_{\text{OX}} = 1,1 \text{ V}$ ,  $t_{\text{OX}} = 5 \text{ s}$ ,  $E_{\text{NUCL}} = -1,0 \text{ V}$ ,  $t_{\text{NUCL}} = 100 \text{ ms}$ ). Das Silber scheidet sich selektiv am Rand ab.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß bei längerer Abscheidezeit auch die Menge an abgeschiedenem Silber zunimmt, und daß sich die Abscheideprodukte bevorzugt am Rand des Mikrokanals ansammeln. Diese zweite Beobachtung ist insofern von großem Interesse, als daß eine Struktur im Mikrometermaßstab somit als Templat für die elektrochemische Abscheidung im Nanometermaßstab verwendet werden kann. Wie aus Abb. 4.2.15 und 4.2.16 deutlich wird, scheiden sich im Mikrokanal und auch an den Rändern der Elektrodenstruktur einzelne Metallstrukturen ab, die nur einen Bruchteil der eigentlich vorgegebenen Strukturgröße besitzen. Im Rahmen der weitgehenden Tendenz zur Miniaturisierung von Bauteilen und zur Herstellung von leistungsfähigen Gas-Sensoren mit einem großen Oberflächen / Volumen-Verhältnis kann diese Beobachtung von großem Interesse sein.

Bemerkenswert ist die hohe Selektivität, die bei der Abscheidung erreicht werden konnte: Während die Photoresist-Kanten der Struktur beinahe vollständig zuwuchsen, wurde in der Mitte der Siliciumflächen keine Abscheidung beobachtet. Die selektive Abscheidung an den Resist-Kanten konnte nur beobachtet werden, wenn vor der elektrochemischen Abscheidung ein Oxidationspuls angelegt wurde.

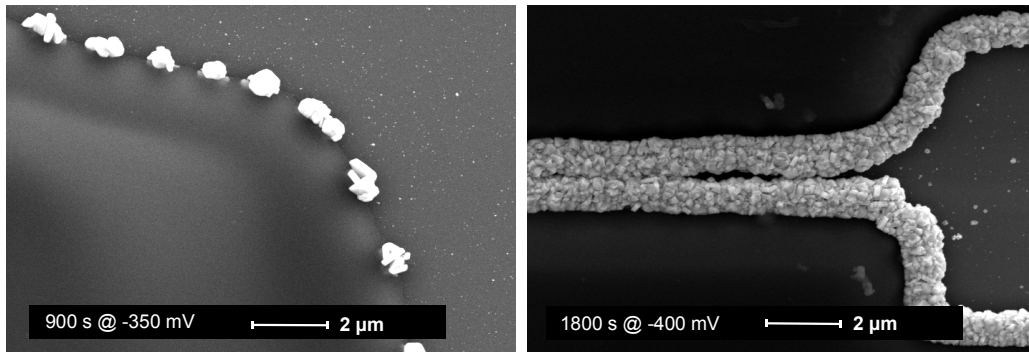


Abb. 4.2.16: REM-Aufnahmen der Silberabscheidungsprodukte (900 s @ -350 mV bzw. 1800 s @ -400 mV) in hoher Vergrößerung.  $E_{\text{OX}} = 1,1 \text{ V}$ ,  $t_{\text{OX}} = 5 \text{ s}$ ,  $E_{\text{NUCL}} = -1,0 \text{ V}$ ,  $t_{\text{NUCL}} = 100 \text{ ms}$ .

Der Mechanismus der bevorzugten Abscheidung an den Kanten wird folgendermaßen erklärt: Die elektrochemische Oxidation der Siliciumoberfläche bewirkt eine Passivierung des Siliciums; an den Kanten des Photoresists jedoch ist die Oxidschichtdicke geringer. Somit ist die Abscheidung an den Photoresist-Kanten energetisch bevorzugt, da die Oxidschicht hier am dünnsten ist und die elektrischen Felder am stärksten sind. Ein zusätzlicher die Abscheidung an den Kanten begünstigender Faktor ist, daß dort die meisten chemischen Funktionalitäten vorhanden sind. Dies wird z. B. auch bei der bevorzugten Abscheidung von Metallen an oxidierten Stufenkanten auf HOPG<sup>103</sup> beobachtet (s. auch Kapitel 4.4). Der Photoresist besteht größtenteils aus 1-Methoxy-2-propanolacetat,<sup>165</sup> besitzt also eine große Anzahl an sauerstoffenthaltenden Funktionalitäten, die Metallatome koordinieren können. Für diese Erklärung spricht die linke Aufnahme in Abb. 4.2.16, die zeigt, daß einzelne Cluster eindeutig nur an der Resist-Kante wachsen. Durch das angelegte 3-Puls-Programm, das eine unmittelbare Nukleation und Wachstum verursachte, wurden nach dem Nukleationspuls keine neuen Keime mehr gebildet, und nur die an den Kanten abgeschiedenen Keime wuchsen während des Abscheidepulses weiter. Somit wuchsen mit ausreichend langer Abscheidezeit die Cluster an den Resist-Kanten zusammen. Die Anwesenheit von Saccharin vergrößert die Selektivität für die Abscheidung durch Stabilisierung des Silbers in der Lösung.

Ein EDX-Spektrum (10,0 kV) (Abbildung 4.2.17) eines komplett mit Silber bedeckten Mikrokanals zeigt wie erwartet nur den Silberpeak und den Siliciumpeak des umgebenden Substrates:

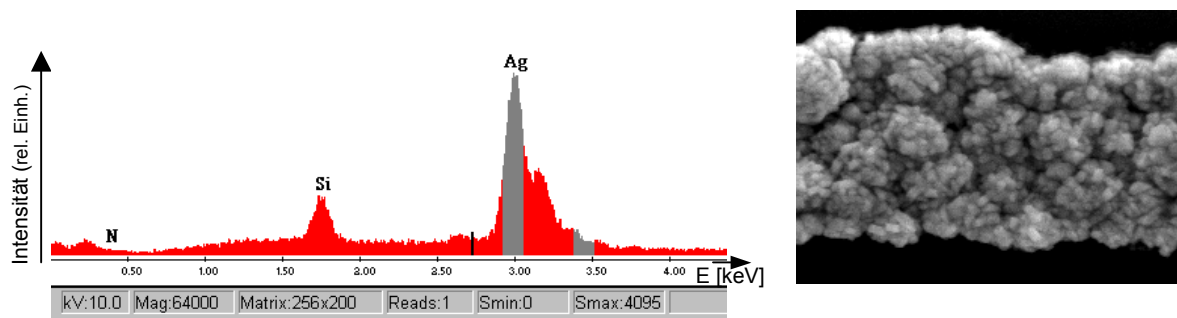


Abb. 4.2.17: EDX-Spektrum (10,0 kV) eines fast vollständig mit Silber bedeckten Si-Mikrokanals.

### Charakterisierung der Silber/Silicium Mikrokanäle

Die silberbedeckten Silicium-Mikrokanäle veränderten ihren relativen Widerstand  $R/R_0$  beim Wechsel zwischen Laborluft- und Ammoniakatmosphäre.  $R/R_0$  nahm in Ammoniakatmosphäre zu.

Abb. 4.2.18 zeigt die Antwort eines typischen auf Silber basierenden Ammoniak-Sensors.

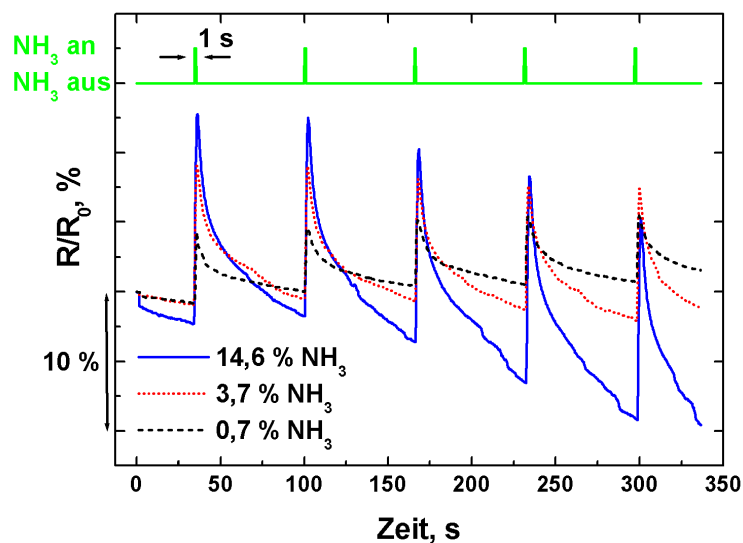


Abb. 4.2.18: Relative Widerstandsänderung  $R/R_0$  gegen Zeit für einen Ammoniak-Sensor bei drei unterschiedlichen  $NH_3$ -Konzentrationen. Die Silber-Abscheidebedingungen und  $R_0$  des Sensors waren  $E_{dep} = -0,4$  V,  $t_{dep} = 900$  s,  $R_0 = 240$  k $\Omega$ . Der Ammoniakpuls dauerte 1 s, und die Erholzeit in Stickstoff betrug 60 s.

Die Antwort betrug  $R/R_0 = +15$  % in 14,6 %  $NH_3$ , und  $R/R_0 = +8$  % in 0,7 %  $NH_3$ . Dieser Sensor sprach sehr schnell ( $< 100$  ms) auf eine Erhöhung, jedoch langsamer auf eine Abnahme in der  $NH_3$ -Konzentration an. Die Baseline war bei



hohen Ammoniakkonzentrationen nicht mehr konstant, was möglicherweise auf eine nicht vollständig vor Feuchtigkeit versiegelte Zelle zurückzuführen war.

#### *Mechanismus der Ag/Si-Mikrokanal-Ammoniaksensoren*

Die getesteten und in Abbildung 4.2.18 dargestellten Silberfilme erreichten bei einer Ammoniakkonzentration von etwa 15 % ihren Sättigungswert und verzeichneten eine maximale Widerstandsänderung von  $R/R_0 = 16 \%$ . Die Widerstandsänderung korrelierte hierbei mit der Ammoniakkonzentration im gesamten Meßbereich von 0,37 % bis 14,6 %. Das Detektionslimit der Sensoren lag unter 0,37 % ( $R/R_0 > 5 \%$ ) und konnte aus experimentellen Gründen (Limits der Mass Flow Regler) nicht genauer bestimmt werden.

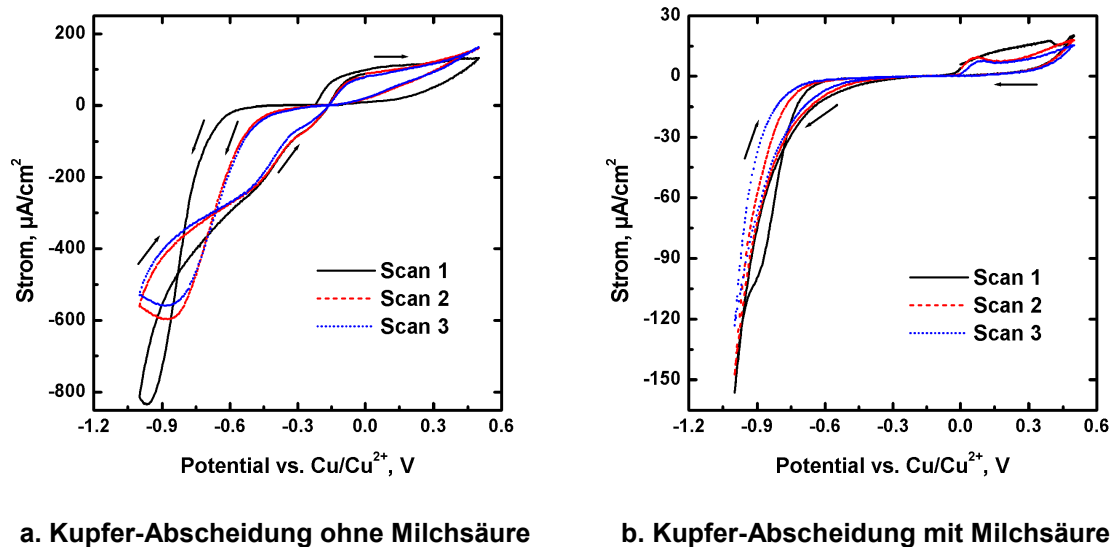
Der Mechanismus der Widerstandsänderung kann mit den oben ausgeführten Erläuterungen erklärt werden: Die Adsorption von Ammoniak auf der (wahrscheinlich teilweise oxidierten) Silberoberfläche bewirkt einen Anstieg des Widerstandes durch eine erhöhte Streuung der Leitungselektronen. Das Ausmaß dieses Effektes stimmt mit dem in<sup>155</sup> theoretisch für kontinuierliche Filme vorhergesagten überein. Außerdem sind die Silberfilme relativ rau und haben viele Korngrenzen, wie aus den REM-Aufnahmen der Abbildungen 4.2.16 und 4.2.17 ersichtlich wird. Diese Korngrenzen können zusätzlich einen Anstieg des Widerstandes bei Gasadsorption bewirken (s. oben). Da jedoch die untersuchten Silberfilme dicker (ca. 1  $\mu\text{m}$ ) als die in der Literatur beschriebenen waren, ist möglicherweise die Streuung der Leitungselektronen an der Oberfläche des Drahtes weniger vorherrschend als bisher ausgeführt (zum Vergleich: die mittlere freie Weglänge eines Elektrons beträgt etwa 50 nm, und die Streueffekte sind umso bedeutender, je näher die Schichtdicke des Films in diese Größenordnung gelangt). Eine vollständige Klärung der Widerstandsänderung erfordert eine eingehendere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Widerstandsänderung, der Korrelation zwischen Filmdicke und Widerstandsänderung, des Verhaltens anderer Metalle und möglicherweise auch des Einflusses von Ammoniak auf die elektronischen Eigenschaften der Silber/Silicium-Grenzfläche.

### 4.2.3 Kupferabscheidung

Die Kupferabscheidung wurde auf mit Photoresist strukturierten Siliciumproben ausgeführt. Vor jeder Abscheidung wurde das native Siliciumoxid mit HF geätzt. Nach der Abscheidung können die abgeschiedenen Kupferdrähte mit Leitsilber kontaktiert und der Widerstand der Drähte gemessen werden; die Abscheideprodukte zeigen eine irreversible Veränderung des Widerstandes bei Zugabe von Ammoniak.

#### *Kupferabscheidung auf strukturiertem n-Si[100]*

Typische Cyclovoltammogramme für die Kupferabscheidung auf mit Photoresist strukturiertem n-Si[100] ohne (a) und mit Milchsäure (b) sind in Abbildung 4.2.19 gezeigt.



**Abb. 4.2.19:** Cyclovoltammogramm (20 mV/s) für vier Bauteile im Kupferelektrolyten. a. 1 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in wässriger Lösung, b. Zusatz von 10 mM Milchsäure. Der Strom in lactathaltiger Lösung ist wesentlich geringer, und die Wasserstoffentwicklung setzt früher ein.

Das Cyclovoltammogramm in Abb. 4.2.19.a ohne Milchsäure zeigt eine Reduktion, die bei  $-0,3\text{ V}$  (vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ) einsetzt und die beginnende Kupferabscheidung anzeigt. Der Abscheidepeak erreicht sein Maximum bei etwa  $-0,9\text{ V}$ . Für den ersten Scan ist deutlich eine Überspannung von ca. 200 mV im Vergleich zum zweiten und dritten Scan zu erkennen. Der Strom in Anwesenheit von Lactat (b) ist um fast eine Größenordnung geringer. Lactat komplexiert das

Kupfer und stabilisiert es in Lösung, wodurch die Abscheidung verlangsamt wird. Weiterhin ist in Abb. 4.2.19.b kein scharfer Abscheidepeak zu erkennen; die Reduktion setzt vielmehr in allen drei Scans bei etwa  $-0,45$  V ein und setzt sich monoton fort. Eine Überspannung ist nicht zu erkennen. Die Kupferauflösung geschieht bei etwa  $+50$  mV und zeigt sich durch einen deutlichen Peak.

Die Abscheidung von Kupfer auf den Silicium-Strukturen wurde mit einem 10 ms langen Nukleationspuls bei  $E_{\text{NUCL}} = -1$  V und einem Wachstumspuls  $E_{\text{GROW}} = -400$  mV ausgeführt. Im Falle der lactathaltigen Lösung wurde bei  $E_{\text{GROW}} = -700$  mV abgeschieden.

#### Charakterisierung der Kupfer-Abscheideprodukte

## 4.2

In Abbildung 4.2.20 sind REM-Aufnahmen der Kupferabscheidung auf Silicium ohne und mit Lactat gezeigt.

In den Experimenten wurde bei unterschiedlichen Potentialen jeweils 900 s lang abgeschieden. Man erkennt deutlich einen Unterschied in der Morphologie des abgeschiedenen Kupfers: Die Abscheidung ohne Lactat führt zu einer kristallinen, homogenen Abscheidung, während die Abscheidung aus lactathaltiger Lösung eher blättrige Kristalle erzeugt, die nicht homogen in ihrer Größenverteilung sind.

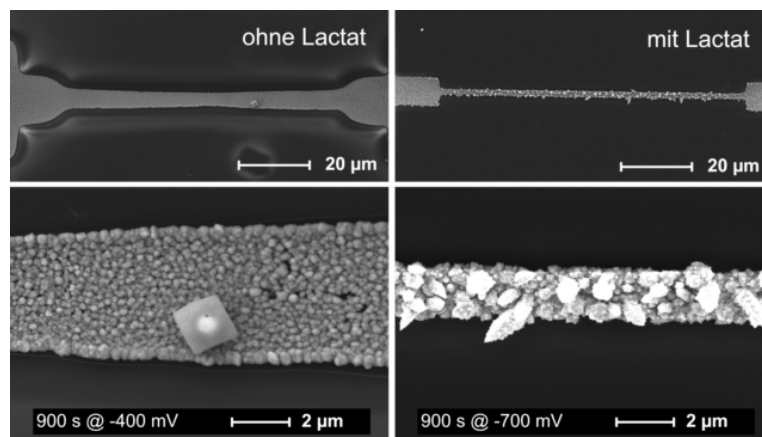
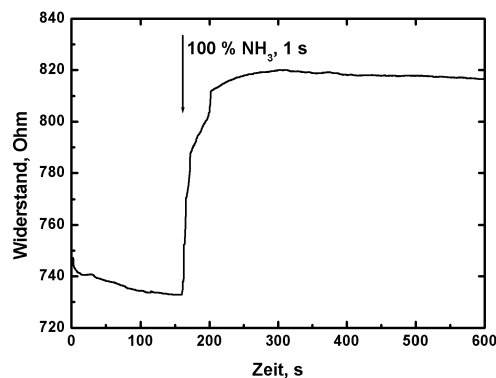


Abb. 4.2.20: REM-Aufnahmen der Kupferabscheidung für  $t_{\text{DEP}} = 900$  s bei  $E_{\text{GROW}} = -0,4$  V ( $Q_{\text{DEP}} = 15,87$  mC) und  $-0,7$  V ( $Q_{\text{DEP}} = 10,56$  mC) mit und ohne Lactat ( $E_{\text{NUCL}} = -1,0$  V,  $t_{\text{NUCL}} = 10$  ms). Die Abscheideprodukte mit Lactat haben eine blättrige Morphologie, während die Abscheidung ohne Lactat zu glatten Filmen führt. Bei der Abscheidung ohne Lactat war die lithographisch definierte Strukturgröße auf dem Silicium nicht exakt.

Eine Bevorzugung für die Abscheidung an Resist-Kanten kann im Falle der Kupferabscheidung nicht beobachtet werden, und der Einfluß des Lactats spiegelt sich nur in der Morphologie des Kupfers, nicht jedoch in einer erhöhten Selektivität für eine Abscheidung an den Kanten wider. Die abgeschiedenen Ladungen sind in der Größenordnung vergleichbar (15,87 mC ohne und 10,56 mC mit Lactat), und die konstanten Abscheideströme liegen im Bereich von  $\sim 20 \mu\text{A}$  ( $E_{\text{DEP}} = -400 \text{ mV}$ ) ohne und  $\sim 12 \mu\text{A}$  ( $E_{\text{DEP}} = -700 \text{ mV}$ ) mit Lactat. Der ohne Lactat abgeschiedene Kupferdraht besitzt nach Kontaktierung mit Leitsilber einen Widerstand von  $745 \Omega$ ; längere Abscheidezeiten können zu noch leitfähigeren Drähten führen (z. B. 1200 s:  $158 \Omega$ ). Ein Test auf Ammoniak zeigte für diese Bauteile, daß Ammoniak eine irreversible Verringerung (etwa  $-10 \%$ ) der Leitfähigkeit hervorruft:



**Abb. 4.2.21: Reaktion des elektrochemisch abgeschiedenen Kupferdrahtes auf 1 s Zugabe von 100 % Ammoniak: Der Widerstand steigt irreversibel um etwa 10 %.**

Derartige Kupferdrähte können mit den oben beschriebenen Silberdrähten als Ammoniaksensoren nicht konkurrieren, da die Widerstandsänderung irreversibel ist.

#### 4.2.4 Goldabscheidung

Die Goldabscheidung auf Silicium wurde mit dem Ziel ausgeführt, kontinuierliche Goldfilme zu erhalten. Als Substrate dienten Mikroschalterstrukturen mit drei aufeinander zugerichteten Si-Elektroden, die von Siliciumdioxid umgeben waren. Die elektrochemisch abgeschiedenen Goldfilme sollten die Elektroden inert und leitfähig beschichten. Anschließend könnte an derart modifizierten Elektroden ein Schalter mit hoher Schaltfrequenz erstellt

werden, indem ein reversibles Metall (Silber, Kupfer) abwechselnd zwischen den einzeln kontaktierten Elektroden abgeschieden und wieder aufgelöst wird.

### Goldabscheidung auf strukturiertem n-Si[100]

Abbildung 4.2.22 zeigt ein Cyclovoltammogramm des Goldelektrolyten auf den Si/SiO<sub>2</sub>-Strukturen:

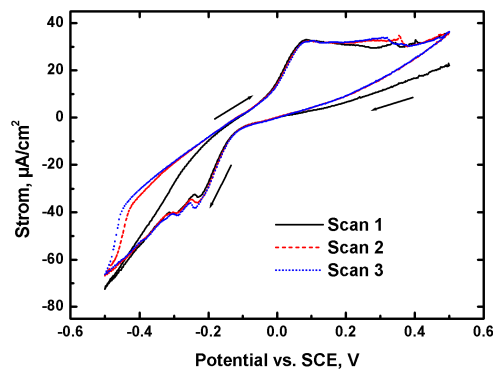


Abb. 4.2.22: Cyclovoltammogramm (20 mV/s) für vier Bauteile im Goldelektrolyten aus 2 mM AuCl<sub>3</sub> und 0,1 M NaCl in wässriger Lösung.

Bereits ab einem Potential von 200 mV vs. SCE fließen negative Ströme, das Maximum des Goldabscheidepeaks liegt jedoch erst bei -200 mV. Bei +50 mV kann ein Auflösungspeak beobachtet werden.

### Charakterisierung der Gold-Abscheideprodukte

Zwei typische REM-Aufnahmen der elektrochemisch abgeschiedenen Goldfilme sind in Abbildung 4.2.23 gezeigt:

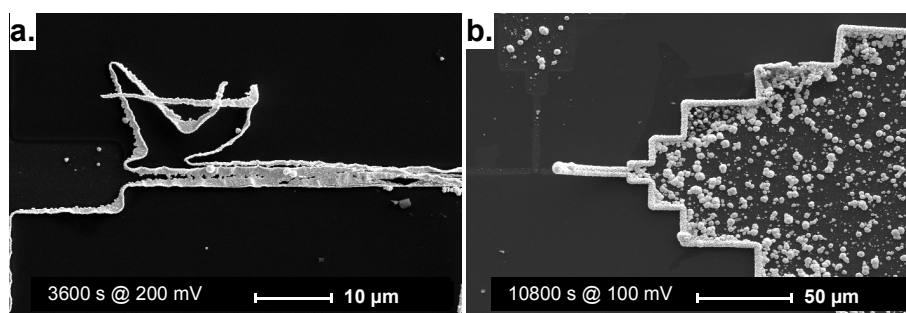


Abb. 4.2.23: REM-Aufnahmen der Goldfilme. a. Abscheidung bei 200 mV vs. SCE, b. Abscheidung bei 100 mV. Generell zeigte eine langsamere Abscheidung eine etwas bessere Haftung; jedoch lösten sich nach dem Spülen mit Millipore®-Wasser alle Filme ab.

Wie aus den Aufnahmen direkt erkennbar wird, haften die abgeschiedenen Goldfilme sehr schlecht auf dem darunterliegenden Silicium; die Haftung konnte hierbei auch nicht durch eine Variation der Abscheidebedingungen (langsamere Abscheidung zur Verringerung der Filmspannung) verbessert werden.

Aus diesem Grunde wurde für die Schalterexperimente auf den elektrochemisch abgeschiedenen Goldfilm verzichtet. Vielmehr wurden, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, aufgesputterte Goldelektroden verwendet, um daran reversibel Metall abzuscheiden und aufzulösen und somit eine schnelle Schalterfunktion zu erhalten.

Die Untersuchungen der elektrochemischen Metallabscheidung auf lithographisch strukturiertem Silicium wurden an der University of California, Irvine in der Arbeitsgruppe von Professor R. M. Penner ausgeführt und in Auszügen publiziert.<sup>102</sup>

## 4.3 Elektrochemische Kontaktierungsexperimente

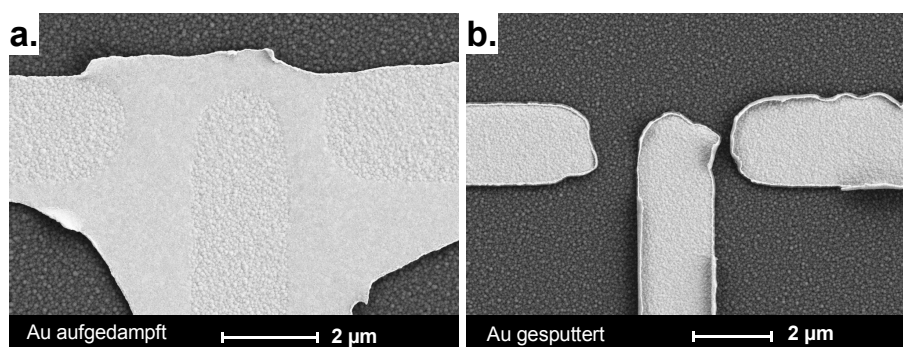
### 4.3.1 Mikroschalterexperimente

Mithilfe einer lithographisch vordefinierten Drei-Elektroden-Struktur im Mikrometermaßstab (vgl. Kapitel 3.2.1) sollte ein reversibler Schalter hergestellt werden, der durch elektrische Impulse gesteuert werden kann und im Kraftfahrzeug Verwendung finden könnte. Da nur eine geringe Menge an Material für einen Kontaktschluß zwischen den Elektroden abgeschieden werden muß, wurde angenommen, daß der Schalter eine hohe Schaltfrequenz haben wird. Die Elektroden bestehen aus Gold, das wegen seiner Stabilität in elektrochemischen Reaktionen ausgewählt wurde. Metallabscheidungen auf Gold laufen aufgrund der hohen Oberflächenenergie des Substrates nach Stranski-Krastanov oder Frank-van-der-Merwe ab (s. Kapitel 2.2 und <sup>166</sup>), was in einem Wachstum von Metallinseln / -schichten auf zuvor abgeschiedenen UPD-Monoschichten resultiert.

#### *Herstellung der Mikroschalterstrukturen*

Hierzu mußten zunächst die Silicium-Elektroden mit einem kontinuierlichen Goldfilm beschichtet werden. Da die elektrochemische Abscheidung aufgrund der schlechten Haftung der abgeschiedenen Filme nicht zufriedenstellend war, wurden die Goldfilme ganzflächig aufgedampft oder aufgesputtert und die Struktur mittels Lift-Off entwickelt (vgl. Kapitel 3.2.1).

Die Ergebnisse für aufgedampfte und aufgesputterte Goldfilme mit Titan oder Chrom als Haftvermittler sind in Abbildung 4.3.1 gezeigt:



**Abb. 4.3.1:** Elektrodenstruktur a. nach Aufdampfen mit Vorbehandlung bei 100 °C und b. nach Aufspuffern eines Goldfilms mit anschließendem Lift-Off in Aceton oder DMF. In a. wird der Unterschied in der Morphologie der Goldfilme auf dem relativ glatten Photoresist und der recht rauen PECVD-Siliciumoxid-Oberfläche sichtbar.

Der Lift-Off von aufgedampftem Gold (4.3.1.a) führte nicht zum gewünschten Erfolg. Einerseits ist für eine gute Haftung der Goldfilme eine Vorbehandlung bei erhöhten Temperaturen notwendig, um die Oberfläche wasserfrei zu erhalten und um ein Ausgasen des Photoresists im Kammervakuum zu verringern. Andererseits führt eine hohe Temperatur jedoch zum Aushärten und zu einer Strukturveränderung im Photoresist ( $T_G \sim 125 \text{ °C}$ ), sodaß ein Lift-Off später nur sehr schwierig ist. Es wurden unterschiedliche Parameterkombinationen getestet, es konnte jedoch kein akzeptabler Kompromiß zwischen Temperatur und Haftung des Filmes erreicht werden. Wie aus Abb. 4.3.1.a ersichtlich, konnte bei einer Vorbehandlungstemperatur von  $120 \text{ °C}$  die Struktur nicht mehr mittels Lift-Off aufgelöst werden. Niedrigere Temperaturen führten zu einer ungenügenden Haftung der Filme. Abb. 4.3.1.b hingegen zeigt einen aufgesputterten Goldfilm, bei dem das Lift-Off zufriedenstellend vonstatten ging. Die Vorbehandlung der Substrate für das Sputtern erfolgt durch das kurzzeitige Anlegen einer hohen Spannung (Flash), die Adsorbate von der Oberfläche entfernt; eine erhöhte Temperatur ist hierbei nicht erforderlich. In den so produzierten Elektroden sind die Ränder teilweise etwas erhöht, was jedoch die Experimente nicht störte.

Zum reversiblen Kontaktschluß zwischen den Elektroden wurden diese einzeln kontaktiert und an den Potentiostaten angeschlossen. Es konnte nun selektiv an der gewünschten Anzahl von Arbeitselektroden Metall abgeschieden oder aufgelöst werden, während die andere(n) Elektrode(n) als Gegenelektrode(n) fungierte(n) oder auf ein Nullpotential gelegt werden konnte(n). Auf diese Art und Weise konnte das elektrische Feld derart gesteuert werden, daß die elektrochemische Metallabscheidung von einer Elektrode in Richtung einer anderen vonstatten ging. Ein erfolgreicher Kontaktschluß machte sich durch einen starken Anstieg des Stroms bemerkbar, der im allgemeinen den Strombereich des Potentiostaten überschritt.

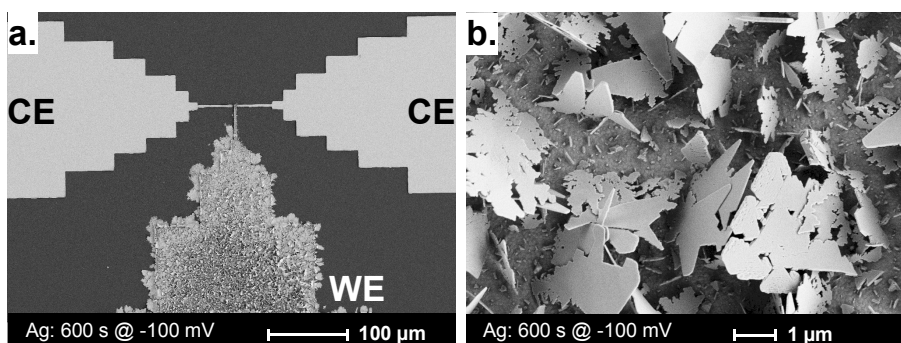


### *Elektrochemische Metallabscheidung auf der Mikroschalterstruktur*

Als Metalle für die reversible Kontaktierung der Elektroden wurden Silber, Kupfer und Palladium getestet. Zunächst wurden Cyclovoltammogramme gemessen, um die Abscheidopotentiale zu bestimmen.

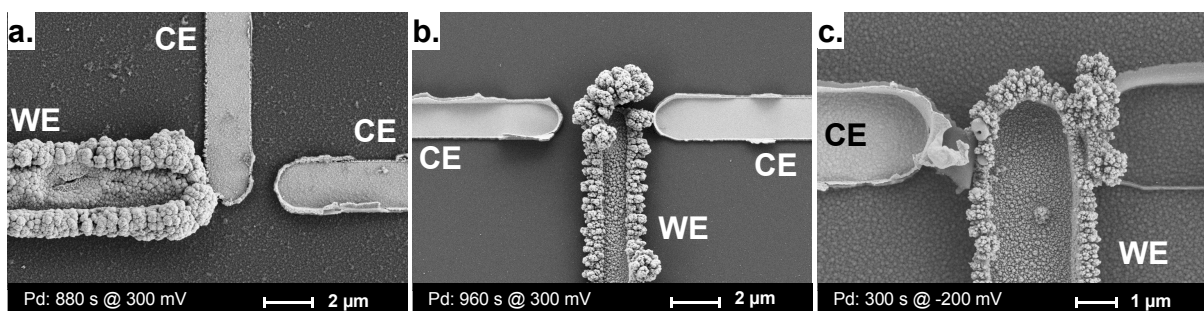
Die Ergebnisse der Abscheidung von Silber sind in Abbildung 4.3.2 dargestellt. An der Arbeitselektrode kann selektiv Silber abgeschieden werden (Abb. 4.3.2.a). Die Morphologie des abgeschiedenen Silbers ist jedoch ungeeignet für einen reversiblen Schalter: Die Abscheidprodukte sind blättrig-kristallin und bilden keinen kontinuierlichen Film aus (Abb. 4.3.2.b). Eine Variation des Elektrolyten lieferte ebenfalls keine besseren Ergebnisse. Die Morphologie des hier abgeschiedenen Silbers ist hier gänzlich verschieden von der in Kapitel 4.2 und 4.4 beschriebenen.

4.3



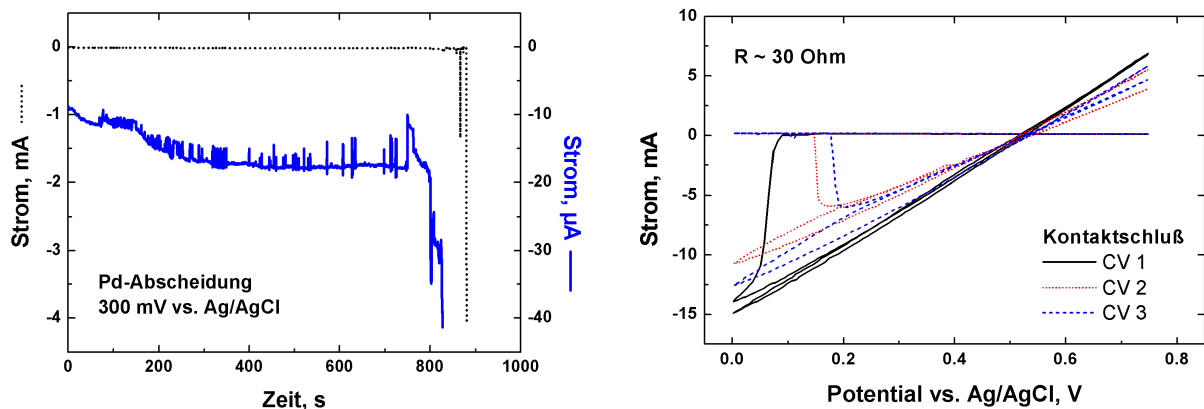
**Abb. 4.3.2:** Silberabscheidung bei  $E_{\text{DEP}} = -100 \text{ mV}$  vs. Ag-Draht. CE: Gegenelektrode, WE: Arbeitselektrode. Elektrolyt:  $1 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$  in Wasser.

Die Abscheidung von Palladium hingegen führt zu den in Abbildung 4.3.3 gezeigten Filmen an der Arbeitselektrode:



**Abb. 4.3.3:** Palladiumabscheidung bei a. und b.  $E_{\text{DEP}} = 300 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl und c.  $E_{\text{DEP}} = -200 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl. Elektrolyt:  $1 \text{ mM Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0,5 \text{ M HClO}_4$  in Wasser.

Das abgeschiedene Palladium bildet kontinuierliche Filme, die an den Rändern der Elektrodenstruktur verstärkt sind (Einfluß der Feldstärke). In Abb. 4.3.3.a und b wurde bei 300 mV für 880 s bzw. 960 s abgeschieden, bis ein Kontakt zur Gegenelektrode hergestellt war (vgl. auch Abbildung 4.3.4). In Abb. 4.3.3.c betrug das Abscheidepotential  $-200$  mV vs. Ag/AgCl (300 s), und auch hier kann ein Kontakt zur Gegenelektrode hergestellt werden, jedoch löst sich in diesem Falle die Gegenelektrode teilweise ab. Dies wird auf einerseits hohe positive Potentiale an der Gegenelektrode zurückgeführt, die den Haftvermittler Chrom unter dem Goldfilm auflösen, andererseits werden auch die beim Kontaktschluß auftretenden hohen Ströme für das Ablösen der Elektrode verantwortlich gemacht. Es wurden daher bevorzugt positivere Abscheidepotentiale gewählt, bei denen die Gegenelektrode stabil bleibt. In Abbildung 4.3.4 sind eine Strom-Zeit-Kurve und ein dazugehöriges Cyclovoltammogramm für einen erfolgreichen Kontaktschluß gezeigt. Das Cyclovoltammogramm wurde nach der Palladiumabscheidung an derselben Probe im gleichen Elektrolyten aufgenommen.



**Abb. 4.3.4:** Strom-Zeit- und Strom-Spannungskurve (20 mV/s) eines erfolgreichen Kontaktschlusses durch Palladiumabscheidung. Im linken Diagramm steigt der Strom nach ca. 880 s stark an (Kontaktschluß); rechts das dazugehörige CV.

Der anfängliche Abscheidestrom lag bei etwa  $10 \mu\text{A}$ . Der Strom stieg dann relativ kontinuierlich auf etwa  $20 \mu\text{A}$  (750 s), danach rapide bis auf  $4 \text{ mA}$  (Kurzschluß mit der Gegenelektrode). Weiterhin wird auch aus Abbildung 4.3.4 deutlich, daß immer wieder kleine Kontaktschlüsse auftreten und zerstört werden, was sich in Peaks in der Strom-Zeit-Kurve äußert. Das Cyclovoltammogramm zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung, der

entstandene Kontakt ist also Ohm'sch und besitzt einen Widerstand von etwa  $30 \Omega$ . Die Cyclovoltammogramme wurden jeweils bei unterbrochenem Kontakt gestartet (Nulllinie) und gingen dann bei negativen Potentialen in die Ohm'sche Gerade über, wenn der Kontakt durch Abscheidung geschlossen wurde. Wenn die Elektroden nicht polarisiert, aber mit dem Potentiostaten kontaktiert waren, löste sich der Kontakt wieder auf, da ein Ruhepotential von etwa  $550 \text{ mV}$  herrschte. Diese Ergebnisse beweisen, daß ein schneller, reversibler Kontaktschluß mit der getesteten Schaltergeometrie möglich ist.

Die Abscheidung von Kupfer führt ebenfalls zu kontinuierlichen, homogenen Filmen auf der Arbeitselektrode (Abb. 4.3.5):

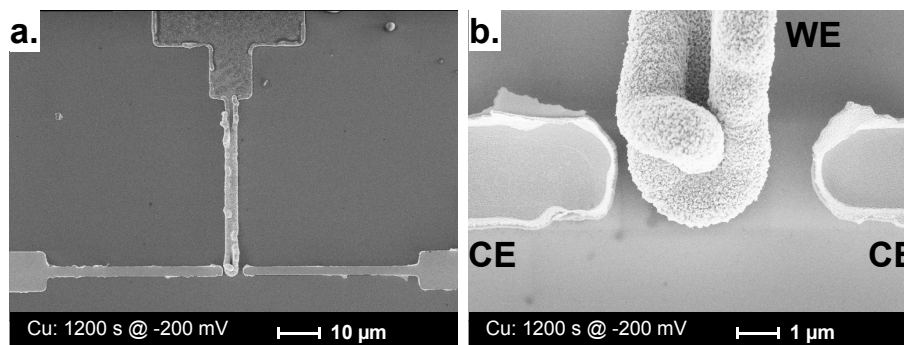


Abb. 4.3.5: Kupferabscheidung bei  $E_{\text{DEP}} = -200 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl. Elektrolyt:  $1 \text{ mM CuSO}_4$ ,  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  in Wasser.

4.3

Das abgeschiedene Kupfer ist sehr fein und homogen. Die Ränder der Elektrodenstruktur sind wiederum aufgrund der dort höheren Feldstärke verstärkt. In Abbildung 4.3.6 ist eine zum Kontaktschluß führende Strom-Zeit- und die zum Kontakt gehörige Strom-Spannungskurve gezeigt:

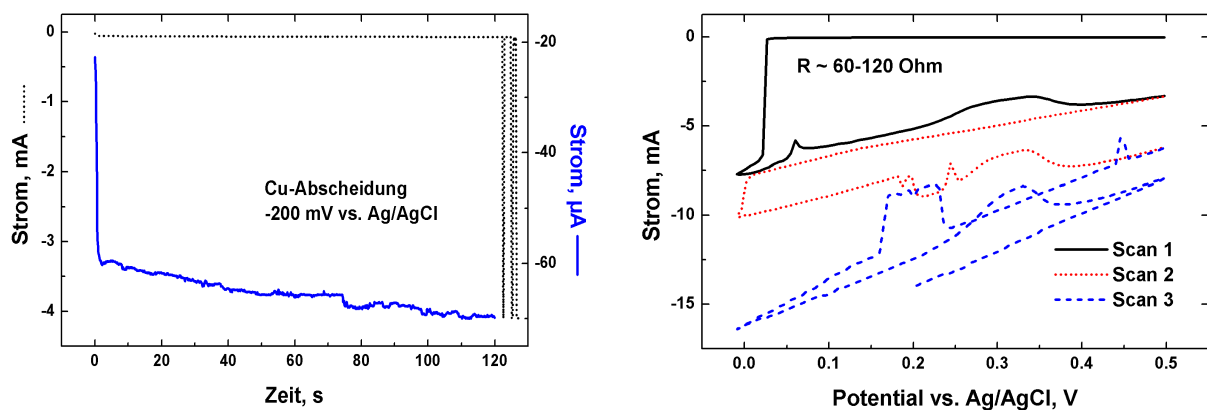


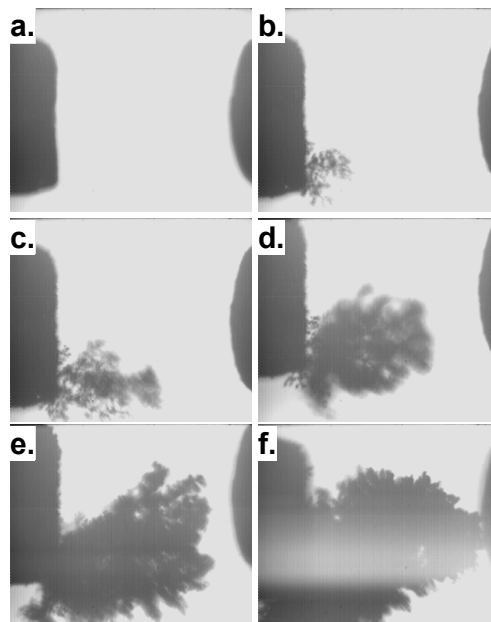
Abb. 4.3.6: Strom-Zeit- und Strom-Spannungskurve ( $20 \text{ mV/s}$ ) eines erfolgreichen Kontaktschlusses durch Kupferabscheidung.

Das Kontaktwachstum erfolgt analog zu dem des zuvor für Palladium beschriebenen. Die Strom-Spannungskurve zeigt eine ansteigende Leitfähigkeit für die drei aufeinanderfolgenden Scans, da in jedem Scan mehr Material abgeschieden wird und somit der Kontakt verbessert wird. Der zuletzt erreichte Widerstand liegt bei etwa  $60 \Omega$ .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die elektrochemische Abscheidung von Palladium und Kupfer geeignet ist, um einen reversiblen Kontaktschluß mit guter Leitfähigkeit zu erzielen. Silber stellt aufgrund der blättrigen Morphologie der Abscheideprodukte keinen geeigneten Kandidaten dar.

#### 4.3.2 Galvanisierungsexperimente

Eine andere Möglichkeit zum einfachen Erstellen eines elektrischen Kontaktes zwischen zwei Elektroden besteht in der gerichteten galvanischen Metallabscheidung<sup>167,168</sup> zwischen diesen. Zwischen zwei gegenüberliegend angeordneten Elektroden in einem Kupferelektrolyten konnte das gerichtete Wachstum eines Kupferdrahtes beobachtet werden, wenn ein elektrisches Feld (z. B. mithilfe eines Netzteils) angelegt wurde (s. Abbildung 4.3.7).



**Abb. 4.3.7:** Gerichtetes Wachstum von Kupferdrähten im elektrischen Feld. Die Feldstärke betrug  $E = 8 \text{ V/cm}$  in einem  $1 \text{ M CuSO}_4$  in Acetonitril/Toluol-Elektrolyten. Die Zeitskala von a. nach f. beträgt etwa 12 Minuten. Ähnliche Ergebnisse wurden auch aus wässriger Lösung mit Zusatz eines Stabilisators und  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  bei geringeren Feldstärken erhalten. Linke Elektrode: Kathode; rechte Elektrode: Anode.

Sobald das elektrische Feld angelegt wurde, begann die Kupferabscheidung an der Kathode in Richtung der Anode. Je weiter das Wachstum fortgeschritten war, desto größer wurde die Feldstärke zwischen dem Abscheideprodukt und der Anode, weshalb die Abscheidung immer schneller wurde, bis schließlich die Anode kontaktiert war. Im Falle einer leitfähigen Verbindung hörte das Wachstum nach dem ersten Kontakt auf, da die Potentialdifferenz nicht mehr bestand; wenn die Verbindung jedoch oxidischer Natur war, setzte sich das Wachstum so lange fort, bis die Potentiale ausgeglichen werden konnten. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, waren die hier erhaltenen Kupfer-Abscheideprodukte dendritischer Natur. Die Leitfähigkeit war nicht besonders hoch, da das Kupfer während der Abscheidung teilweise oxidiert wurde.

Eine Modifikation dieses Experimentes bestand zum Beispiel darin, eine dritte oder auch vierte Elektrode in das System einzuführen, mit der das Potential mithilfe eines Potentiostaten genauer bestimmt werden konnte. So konnten besser definierte, nicht-dendritische, leitfähigere Abscheideprodukte erhalten werden.

#### **4.3.3 Schaltungsentwurf zur reversiblen Kontaktierung durch elektrochemische Prozesse**

Da sowohl die in 4.3.1 dargestellten Mikroschalterexperimente als auch die in 4.3.2 untersuchten Galvanisierungsexperimente erfolgreich verliefen, soll auch hier ein Konzept zum Kontaktschluß in einem Schaltgehäuse im Kraftfahrzeug vorgestellt werden, das auf dem Einsatz elektrochemischer Systeme basiert.

Abbildung 4.3.8 zeigt einen möglichen Aufbau eines solchen Schaltgehäuses. Im Inneren könnte sich der Elektrolyt befinden, der z. B. aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen bestehen kann. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden kann entlang der Potentialdifferenz Metall abgeschieden und ein Kontakt ausgebildet werden. Der Strom durch den wachsenden Draht kann hierbei begrenzt werden, damit ein erfolgreicher Kontaktschluß nicht direkt wieder durch zu hohe Ströme durchbrennt. Die Elektrodengeometrie im Schaltgehäuse kann wie in Kapitel 4.3.1 oder 4.3.2 aussehen, aber auch andere Geometrien sind denkbar (Abb. 4.3.8).

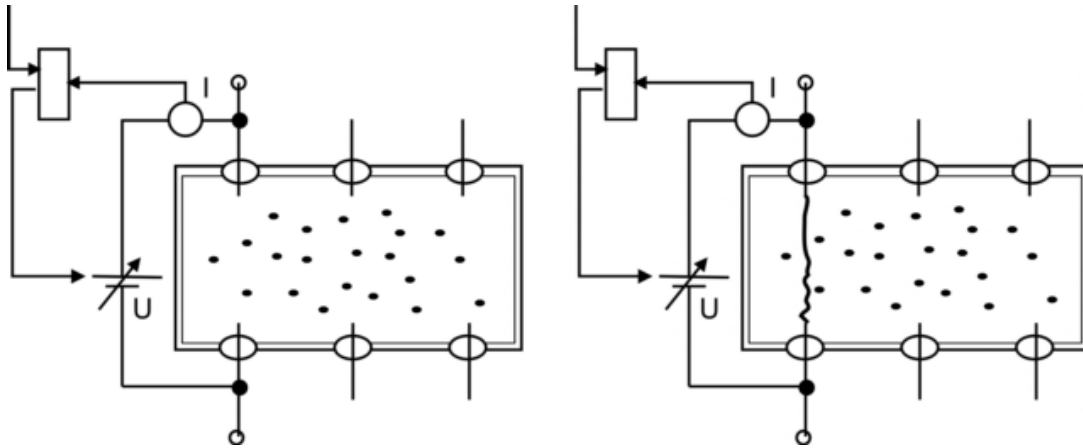


Abb. 4.3.8: Entwurf eines Schaltgehäuses für eine reversible Kontaktdarstellung durch elektrochemische Metallabscheidung. Zwischen den Elektroden kann mit einer Regeleinheit, z. B. einem Potentiostaten, ein definiertes Potential angelegt werden, wobei die Elektroden alle einzeln angesprochen werden können. Im Inneren des Schaltgehäuses befinden sich Metallionen (dargestellt durch schwarze Punkte). Zwischen den Elektroden können sich leitende Metallpfade abscheiden.<sup>169</sup>

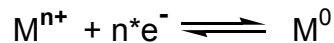
Der Einsatz elektrochemischer Prozesse in einem wie oben gestalteten Schaltgehäuse könnte von großem Interesse für die Automobilindustrie sein. Da die Elektroden einzeln ansprechbar sind, kann ein Kontakt zwischen beliebigen Elektroden durch den Aufbau einer Potentialdifferenz erstellt werden. So wird eine Selbstkonfigurierung der Elektronik, wie sie in der Einleitung besprochen wurde, denkbar: Wenn ein elektrisches Signal erfolgt, bildet sich schnell ein Kontakt zwischen den gewünschten Leitungen, der aber durch ein anderes Signal, beispielsweise eine sehr hohe Spannung, die den Draht zerstört, wieder aufgehoben wird.

## 4.4 Elektrochemische Metallabscheidung auf HOPG

Die Abscheidungen von Metallen auf natürlich vorstrukturierten Substraten wie den Stufenkanten von Graphit kann zu einer selektiven Abscheidung von leitfähigen Nanostrukturen führen, die hohe mechanische Stabilität aufweisen. Die Abscheidung von definierten Nanostrukturen ist aufgrund der ständigen Tendenz zur Miniaturisierung von Bauteilen in der Elektronik von Bedeutung.

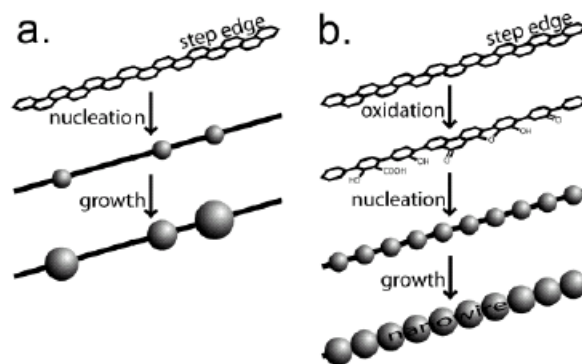
### 4.4.1 Theoretische Überlegungen und Zielsetzung

Die Basisfläche von Graphit hat eine extrem niedrige freie Oberflächenenergie von  $3,5 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ .<sup>170</sup> Aus diesem Grunde verläuft die elektrochemische Abscheidung von praktisch jedem Material auf dieser Oberfläche nach einem Volmer-Weber-Mechanismus, bei dem sich schon in den Anfangsstadien des Abscheideprozesses dreidimensionale Nanostrukturen ausbilden. Für einige Materialien wie z. B. Molybdänoxid,  $\text{MoO}_2$ ,<sup>171,177</sup> geschieht die Nukleation bevorzugt an Stufenkanten der Graphitoberfläche. Die Tendenz zur Nukleation an Defektstellen, die vielen unterschiedlichen Abscheideprozessen gemeinsam ist, wird üblicherweise durch die energetische Präferenz der Nukleationskeime für Stellen mit einer hohen Anzahl an Koordinationsstellen auf der Oberfläche erklärt.<sup>172</sup> Für die elektrochemische Abscheidung von Metall auf HOPG-Oberflächen wird die Selektivität für die Stufenkanten durch die Tatsache, daß Stufenkanten den Elektronentransfer an Metallionen in der Lösung katalysieren können, noch weiter erhöht.<sup>173</sup> Kürzlich wurde die selektive elektrochemische Abscheidung von Metalloxiden an den Stufenkanten von HOPG von Penner et al.<sup>171,174</sup> publiziert. In diesen Arbeiten wurde die Selektivität durch ein Nukleationspotential, das die Schwellenergie für die Nukleation an Stufenkanten überstieg, aber nicht negativ genug war, um eine signifikante Nukleationsdichte auf den Terrassen zu erhalten, erreicht. Wenn der Abscheideprozeß dann lang genug weitergeführt wurde, daß die an den Stufenkanten aufgereihten Partikel zusammenwachsen konnten, konnten Nanodrähte mit variierbaren Durchmessern und Längen erreicht werden. Obwohl diese elektrochemische Stufenkantendekoration für Metalloxide gut funktioniert, konnten sie nach



nicht auf die Abscheidung von Metallen übertragen werden, da die erforderliche Nukleationsdichte an den Stufenkanten ( $> 20 \mu\text{m}^{-1}$ ) nicht erreicht werden konnte, ohne gleichzeitig auch eine hohe Nukleationsdichte auf den Terrassen zu erhalten.

In dieser Arbeit sollte zum selektiven Nanodraht-Wachstum von Silber- und Kupfer-Nanodrähten eine Dreipulsmethode angewendet werden: Zunächst wurde ein 5 - 10 s langer positiver Oxidationspuls von +500 oder +800 mV angelegt, gefolgt von einem 0,01 – 5 s langen Nukleationspuls von  $-1$  V, und der eigentliche Wachstumspuls lag bei einem langsamen Abscheidepotential und dauerte zwischen einigen Sekunden und bis zu 30 Minuten. Der Oxidationspuls von ca. +800 mV verändert die Graphitoberfläche an den Stufenkanten derart, daß dort Carbonyle, Ether, Alkohole und andere sauerstoffenthaltende Funktionalitäten entstehen,<sup>103</sup> die die Affinität für Metallatome erhöhen, die Nukleationsüberspannung senken und die Nukleationsdichte an den Stufenkanten erhöhen (s. Abbildung 4.4.1):



**Abb. 4.4.1:** Effekt eines Oxidationspulses an der HOPG-Oberfläche auf die Nukleationsdichte von Metallen entlang der Stufenkante. a. Geringe Nukleationsdichte bei Abscheidung ohne Oxidationspuls, b. Hohe Nukleationsdichte an der Stufenkante nach Anlegen eines Oxidationspulses (aus<sup>103</sup>).

#### 4.4.2 Abscheidung von Silber

Cyclovoltammogramme (CVs) für unterschiedliche Silberlösungen sind in Abb. 4.4.2 gezeigt. Es wurden zwei unterschiedliche Anionen im Elektrolyten verwendet: Perchlorate und Nitrate. Das Silberperchlorat löst sich leicht in



wäßrigen und in organischen Lösungsmitteln, während das Nitrat nur in Wasser sehr gut löslich ist. Für die Perchlorate wurden sowohl eine wäßrige als auch eine organische Lösung getestet. Der Vorteil von Acetonitril liegt in der für organische Lösungsmittel hohen Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon = 38,8$  (20 °C),<sup>175</sup> die eine gute Leitfähigkeit bedingt, gleichzeitig sind die Ionen nicht so stark solvatisiert wie im wäßrigen Lösungsmittel.

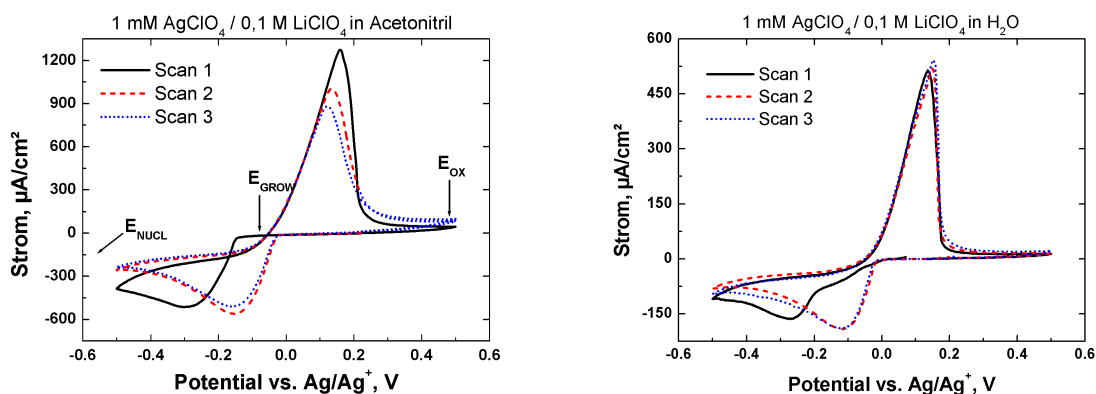
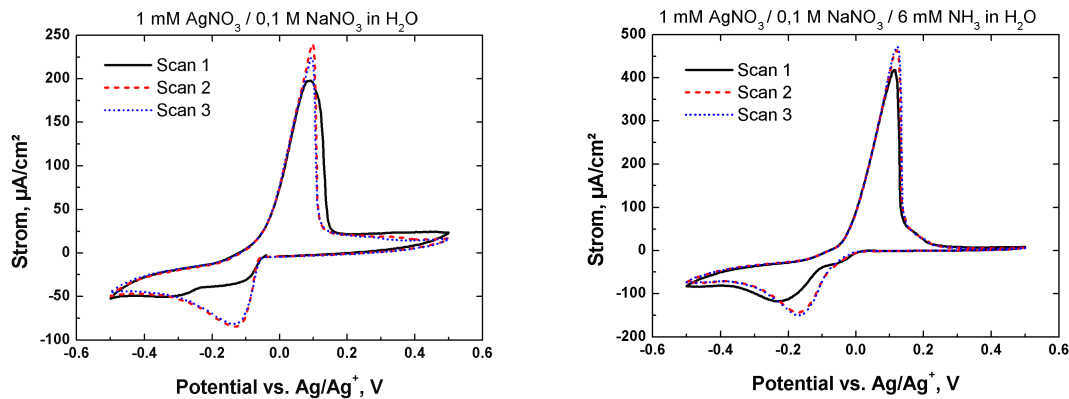


Abb. 4.4.2: Cyclovoltammogramme (Scanrate = 20 mV/s) der Silberlösung mit Lithiumperchlorat als Hilfselektrolyt. Links: CV aus organischer Lösung (Acetonitril), rechts: CV aus wäßriger Lösung. Das CV aus Acetonitril zeigt deutlich eine ausgeprägtere Überspannung zwischen dem ersten und zweiten bzw. dritten Scan, und die Ströme sind etwa doppelt so hoch wie aus wäßriger Lösung.

Typische Werte für die drei Spannungspulse sind im CV des Silberperchlorats in Acetonitril gezeigt. Der Oxidationspuls lag bei  $E_{OX} = +500$  mV, und der Nukleationspuls bei  $E_{NUCL} = -1$  V vs. Ag/AgCl; generell produziert aber jedes Nukleationspotential, das eine Überspannung von mindestens  $-500$  mV zum Metallabscheidepotential aufweist, eine ausreichend hohe Dichte von Metallkeimen an der zuvor oxidierten Stufenkante.<sup>103</sup> Die Dauer des Nukleationspulses wurde variiert und optimiert. Die Auswahl des Abscheidepotentials  $E_{GROW}$  ist kritisch und beinhaltet einen Kompromiß zwischen einem zu negativen Potential, bei dem Nukleation und Wachstum des Metalls auch auf den Terrassen stattfindet, und einem zu stark positiven Potential, bei dem stundenlange Wachstumszeiten erforderlich sind. Für die Silberperchlorat/Acetonitril-Lösung wurde das optimale Wachstumspotential zwischen  $-30$  mV und  $-100$  mV angesiedelt (s. auch Kapitel 3.3.3); aus dem CV wird auch ersichtlich, daß bei diesen Potentialen eine große Überspannung zwischen dem ersten Scan (Abscheidung von Metall auf HOPG) und dem zweiten

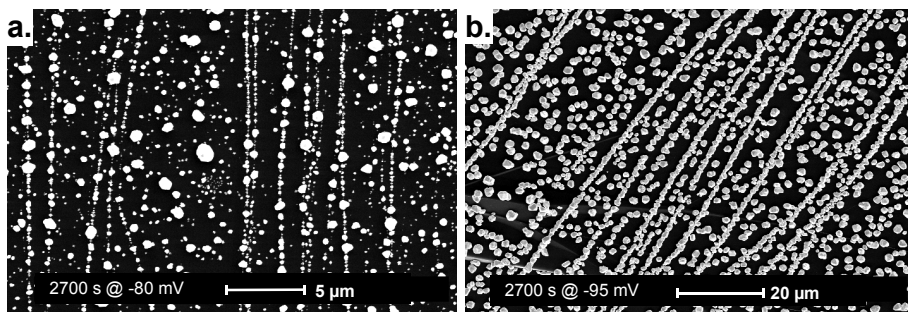
und dritten Scan (Abscheidung von Metall auf Metall) vorliegt. Für die wässrige Silberperchlorat-Lösung findet sich in diesem Bereich ebenfalls eine Überspannung zwischen erstem und zweitem Scan, hier ist sie jedoch nicht so ausgeprägt wie in der Acetonitril-Lösung. Auch im zweiten getesteten wässrigen System, dem Silbernitrat-System mit und ohne Ammoniak (Abb. 4.4.3), kann die im Perchlorat-System beobachtete Überspannung nicht erreicht werden:



**Abb. 4.4.3:** Cyclovoltammogramme (20 mV/s) der Silberlösung mit Natriumnitrat als Hilfselektrolyt. Links: CV aus wässriger Lösung, rechts: CV aus wässriger, ammoniakhaltiger Lösung. Mit Ammoniak fließt etwa doppelt soviel Strom (Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung); die Überspannung zwischen erstem und zweitem Scan wird jedoch nur wenig erhöht.

Da die Überspannung zwischen dem ersten und zweiten Scan jedoch direkt als ein Maß für die Selektivität der Abscheidung angesehen werden kann, werden für den perchlorathaltigen Elektrolyten in Acetonitril die besten Ergebnisse erwartet.

In Abb. 4.4.4 sind Elektronenmikroskopaufnahmen für die Abscheidung von Silber-Nanodrähten aus (a) nitrathaltiger wässriger und (b) perchlorathaltiger acetonitrilischer Lösung gezeigt.

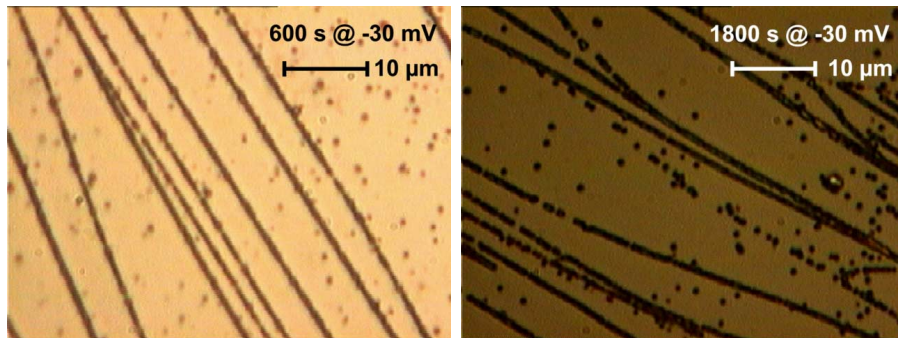


**Abb. 4.4.4:** REM-Aufnahmen der Silberabscheidungsprodukte auf HOPG. a. Abscheidung aus nitrathaltiger wässriger Lösung bei  $E_{\text{GROW}} = -80 \text{ mV}$ ,  $t_{\text{GROW}} = 2700 \text{ s}$ ,  $E_{\text{NUCL}} = -1 \text{ V}$ ,  $t_{\text{NUCL}} = 1 \text{ s}$ ; b. Abscheidung aus perchlorathaltiger acetonitrilischer Lösung bei  $E_{\text{GROW}} = -95 \text{ mV}$ ,  $t_{\text{GROW}} = 2700 \text{ s}$ ,  $E_{\text{NUCL}} = -800 \text{ mV}$ ,  $t_{\text{NUCL}} = 10 \text{ ms}$ .

Im Falle der nitrathaltigen Lösung beobachtet man bei einer Abscheidung bei  $-80$  mV eine Aneinanderreihung von kleinen Clustern an den Stufenkanten, jedoch ist keine homogene Größenverteilung der Abscheideprodukte zu verzeichnen. Auch sind die Drähte nicht kontinuierlich. Aus dem CV wird die Schwierigkeit, eine selektive Abscheidung zu erhalten, ersichtlich, da der Unterschied zwischen erstem und zweitem Scan hauptsächlich in der Menge des abgeschiedenen Metalls (= Höhe des Kathodenstroms), jedoch nicht im Potential liegt. Aus kinetischen Gründen ist somit die Abscheidung von Metall auf Metall stark bevorzugt, und es kommt zum Auftreten großer Cluster anstelle einer homogenen Größenverteilung. Der Versuch, die Abscheidung durch Zugabe von Ammoniak zu verlangsamen, gelang nicht.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  ist ein stabiler Komplex (Dissoziationskonstante  $K_{\text{DISS}} = 5,9 \cdot 10^{-8}$ ),<sup>176</sup> der das Silber in der Lösung stabilisieren und dadurch die Abscheidung aus kinetischen Gründen selektiver machen sollte. Wie jedoch aus den CVs in Abb. 4.4.3 ersichtlich, kann nach Ammoniakzugabe keine nennenswerte Überspannung für die Abscheidung beobachtet werden, und im Gegenteil steigt der Strom durch die nun höhere Leitfähigkeit des Elektrolyten stark an (Faktor zwei im Vergleich zum ammoniakfreien Elektrolyten). Auch im Elektronenmikroskop wird keine bessere Homogenität oder Selektivität der Abscheideprodukte beobachtet.

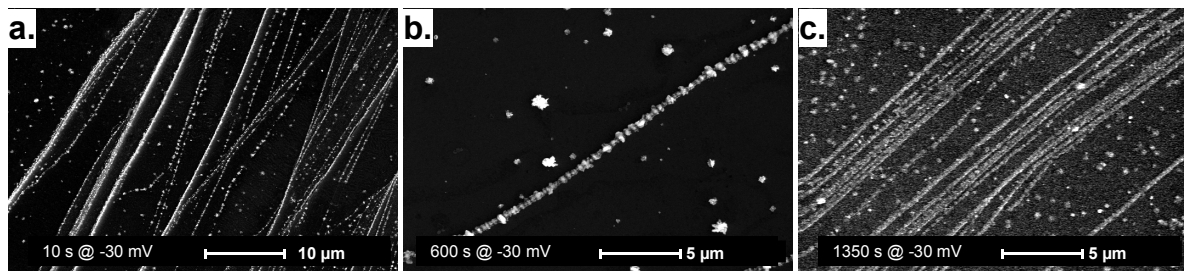
Die Abscheidung aus perchlorathaltiger Lösung (Abb. 4.4.4.b) jedoch zeigt eine gute Homogenität in der Größenverteilung der Silbercluster, und das Auftreten von fast kontinuierlichen Drähten an den Stufenkanten kann beobachtet werden. Die Abscheideprodukte sehen wohldefinierter und homogener aus als die aus wässriger nitrathaltiger Lösung abgeschiedenen. Eine Auffälligkeit ist die große Clustergröße im Mikrometerbereich. Bei kürzeren Abscheidezeiten von nur ca. 900 s konnten keine kontinuierlichen Drähte erhalten werden, und somit konnte der Drahtdurchmesser der Silberabscheideprodukte nicht in den Nanometerbereich ausgedehnt werden, wenn bei einem Abscheidepotential von  $-95$  mV gearbeitet wurde. Aus diesem Grunde wurde aus der gleichen Lösung bei einem positiveren Potential abgeschieden, das eine langsamere Abscheidung und somit kleinere Cluster zur Folge haben sollte. Der Nukleationspuls wurde hierbei auf 5 s ausgedehnt, um die nötige Anzahl von Nukleationskeimen zu erzeugen. In

Abbildung 4.4.5 sind optische Mikroskopaufnahmen von Silber-Nanodrähten, die bei  $-30$  mV abgeschieden wurden, gezeigt.



**Abb. 4.4.5:** Optische Mikroskop-Aufnahmen der Silberabscheidungsprodukte auf HOPG aus perchlorathaltiger acetonitrilischer Lösung bei  $E_{\text{GROW}} = -30$  mV,  $E_{\text{NUCL}} = -1$  V,  $t_{\text{NUCL}} = 5$  s.

Aus den Bildern wird ersichtlich, daß auch bei diesem positiveren Potential Drähte an den Stufenkanten abgeschieden werden können, und es wird eine bessere Selektivität als bei  $E_{\text{GROW}} = -95$  mV erreicht. Die genaue Morphologie der Drähte kann jedoch mit den Vergrößerungen eines optischen Mikroskops nicht ermittelt werden. Die Elektronenmikroskop-Aufnahmen für Abscheidungen bei  $-30$  mV sind in Abb. 4.4.6 zu sehen:



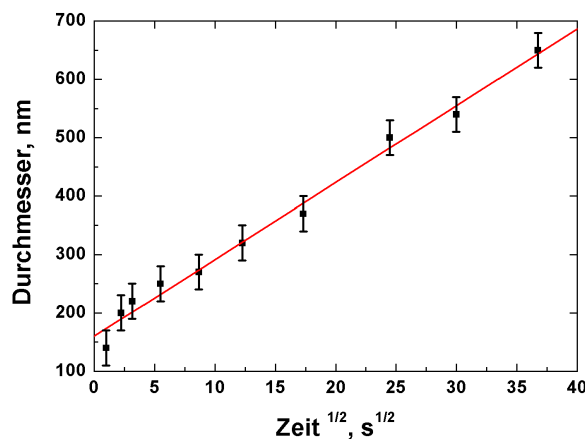
**Abb. 4.4.6:** REM-Aufnahmen der Silberabscheidungsprodukte auf HOPG aus perchlorathaltiger acetonitrilischer Lösung bei  $E_{\text{GROW}} = -30$  mV,  $E_{\text{NUCL}} = -1$  V,  $t_{\text{NUCL}} = 5$  s. a. Abscheidungsdauer  $t_{\text{DEP}} = 10$  s; b.  $t_{\text{DEP}} = 600$  s, c.  $t_{\text{DEP}} = 1350$  s.

Es konnte ein selektives Wachstum an den Stufenkanten erreicht werden. Die Abscheidungsprodukte sind relativ rau, was in dem Drei-Puls-Programm für die Abscheidung begründet ist: Während des Nukleationspulses werden Nukleationskeime an den Stufenkanten gebildet, die während des Wachstumspulses vergrößert werden. Es können jedoch keine weiteren Keime gebildet werden, da das Wachstumspotential dazu nicht negativ genug ist. Aus

diesem Grunde zeigen die Elektronenmikroskopaufnahmen Nanodrähte, die aus einzelnen Clustern bestehen. Es wurden Abscheidungen mit Abscheidezeiten von 10 s bis 1350 s bei  $-30$  mV ausgeführt und die entstehenden Drahtdurchmesser miteinander verglichen. Theoretisch sollte der Radius  $r$  der Drähte bei einer Wachstumszeit  $t_{\text{dep}}$  bei konstantem Abscheidestrom  $i_{\text{dep}}$  nach

$$r(t) = \sqrt{\frac{2i_{\text{dep}} t_{\text{dep}} V_m}{\pi n F l}}$$

zunehmen.<sup>103</sup> Hierin ist  $V_m$  das molare Volumen des abgeschiedenen Metalls,  $l$  die Gesamtlänge des Nanodrahtes auf der Graphitoberfläche und  $F$  die Faraday-Konstante. In der Abbildung 4.4.7 ist der Radius der Nanodrähte (aus REM-Aufnahmen) gegen die Wurzel aus der Abscheidezeit aufgetragen:



**Abb. 4.4.7:** Durchmesser der Silber-Nanodrähte gegen  $\text{Zeit}^{1/2}$ . Es wurde ein Fehler von  $\pm 30$  nm angenommen (REM). Die Datenpunkte wurden linear angepaßt. Die Dauer des Nukleationspulses  $t_{\text{NUCL}} = 5$  s wird nicht zur Abscheidezeit hinzugerechnet, weshalb der y-Achsenabschnitt nicht bei 0 liegt.

Aus den diskutierten und aufgeführten Ergebnissen wird deutlich, daß eine Silber-Nanodraht-Abscheidung aus einem acetonitrilischen Elektrolyten mit Silberperchlorat erhalten werden konnte, wenn ein geeignetes Nukleations- und Abscheidepulsprogramm angelegt wurde. Die Abscheidung geschieht systematisch und reproduzierbar, und der Drahtdurchmesser steigt linear mit der Wurzel aus der Abscheidedauer.

#### 4.4.3 Abscheidung von Kupfer

Ein Cyclovoltammogramm der verwendeten Kupferlösung ist in Abb. 4.4.8 dargestellt. Als Elektrolyt diente eine wässrige Lösung von Kupfersulfat mit Natriumsulfat als Hilfselektrolyt.

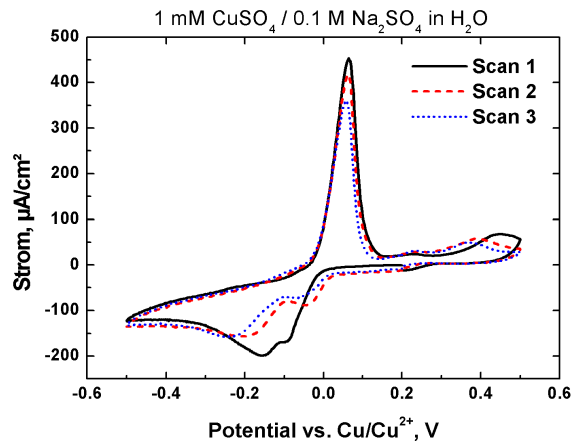


Abb. 4.4.8: Cyclovoltammogramm (20 mV/s) der Kupferlösung mit einer HOPG-Arbeits Elektrode und einer Platin-Gegenelektrode. Scanrate: 20 mV/s.

Wie aus dem CV ersichtlich wird, beginnt die Kupferabscheidung bei etwa 0 V vs. Cu-Draht und besteht aus zwei unterscheidbaren Abscheidepeaks. Man erkennt eine geringe Überspannung zwischen dem ersten und den nachfolgenden Scans. Der Strom in den nachfolgenden Scans ist etwas niedriger als im ersten, was auf eine teilweise Oxidation des Kupfers bei den positiven Potentialen im CV zurückgeführt wird, die eine weitere Abscheidung hemmen kann. Ein Pulsprogramm mit einem Abscheidepotential von  $-5$  mV und einem 10 ms langen Nukleationspuls bei  $-1$  V wurde für die selektiven Abscheidungen gewählt.

In Abbildung 4.4.9 sind REM-Aufnahmen der Kupfer-Abscheideprodukte auf HOPG gezeigt.

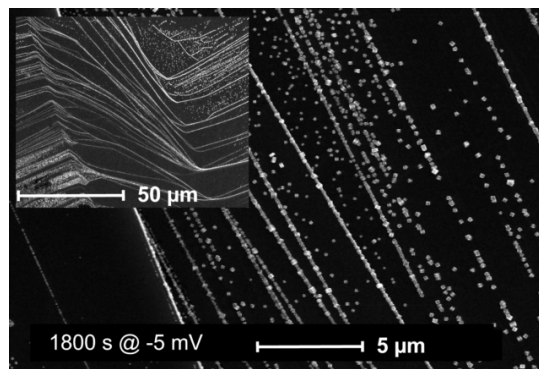
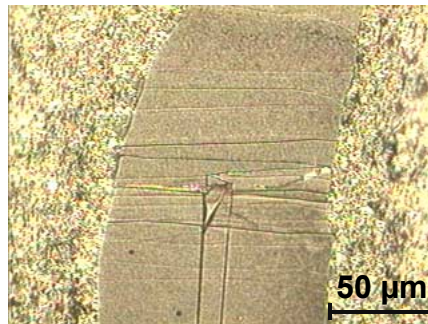


Abb. 4.4.9: REM-Aufnahmen der Kupfer-Nanodraht-Abscheidung auf HOPG.  $E_{\text{GROW}} = -5$  mV,  $E_{\text{NUCL}} = -1$  V,  $t_{\text{NUCL}} = 10$  ms.



Die Kupfercluster lagern sich selektiv an den Stufenkanten des HOPG an und formen größtenteils kontinuierliche Kupferdrähte. Die Abscheidebedingungen waren bereits im Vorfeld optimiert worden.<sup>103</sup>

Die so hergestellten Kupferdrähte konnten mittels Lift-Off-Technik auf einen nicht leitfähigen Träger überführt werden (s. Kapitel 3.3.3) und von beiden Seiten kontaktiert werden. Ein so hergestelltes elektrisches Bauteil ist in Abbildung 4.4.10 gezeigt:



**Abb. 4.4.10: Optische Mikroskop-Aufnahme eines Kupfer-Nanobauteils. Links und rechts ist die leitfähige Silberfarbe zu sehen, mit der die vom HOPG abgelösten Kupfer-Nanodrähte an beiden Seiten kontaktiert sind. An derartigen Bauteilen konnten elektrische Tests im Nanometermaßstab ausgeführt werden.**

Da die Herstellung dieser Bauteile nicht besonders reproduzierbar und es zudem schwierig ist, eine definierte Anzahl von Nanodrähten zu kontaktieren, wurden weitergehende Tests eher an wie in 3.2.1.1 und 4.2.1 hergestellten Bauteilen ausgeführt. Der Vorteil der dort beschriebenen Bauteile liegt in der einfachen Herstellung (Verzicht auf ein riskantes Lift-Off der Nanodrähte durch Abscheidung auf einem isolierenden/schlecht leitfähigen Träger, auf dem die Tests direkt ausgeführt werden können) und der hohen Reproduzierbarkeit des Durchmessers der Nanodrähte (durch Mikrofabrikation und optische Lithographie), weiterhin können auf einfache Art und Weise die gewünschte Anzahl an Drähten, insbesondere einzelne, kontaktiert werden.

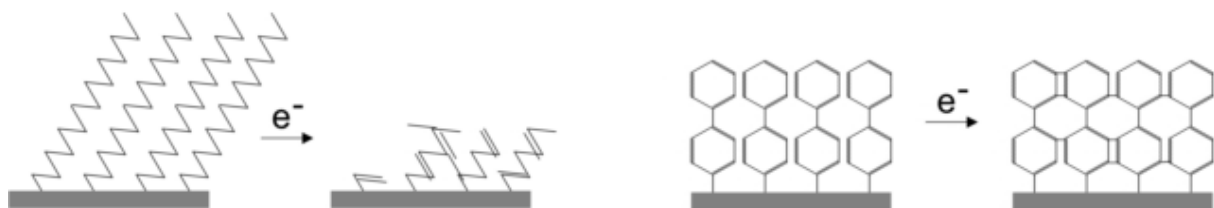
Die Untersuchungen der elektrochemischen Metallabscheidung in den Stufenkanten von HOPG wurden an der University of California, Irvine in der Arbeitsgruppe von Professor R. M. Penner ausgeführt und sind in Auszügen publiziert.<sup>103</sup>

## 4.5 Elektrodenmodifikation durch elektronenstrahlinduzierte Strukturierung von selbstaggregierenden Monolagen

In diesem Kapitel soll ein Ansatz zur Darstellung von leitfähigen Nanostrukturen beschrieben werden, der auf Selbstaggregation und Lithographie basiert. Selbstaggregierende Systeme sollen mit lithographischen Methoden derart modifiziert werden, daß sie anschließend als positive oder negative Template für die elektrochemische Abscheidung von z. B. Kupfer fungieren können. Auf diese Weise können wohldefinierte metallische Nanostrukturen erzeugt werden. Im Gegensatz zu natürlichen elektrochemischen Templaten, wie zum Beispiel Stufenkanten auf HOPG (s. Kapitel 4.4)<sup>177</sup> oder Silicium,<sup>178</sup> können diese künstlichen Templatstrukturen mit hoher Auflösung strukturiert werden, sodaß am Ende gezielt entworfene leitfähige Nanostrukturen zugänglich sind.

### 4.5.1 Selbstaggregierende Alkanthiolmonolagen auf Gold

Die Idee der Anwendung von selbstaggregierenden, elektronenstrahlolithographisch modifizierten Alkanthiolmonolagen als Resists für die elektrochemische Metallabscheidung wurde bereits 1994 von Sondag-Huethorst et al.<sup>179</sup> publiziert und auch in unserer Arbeitsgruppe untersucht.<sup>56,180</sup> Das Grundprinzip der Strukturierung von Monolagen durch Elektronenbeschuß besteht in einer Modifikation des Films, die dessen Verhalten in der Elektrochemie verändert (Abbildung 4.5.1).



**Abb. 4.5.1:** Schematische Darstellung der Zerstörung einer Alkanthiolmonolage (links) und der Verknüpfung von aromatischen Biphenylthiolen (rechts) durch Elektronenbeschuß. Unbestrahlte Alkanthiole wirken als Resistmaterial für die elektrochemische Metallabscheidung, während unbestrahlte Biphenylthiole aufgrund ihrer niedrigeren Packungsdichte<sup>181</sup> die Abscheidung nicht blockieren. Bei Bestrahlung kehrt sich dieses Verhalten um.



Die aliphatischen Ketten von Alkanthiolen werden durch Elektronenstrahlung zerstört, und ihre Resisteigenschaften gegenüber der elektrochemischen Metallabscheidung gehen verloren. Die elektroneninduzierten Degradierungsprozesse sind sehr komplex und werden in der Literatur diskutiert.<sup>77,182</sup> Biphenylthiole hingegen weisen bei Elektronenbeschuß ein grundlegend anderes Verhalten auf als die Alkanthiole: Die Elektronenstrahlung erzeugt hier eine intermolekulare Verknüpfung der aromatischen Einheiten,<sup>78</sup> und die elektrochemische Abscheidung wird an den verknüpften Bereichen blockiert. Auf diese Weise kann je nach Anforderung ein positives oder negatives Templatverhalten erreicht werden, indem man entweder Alkanthiole (positives Templat) oder Biphenylthiole (negatives Templat) als Monolage aufbringt und mit Elektronen bestrahlt. Geschieht die Bestrahlung durch eine Lochmaske, so kann an ein und demselben Film eine Bevorzugung der elektrochemischen Abscheidung an den nicht-blockierenden Bereichen erreicht werden (Abbildung 4.5.2):

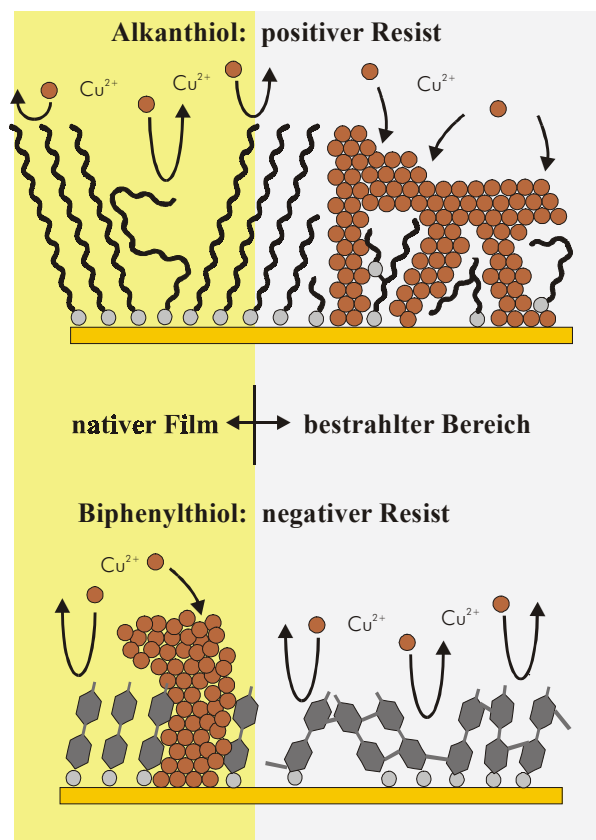
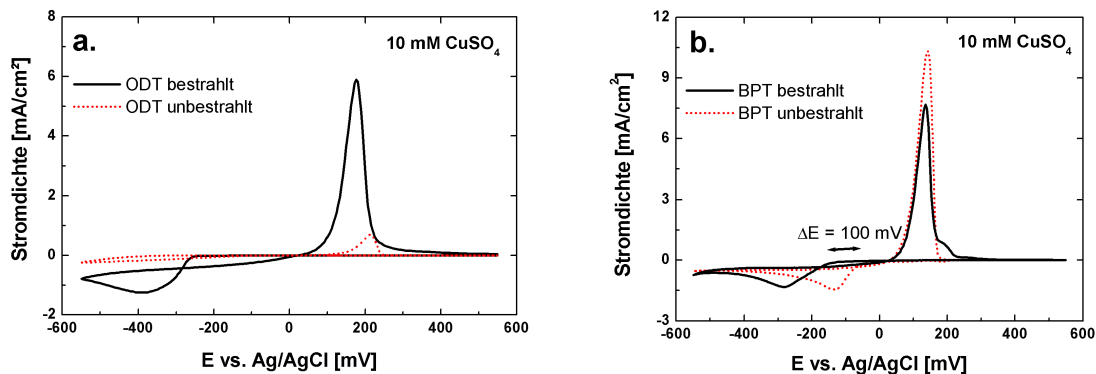


Abb. 4.5.2: Schematische Darstellung der Kupferabscheidung auf nativen und bestrahlten Alkanthiolen und Biphenylthiolen (Skizze modifiziert aus<sup>56,78</sup>).

In dieser Arbeit sollten 1-Octadecanthiol- (ODT) und 1,1'-Biphenylthiol- (BPT) Monolagen als Resistmaterialien für die elektrochemische Kupferabscheidung systematisch untersucht werden. Die Kupferabscheidung auf diesen Materialien erfolgt aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie der Substrate<sup>62</sup> nach dem Volmer-Weber-Mechanismus.

### Konzentrationsabhängigkeit der Cyclovoltammogramme

Der Einfluß von Elektronenstrahlung auf die elektrochemischen Eigenschaften von selbstorganisierenden Monolagen auf Goldoberflächen wird aus einem Vergleich der Cyclovoltammogramme für native und ganzflächig bestrahlte Monolagen ersichtlich (Abbildung 4.5.3).



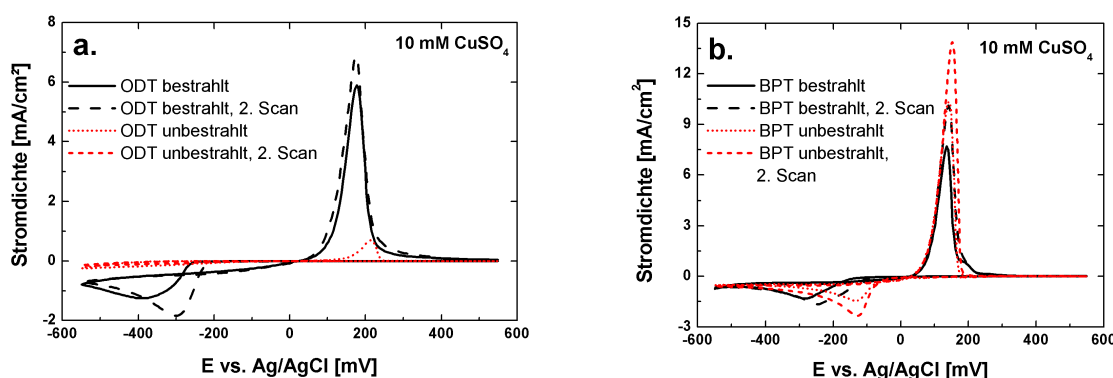
**Abb. 4.5.3:** Cyclovoltammogramme (Scanrate = 10 mV/s) von nativen und bestrahlten Monolagen auf Gold in einem 10 mM CuSO<sub>4</sub>-Elektrolyten. a. ODT-SAM; b. BPT-SAM. (aus<sup>81</sup>).

Auf bestrahlten ODT-Monolagen konnte nach der Bestrahlung ein Stromanstieg bei der Kupferabscheidung und -auflösung beobachtet werden (durchgezogene Kurve in 4.5.3.a), während der native Film als Resistmaterial wirkte und kaum Kupfer abgeschieden wurde (gepunktete Kurve). Der kleine positive Strompeak des unbehandelten Films bei etwa 210 mV wurde der Auflösung von in Defektstellen des ODT-Films abgeschiedenen Kupfers und von Verunreinigungen auf der Goldoberfläche zugeschrieben. Das Blockierverhalten des langkettigen Alkanthiols stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren bezüglich der Metallabscheidung auf ähnlichen Systemen überein.<sup>179,180,183</sup> Durch

die blockierende Alkanthiolmonolage wird die Volumenabscheidung zu stark negativen Potentialen verschoben.<sup>184</sup>

Im Gegensatz dazu werden auf dem nativen BPT-SAM höhere Abscheide- und Auflöseströme beobachtet als auf dem bestrahlten BPT (Abb. 4.5.3.b), und die Abscheideüberspannung für das bestrahlte BPT beträgt etwa 100 mV. Die Ursache für die blockierenden Eigenschaften des bestrahlten Biphenylthiols liegt in der elektroneninduzierten Vernetzung der aromatischen Einheiten.<sup>78</sup>

In Abbildung 4.5.4 sind jeweils der erste und zweite Scan der Cyclovoltammogramme von bestrahlten und unbestrahlten ODT- und BPT-Monolagen gezeigt:



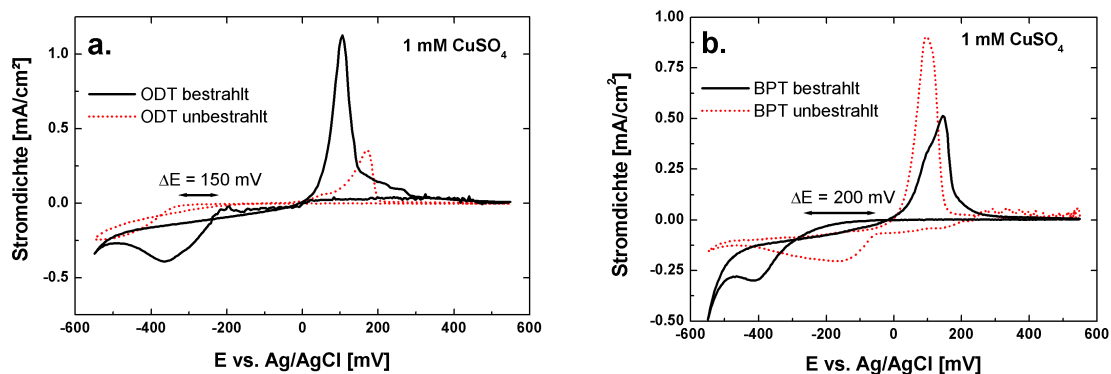
**Abb. 4.5.4:** Cyclovoltammogramme (Scanrate = 10 mV/s) von nativen und bestrahlten Monolagen auf Gold in einem 10 mM  $\text{CuSO}_4$ -Elektrolyten. a. ODT-SAM; b. BPT-SAM. Gezeigt sind jeweils der erste und der zweite Scan. Für den zweiten Scan setzt die Abscheidung bei positiveren Potentialen ein, da bereits Nukleationskeime vorhanden sind.

Der zweite Abscheidepeak ist im Vergleich zum ersten zu positiveren Potentialen verschoben und vergrößert, da bereits Nukleationskeime durch den ersten Scan vorhanden sind.<sup>185</sup> Die Metallabscheidung kann nun an diesen bereits abgeschiedenen Nukleationskeimen erfolgen und setzt bereits bei positiveren Potentialen ein.

Der Einfluß der Kupferkonzentration auf das elektrochemische Verhalten der Monolagen wurde hinsichtlich einer Optimierung der Selektivität der Abscheidung untersucht. Die Abscheidung aus 10 mM  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen zeigt allgemein eine gute Selektivität in nicht-blockierenden (natives BPT oder bestrahltes ODT) gegenüber blockierenden (bestrahltes BPT oder natives ODT) Bereichen. Native ODT-Filme verhindern die Abscheidung im gesamten

untersuchten Potentialbereich (+500 bis -500 mV), wohingegen die Abscheidung in den bestrahlten Bereichen bei  $\sim -100$  mV einsetzt und ihr Maximum bei  $\sim -350$  mV aufweist. Im Falle des nativen BPT wird der maximale Abscheidestrom bei  $\sim -150$  mV erreicht, während der bestrahlte Film erst bei  $\sim -300$  mV ein kleineres Abscheidemaximum zeigt. Innerhalb dieses Potentialfensters kann eine selektive Abscheidung nur auf den nativen Bereichen erfolgen.

Die Cyclovoltammogramme für 1 mM  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen zeigen eine verstärkte Überspannung für die Abscheidung auf bestrahlten und unbestrahlten Filmen (s. Abbildung 4.5.5):



**Abb. 4.5.5:** Cyclovoltammogramme (Scanrate = 10 mV/s) von nativen und bestrahlten Monolagen auf Gold in einem 1 mM  $\text{CuSO}_4$ -Elektrolyten. a. ODT-SAM; b. BPT-SAM.

Der native ODT-Film (4.5.5.a) zeigt einen sehr wenig ausgeprägten Abscheidepeak bei etwa -450 mV, während der bestrahlte zerstörte Film sein Abscheidemaximum wiederum bei  $\sim -350$  mV aufweist. Die Überspannung beträgt hier etwa 150 mV. Für den BPT-Film erfolgt die Abscheidung in bestrahlten Bereichen mit einer Überspannung von  $\sim 200$  mV im Vergleich zu den nativen Filmen. Die Abscheide- und Auflöseströme für beide Filme sind um etwa eine Größenordnung geringer als für den 10 mM Elektrolyten. Die im Vergleich zum 10 mM Kupferelektrolyten deutlich erhöhten Überspannungen zwischen der Abscheidung in nativen und bestrahlten Filmen deutet auf eine höhere Selektivität für die Abscheidung in nicht-blockierenden Bereichen hin.

Im Falle der 100 mM  $\text{CuSO}_4$ -Lösung erfolgt die Abscheidung in nativen und bestrahlten Bereichen bei ähnlichen Potentialen, was auf eine geringe Selektivität schließen lässt (Abbildung 4.5.6):

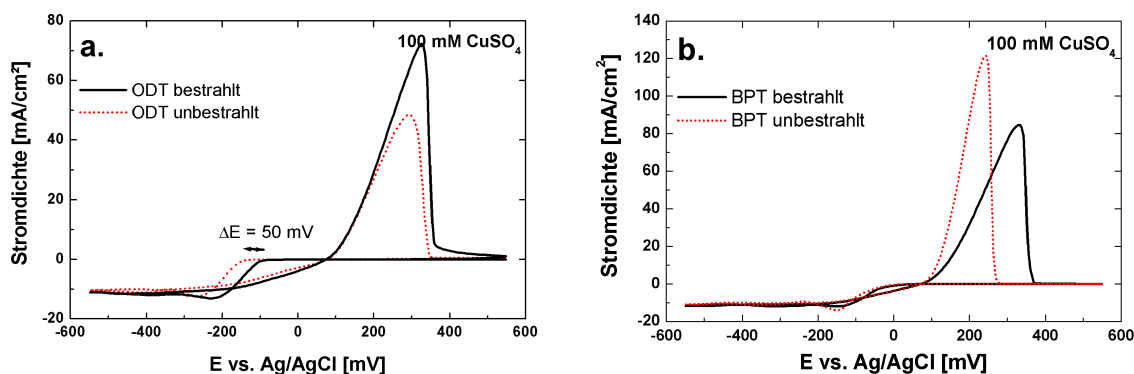


Abb. 4.5.6: Cyclovoltammogramme (Scanrate = 10 mV/s) von nativen und bestrahlten Monolagen auf Gold in einem 100 mM  $\text{CuSO}_4$ -Elektrolyten. a. ODT-SAM; b. BPT-SAM.

Für den ODT-Film kann noch eine Überspannung von etwa 50 mV beobachtet werden, während der BPT-Film keinerlei Selektivität mehr erwarten läßt, da die Abscheidepeaks bei gleichen Potentialen einsetzen. Die Ströme sind um etwa eine Größenordnung höher als für den 10 mM Elektrolyten.

Allgemein gesagt steigt die Abscheideüberspannung von blockierenden zu nicht-blockierenden Bereichen mit abnehmender Lösungskonzentration an, wohingegen zunehmende Elektrolytkonzentrationen zu einer Überlagerung der Abscheidepeaks führen und somit geringere Selektivität bedingen.

#### Selektive Kupferabscheidung in SAM-Templaten

Selektive Abscheidungen für Proben mit bestrahlten und unbestrahlten Bereichen werden in Potentialfenstern erwartet, bei denen das Verhältnis der Abscheideströme auf bestrahlten und unbestrahlten Bereichen signifikant unterschiedlich ist. Für ODT-Filme sollte hierbei das Verhältnis  $I_{\text{bestrahlt}} / I_{\text{unbestrahlt}}$  möglichst hoch sein, während für BPT  $I_{\text{unbestrahlt}} / I_{\text{bestrahlt}}$  möglichst groß sein sollte. Generell wurde beobachtet, daß die Verhältnisse dieser Ströme bei BPT größer waren als bei ODT, weshalb die Selektivität für Abscheidungen auf strukturiertem BPT die des ODT übersteigen sollte. Aus den Cyclovoltammogrammen konnten die folgenden Potentiale extrahiert und experimentell optimiert werden (s. Tabelle 4.5.1):

	1 mM	10 mM	100 mM
ODT	-250 mV	-200 mV	-75 mV
BPT	-250 mV	-150 mV	

Tabelle 4.5.1: Optimierte selektive Abscheidepotentiale für ODT- und BPT-SAMs (E vs. Ag/AgCl) bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen.

Vor der selektiven Abscheidung in den nicht-blockierenden Bereichen durfte an der Probe kein CV aufgenommen werden, damit keine Nukleationskeime auf der Probe vorhanden waren und die Überspannung nicht reduziert wurde.

Typische Elektronenmikroskopaufnahmen für Abscheidungen auf ODT als positives Templat aus 1 mM, 10 mM und 100 mM CuSO<sub>4</sub>-Elektrolyten sind in Abbildung 4.5.7 gezeigt.

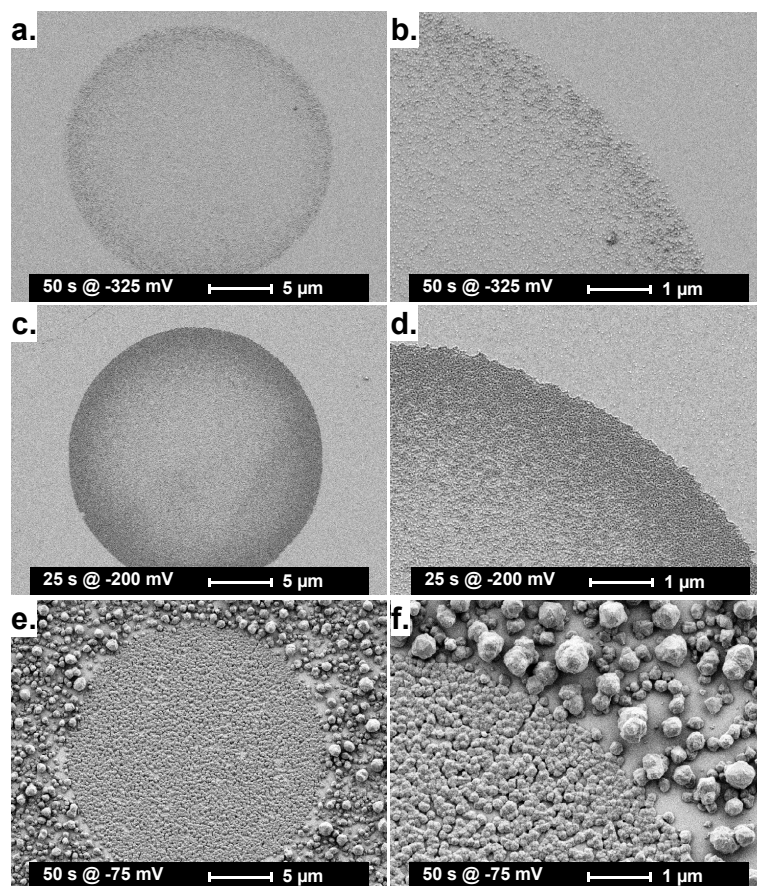


Abb. 4.5.7: REM-Aufnahmen für die selektive Kupferabscheidung auf mit einer RM20-Maske strukturierten ODT-SAMs. a. und b. Abscheidung aus 1 mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung, c. und d. Abscheidung aus 10 mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung, e. und f. Abscheidung aus 100 mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung. Die Kreise sind die bestrahlten Bereiche, und die umgebenden Flächen entsprechen den nativen Filmen.

Abbildung 4.5.7.a bis d zeigen eine sehr hohe Selektivität für die Abscheidung in bestrahlten Bereichen des ODT-Films. Diese Proben wurden aus 1 mM bzw. 10 mM Kupfersulfatlösung abgeschieden. Die Clustergrößen dieser beiden Abscheidungen lagen zwischen 30 und 60 nm. Die Menge des abgeschiedenen Kupfers steigt mit der Lösungskonzentration, ist aber auch vom Abscheidopotential abhängig. Abbildung 4.5.7.e und f zeigen die Abscheidungsprodukte aus einem 100 mM Elektrolyten, deren Aussehen charakteristisch von dem der zuvor beschriebenen abweicht. Die Abscheidung in den unbestrahlten Bereichen wurde hier nicht vollständig blockiert, da bei dieser Konzentration keine ausreichende hohe Überspannung für eine Selektivität vorlag. In den bestrahlten Bereichen der Probe wurde ein homogener Kupferfilm abgeschieden; außerhalb der bestrahlten Fläche jedoch schieden sich einzelne, sehr große Cluster ab. AFM-Analysen für derartige Proben ergeben eine durchschnittliche Rauigkeit von 20 - 30 nm innerhalb der bestrahlten Kreise, während die mittlere Rauigkeit außerhalb der Kreise 250 - 300 nm beträgt. Weiterhin ist die mittlere Clustergröße außerhalb deutlich höher mit etwa 1,4  $\mu\text{m}$  (innerhalb: 390 nm). Für die Abscheidung aus 100 mM Kupfersulfat als Elektrolyten wurde daher ein pilzähnliches Wachstum an Defektstellen angenommen:

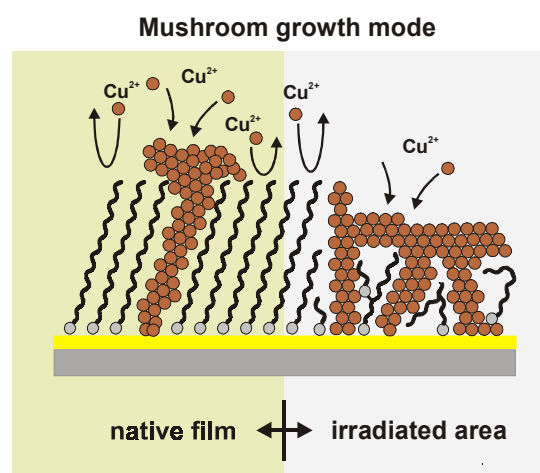
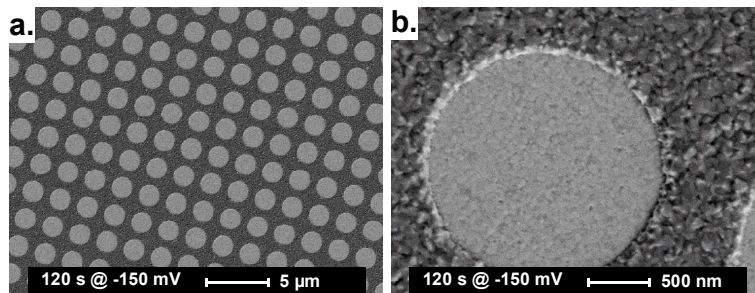


Abb. 4.5.8: Pilzähnliches Wachstum der Kupferabscheidungsprodukte aus 100 mM Kupfersulfatlösung. In den bestrahlten Bereichen scheidet sich ein homogener Film ab; der native Film hingegen wirkt blockierend, und nur an Defektstellen findet eine Abscheidung statt. Das Kupfer wächst dort wie Pilze aus dem SAM heraus (aus <sup>81</sup>).

Die Abscheidung an Defektstellen im Film resultiert in den bestrahlten Bereichen in einem homogenen Film, in den unbestrahlten Bereichen jedoch in der Abscheidung von pilzförmigen Clustern, die aus dem ansonsten intakten SAM herausragen.

Abscheidungen auf dem negativen Templat Biphenylthiol aus 10 mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung sind in den Elektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.5.9 gezeigt:



**Abb. 4.5.9:** REM-Aufnahmen für die selektive Kupferabscheidung auf mit Quantifoil-Maske strukturierten BPT-SAMs aus einer 10 mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung.

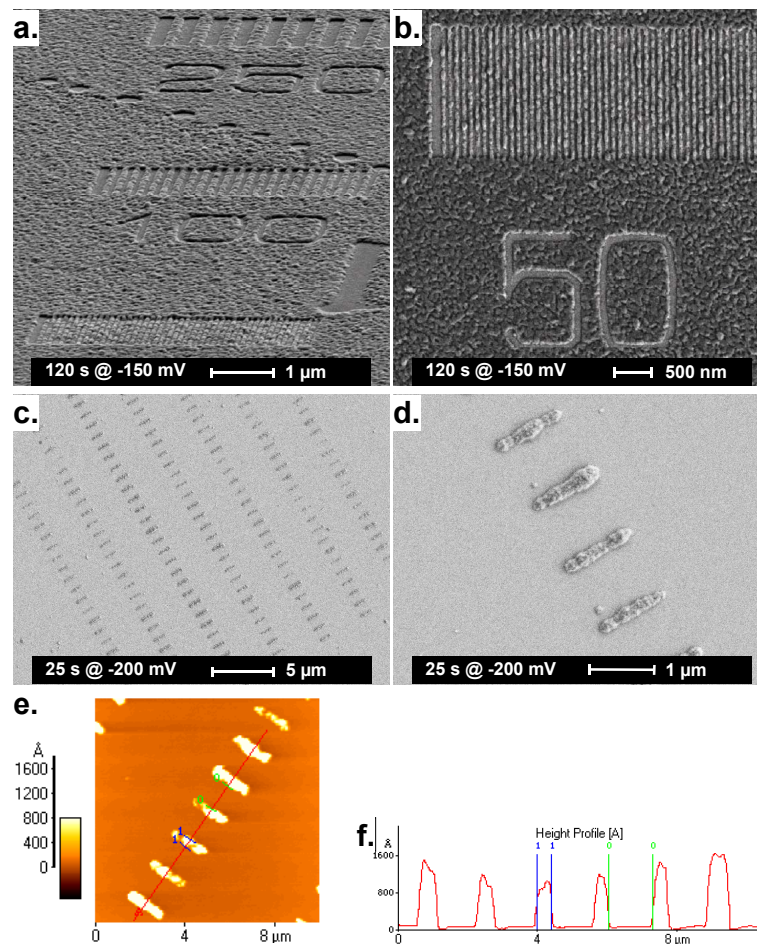
Aus den Aufnahmen wird eine nahezu perfekte Selektivität für die Abscheidung in den unbestrahlten Bereichen beobachtet, und die vernetzten Bereiche blockieren die Kupferabscheidung komplett. Die Clustergößen für Abscheidungen aus 10 mM Lösung lag wie auch bei den ODT-Filmen zwischen 30 und 60 nm. Die Abscheidung aus 1 mM Kupfersulfatlösung führte zu ähnlichen Ergebnissen und einer ebenfalls sehr guten Selektivität, während für die Abscheidung aus 100 mM Elektrolyten keine Selektivität mehr beobachtet werden kann. Wie auch aus dem dazugehörigen Cyclovoltammogramm zu vermuten ist, wird hier vielmehr die gesamte Fläche mit Kupfer bedeckt.

#### *Abscheidungen im Nanometermaßstab*

Die kleinsten erzeugten Strukturen lagen im Bereich von etwa 30 - 50 nm für Abscheidungen auf strukturierten Biphenylthiol-Monolagen<sup>74,186</sup> (s. Abbildung 4.5.10). Die Struktur wurde in diesem Fall (Abb. 4.5.10.a und b) im Elektronenmikroskop direkt geschrieben. 50 nm Lines and Spaces mit einer Periodizität von 100 nm können mit BPT-Resists aufgelöst werden (b). Der



Kupferfilm in den unbestrahlten Bereichen ist kontinuierlich und hat eine mittels AFM bestimmte Schichtdicke von etwa 120 nm.



**Abb. 4.5.10:** REM- und AFM-Aufnahmen für Kupferabscheidungen (aus 10 mM  $\text{CuSO}_4$ ) im Nanometermaßstab. a. und b. Kupferabscheidung auf BPT, dessen Strukturierung durch Direktschreiben mit Elektronen erzeugt wurde, c. und d. Kupferabscheidung auf mithilfe einer FIB-Maske strukturierten ODT, e. und f. AFM-Aufnahme und Höhenprofil der in c. und d. gezeigten Kupferstrukturen mit einer Höhe von 150 nm, Breite 380 nm und Abstand 1,25  $\mu\text{m}$ . Die kleinste erzeugte Kupferstruktur lag bei etwa 50 nm für die BPT-SAMs.<sup>74</sup>

Um diese optimale Auflösung zu erreichen, mußte jedoch die Elektronendosis der Strukturgröße angepaßt werden, und es zeigte sich, daß für sehr kleine Strukturen mit einer niedrigeren als der Standarddosis bestrahlt werden mußte. Dieser Proximity Effekt wurde detailliert untersucht.<sup>74,186</sup> Es zeigte sich, daß für eine Auflösung der 50 nm oder 100 nm Strukturgrößen die Dosis bis auf 20000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  reduziert werden mußte (anstelle von 40000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), um die Dosis, die durch Sekundärelektronen verursacht wird und die dem Schreibfeld benachbarten Bereiche belichtet, gering zu halten. Für die ODT-Filme (Abb.

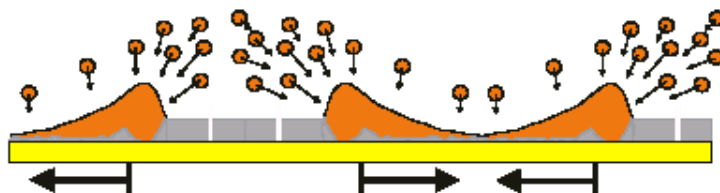
4.5.10.c und d) lag die kleinste erreichte Strukturgröße bei etwa 200 nm für eine mit einer FIB-Maske strukturierten Probe. Im Elektronenmikroskop direkt geschriebene kleinere Strukturen führten bei ODT-Filmen nicht zu einer selektiven Metallabscheidung auf den bestrahlten Bereichen; wahrscheinlich, weil Kontaminationsschreiben im REM die bestrahlten Bereiche passivierte.

Es wird vermutet, daß das Auflösungslimit im Falle des BPT-Filmes durch das polykristalline Goldsubstrat verursacht wird, das Kristalle von bis zu 30 nm Größe besitzt, denn es scheint unwahrscheinlich, daß der limitierende Faktor eine Eigenschaft des BPT-Films sein soll. Möglicherweise könnten auf glatteren Substraten noch kleinere Metallstrukturgrößen erreicht werden.

Da die Clustergrößen der Abscheideprodukte konzentrationsabhängig sind,<sup>179</sup> wurde darauf geachtet, bei der elektrochemischen Abscheidung in kleine Template mit einer geringen Cu-Konzentration von 1 mM oder 10 mM zu arbeiten. Bei einer Abscheidung aus 100 mM Lösung wurde die Strukturgröße von vorneherein durch die großen Kupfercluster verdeckt.

### *Randeffekte*

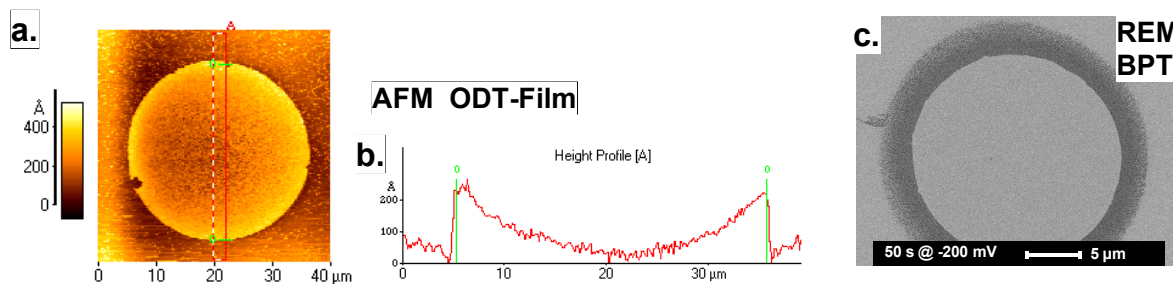
Auf strukturierten Alkanthiolen kam es während der oben beschriebenen Experimente häufig zu Randeffekten, die sich einerseits in verstärkten Rändern um die bestrahlte Fläche nach der elektrochemischen Kupferabscheidung und andererseits auch oft in Verarmungszonen zwischen diesen Rändern und der homogenen Abscheidung im Inneren der Kreise bemerkbar machten. Wenn ein diffusionskontrollierter Abscheidungsmechanismus vorherrschend ist, sollte ein wie in Abbildung 4.5.11 dargestelltes Kupferprofil erhalten werden:



**Abb. 4.5.11:** Zu erwartendes Abscheideprofil bei einem diffusionsgesteuerten Abscheidungsprozess (aus <sup>56</sup>).

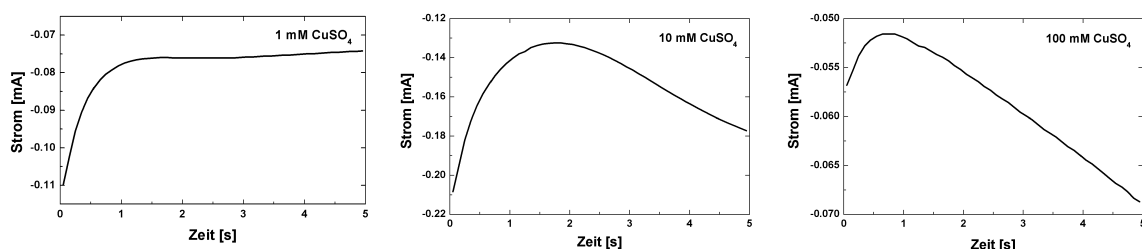
Der diffusionsgesteuerte Abscheidungsprozess wird durch Transporteffekte begründet, da an den Rändern der Kreise eine höhere Anzahl von Cu-Ionen pro

Fläche vorhanden ist, während im Inneren der Kreise die Cu-Konzentration verarmt ist, da die der Abscheidung ausgesetzte Fläche verhältnismäßig größer ist. Das theoretische Resultat ist ein kontinuierlicher Übergang zwischen einer verstärkten Randabscheidung und der flächigen Abscheidung im Inneren der Kreise. In Abbildung 4.5.12 ist eine AFM-Aufnahme mit Höhenprofil (a und b) und eine REM-Aufnahme (c) für Abscheidungen auf strukturiertem ODT und BPT aus 10 mM Lösung dargestellt:



**Abb. 4.5.12:** a. AFM-Aufnahme (Contact Mode) und b. dazugehöriges Höhenprofil der in Abb. 4.5.7.c gezeigten Probe einer Kupferabscheidung auf strukturiertem ODT. c. REM-Aufnahme für die Abscheidung auf strukturiertem Biphenylthiol. Die Höhenverläufe entsprechen denen für die diffusionsgesteuerte Abscheidung vorhergesagten.

Das Höhenprofil für den strukturierten ODT-Film stimmt mit dem theoretisch für einen diffusionskontrollierten Prozeß vorhergesagten überein. Der Rand besitzt eine Höhe von etwa 25 nm, zur Mitte hin nimmt die Kupferbedeckung auf einige nm ab. In den Biphenylthiolen hingegen flacht die Abscheidung von den Rändern der Kreise nach außen hin ab. Die Frage ist nun, inwieweit eine diffusionskontrollierte Abscheidung für die unterschiedlichen Kupferkonzentrationen angenommen werden kann. Die Strom-Zeit-Übergänge sollten Aufschluß über den Mechanismus der Abscheidung geben (Abb. 4.5.13):



**Abb. 4.5.13:** Strom-Zeit-Übergänge für Abscheidungen aus unterschiedlichen Lösungskonzentrationen. Die Abscheidepotentiale waren: 1 mM CuSO<sub>4</sub>; E<sub>DEP</sub> = -325 mV; 10 mM CuSO<sub>4</sub>; E<sub>DEP</sub> = -200 mV; 100 mM CuSO<sub>4</sub>; E<sub>DEP</sub> = -75 mV. Für die 1 mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung ergibt sich eine diffusionsbegrenzte, für die 100 mM eine kinetisch kontrollierte Abscheidung.

Der Abscheidestrom im 1 mM Elektrolyten fällt von einem anfangs höheren Wert (Reduktion aller im Einflußbereich der Oberfläche liegenden Ionen) innerhalb von 1 s auf einen konstanten Wert, der der Transportgeschwindigkeit der Ionen zur Oberfläche im elektrischen Feld entspricht und vom angelegten Potential abhängt. Die geringe Kupferkonzentration resultiert also in einer ausschließlich diffusionsbegrenzten Abscheidung, und Kupferionen werden reduziert, sobald sie zur Oberfläche transportiert worden sind. Der 100 mM Elektrolyt hingegen zeigt eine kinetisch kontrollierte Reaktion: Der Abscheidestrom nimmt nach einer anfänglichen Abnahme linear mit der Abscheidedauer zu, da immer mehr Metallcluster gebildet werden und weiterwachsen können. In diesem Fall ist nur die Geschwindigkeit der Abscheidereaktion ausschlaggebend, der Ionentransport zur Oberfläche ist unbedeutend, da die Lösung hochkonzentriert ist. Für den 10 mM Elektrolyten überlagern sich beide Mechanismen: Nach einer anfänglichen langsameren Abnahme im Abscheidestrom steigt der Strom wieder an. Die Steigung der Geraden erreicht jedoch nicht die für den 100 mM Elektrolyten beobachtete, vielmehr scheint die Abscheidung nach einiger Zeit in eine diffusionskontrollierte Abscheidung bei konstantem Strom überzugehen. Die Ströme sind natürlich jeweils auch vom Potential an der Arbeitselektrode abhängig, die Kurvenform jedoch ist charakteristisch für die untersuchte Lösungskonzentration.

Für das oben diskutierte Höhenprofil ist es somit einsichtig, daß die Abscheidung tatsächlich auf eine diffusionskontrollierte Art und Weise vonstatten geht. Für den 1 mM Elektrolyten konnten ebenfalls diffusionskontrollierte Profile mit einem verstärkten Rand erhalten werden, die Gesamthöhe der Kupferfilme betrug hier jedoch nur etwa 12 nm am Rand und 0,4 nm in der Mitte der Kreise. Im Falle des 100 mM Kupferelektrolyten hingegen wurde innerhalb der bestrahlten Fläche eine sehr glatte, homogene Abscheidung von etwa 400 nm Höhe erreicht, und ein Profil konnte wie erwartet nicht ausgemacht werden, da diese Abscheidung der kinetischen Kontrolle untersteht.

Wie eingangs schon erwähnt, wurden jedoch neben diesen durch Diffusionskontrolle erklärbaren Abscheideprofilen teilweise auch eine regelrechte Ringbildung beobachtet, wie sie in Abbildung 4.5.14 dargestellt ist und bereits in<sup>180</sup> beschrieben wurde:

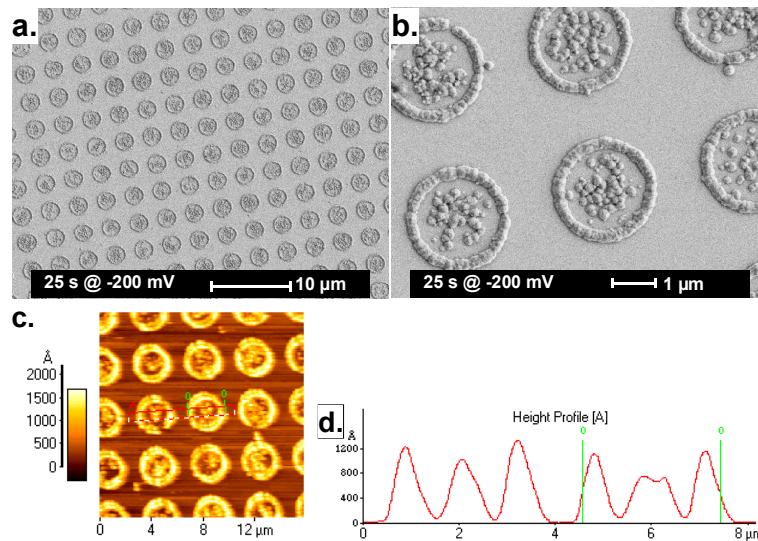


Abb. 4.5.14: Ringbildung auf einem mittels Quantifoil strukturiertem ODT-Film. a. und b: REM-Aufnahmen, c. AFM-Aufnahme (Contact Mode) und d. zugehöriges Höhenprofil.

4.5

Derartige Strukturen können nicht allein durch einen diffusionskontrollierten Prozeß erklärt werden, vielmehr müssen hier noch andere Effekte in Betracht gezogen werden. Eine Hypothese ist das zusätzliche Auftreten von Maskenrandeffekten. In Abbildung 4.5.15 ist schematisch ein Randeffekt als mögliche Ursache für die Ringbildung bei der Kupferabscheidung gezeigt:

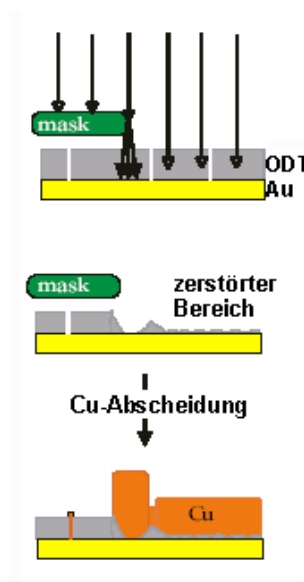


Abb. 4.5.15: Maskenrandeffekte, die die Ringbildung bei Kupferabscheidungen auf strukturierten ODT-Filmen verursachen könnten (aus <sup>56</sup>).

Die Ringbildungen wurden am ausgeprägtesten an ODT-Monolagen beobachtet. Die wahrscheinliche Ursache hierfür sind Beugungs- oder

Streueffekte der Elektronen am Maskenrand sein. Das Auftreten von Ringen wurde immer mit dem Auftreten einer Verarmungszone mit dem gleichen Durchmesser wie die Ringe begleitet, an der die Metallabscheidung vollständig blockiert war. In diesen Bereichen ist wahrscheinlich die Monolage nicht ausreichend zerstört, um die Abscheidung zu ermöglichen (s. Abb. 4.5.15).

Beim Direktschreiben von Strukturen mit dem Elektronenstrahl im REM (ohne Maske) konnten ebenfalls schwache Randeffekte festgestellt werden, hier wurden jedoch keine zusammenhängenden Randstrukturen erhalten. Die Abscheidung könnte hier bevorzugt an den Stellen mit den größten topologischen Höhenunterschieden und höchster Defektdichte geschehen (vgl. auch Kapitel 4.2 und 4.4). In diesem Fall können Maskenrandeffekte keine Rolle spielen, da direkt ohne Maske geschrieben wurde.

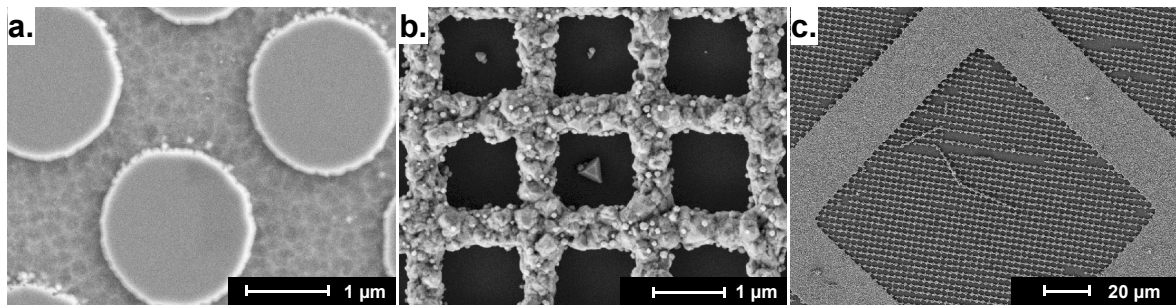
Allgemein konnten Randeffekte bei Abscheidungen aus dem 100 mM Elektrolyten nicht erhalten werden, was ein direkter Beweis für die Involvierung von Diffusionseffekten ist. Inwiefern jedoch Diffusionseffekte, Maskenrandeffekte und die Abscheidung an Defekten sich gegenseitig überlagern, ist noch unklar.

#### **4.5.2 Selbstaggrierende Hydroxybiphenylmonolagen auf H-terminiertem Silicium**

Hydroxybiphenyle (HBP) auf H-terminiertem Silicium haben eine vergleichbare Packungsdichte wie Biphenylthiole auf Gold, und ihre aromatischen Einheiten werden bei Elektronenbeschuß durch analoge Mechanismen vernetzt.<sup>79,93</sup> HBP/Si kann daher ebenso als negatives Templat für die elektrochemische Metallabscheidung angewendet werden wie BPT/Au. Allerdings müssen wegen der Halbleitereigenschaften des Si einige experimentelle Besonderheiten beachtet werden: Erstens muß ein Ohm'scher Kontakt in direkter Nähe der strukturierten Fläche angebracht sein, um eine gute Kontaktierung des Si-Chips zu gewährleisten. Zweitens muß auf die Lichtverhältnisse bei der Abscheidung geachtet werden, da die elektrochemische Metallabscheidung auf p-dotiertem Silicium stark lichtabhängig ist. Es hat sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, die strukturierten Proben vor der elektrochemischen Abscheidung mit KOH zu ätzen. Hierbei wird das Silicium an den nicht-vernetzten Bereichen des Hydroxybiphenyl-

SAMs geätzt, und die elektronenstrahlolithographisch erzeugte Struktur wird topologisch verstärkt (s. Abbildung 4.5.16.a).

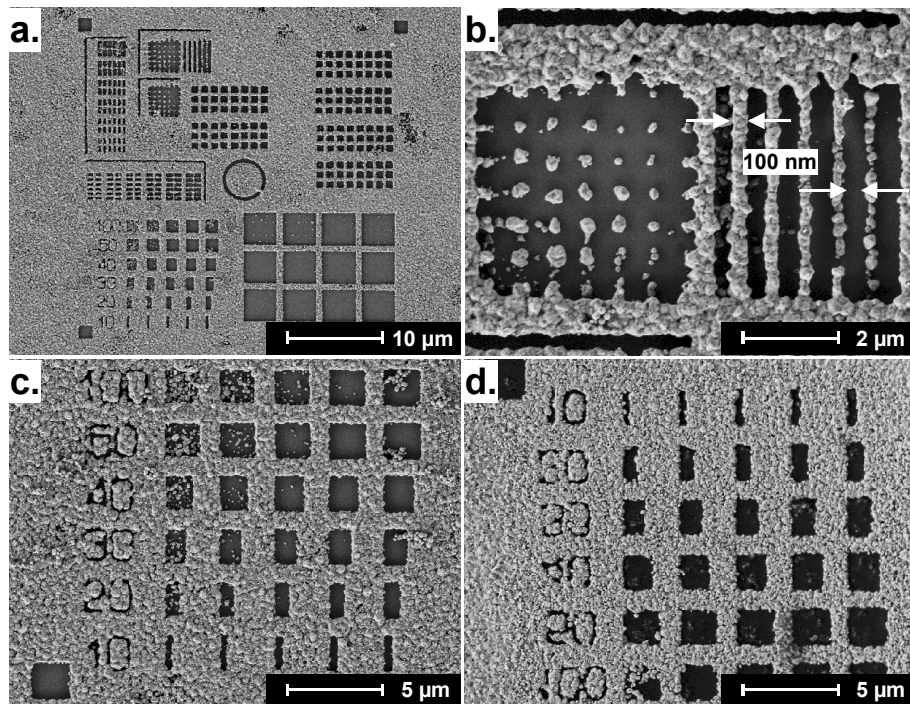
Die elektrochemische Kupferabscheidung auf elektronenstrahlolithographisch strukturierten HBP-Monolagen bei Potentialen von  $-250$  mV vs. Ag/AgCl auf zuvor 2,5 min. mit 1 M KOH geätzten Proben ergab eine strukturierte, homogene Abscheidung in den unvernetzten Bereichen (s. Abb. 4.5.16.b und c.):



**Abb. 4.5.16:** Kupferabscheidungen auf strukturiertem Hydroxybiphenyl/Silicium. a. Ätzschritt mit 1 M KOH (5 min.), b. Kupferabscheidung ( $-250$  mV vs. Ag/AgCl) auf einer durch Direktschreiben erzeugten Struktur, c. Überblick über eines der Quadrate einer Quantifoil mit innenliegender Kreisstruktur. Die Haftung bei c. ist nicht optimal, weshalb sich teilweise einzelne Linien aus der abgeschiedenen Kupferstruktur lösen.

Die Qualität der abgeschiedenen Kupferstrukturen ließ sich im Elektronenmikroskop bereits mit einem Übersichtsbild in niedriger Vergrößerung begutachten. Durch die Überlagerung zweier sich periodisch wiederholender Muster, in diesem Falle durch die um die Kreise der Quantifoil abgeschiedenen waagerechten und senkrechten Stege mit einer Periodizität von etwa  $2 \mu\text{m}$ , kam ein Moiré-Pattern zustande. Abbildung 4.5.16.b zeigt einen geschlossenen Kupferfilm, der um eine im REM direkt geschriebene Struktur abgeschieden werden konnte. In der Mitte der Quadrate befindet sich ein nicht-bestrahlter Bereich, dessen Größe bei den unterschiedlichen Quadraten variiert. In 4.5.16.c ist ein Ausschnitt der Quantifoil zu sehen, mit der großflächig strukturierte Kupferabscheidungen erreicht werden konnten. Die Adhäsion des abgeschiedenen Kupfers auf dem Siliciumwafer ist nicht besonders gut (vgl. auch Kapitel 4.2.4, Au/Si), und die Abscheideprodukte lösen sich teilweise von Substrat ab. Es wurde beobachtet, daß mit zunehmender Dicke der Kupferfilme (also mit zunehmender Abscheidedauer) die Adhäsion abnimmt.





**Abb. 4.5.17:** Kupferabscheidungen auf elektronenstrahlolithographisch strukturiertem Hydroxybiphenyl/Silicium. a. Gesamtüberblick über die Lithographiefläche, b. Detail mit kleinster Liniengröße (100 nm Linien, 100 nm Zwischenräume), c. „Lines and Spaces“ auf der Siliciumprobe und d. „Lines and Spaces“ nach Lift-Off auf einem Kohlenstoff-Leitkleber (seitenverkehrt). Die Linien sind nicht mehr vorhanden, da sie noch auf dem ursprünglichen Si-Substrat haften. Ätz- und Kupferabscheidungsparameter: 1 M KOH: 2,5 min.,  $E_{DEP} = -250$  mV,  $t_{DEP} = 1200$  s (a. - c.),  $t_{DEP} = 1800$  s (d.), Elektrolyt: 10 mM  $CuSO_4$ .

Aufgrund des Interesses und der stetig zunehmenden Tendenz zur Miniaturisierung von Bauteilen und der damit verbundenen Notwendigkeit der Erzeugung kleinster Masken wurde versucht, die festgestellte schlechte Adhäsion der abgeschiedenen Kupferstrukturen vorteilhaft zu nutzen. Hierzu sollte auf kleinsten, mit dem Elektronenstrahl geschriebenen Strukturen ein dicker ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ), zusammenhängender Kupferfilm abgeschieden und die gesamte Struktur danach vom Siliciumsubstrat abgeliftet werden. In Abbildung 4.5.17 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. In Abbildung 4.5.17.a ist zunächst das gesamte Schreibfeld der Elektronenstrahlithographie im REM gezeigt. Das Design des Schreibfeldes<sup>d</sup> beinhaltet sowohl eine Dosis- als auch eine Größenvariation in den enthaltenen Strukturen. Im Rahmen dieser Arbeit soll nicht näher auf den Einfluß, den Dosis und Proximity-Effekte<sup>74,186</sup> hinsichtlich des Erzeugens kleinster Strukturen haben können, eingegangen werden. In 4.5.17.b sind die dünnsten

<sup>d</sup> Das Schreibfeld wurde von Berthold Völkel und Alexander Küller erstellt.



erzeugten zusammenhängenden Linien gezeigt, deren Breite etwa 100 nm beträgt. Im Schreibfeld sind jeweils 300 nm breite Rechtecke abwechselnd bestrahlt und unbestrahlt. Die Dosis verdoppelt sich von links nach rechts in jedem Zwischenraum von  $2500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ganz links bis auf  $80000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ganz rechts. Bei der geringsten Dosis ist zwar die erzeugte Struktur am exaktesten bei 300 nm, wie es nach dem Proximity-Effekt zu erwarten ist, jedoch kann das HBP nicht mehr komplett vernetzt werden, was zu einer Cu-Abscheidung im bestrahlten Rechteck führt. Bei höheren Dosen wird die Selektivität besser, jedoch bewirkt der Proximity-Effekt eine Vergrößerung der bestrahlten Struktur. Dies verkleinert wiederum die unbestrahlte, der Cu-Abscheidung zugängliche Struktur, so daß in diesem Falle die Cu-Linienbreite nur etwa 100 nm beträgt und die Clustergröße des Kupfers die Auflösung bestimmt (ganz rechts in 4.5.17.b). Im Quadrat (links in 4.5.17.b) sind Quadrate mit 300 nm Kantenlänge unbestrahlt und somit der Kupferabscheidung zugänglich. Die Dosis nimmt von links nach rechts zu und von oben nach unten ab, d. h., unten links befinden sich die mit der schwächsten, oben rechts die mit der stärksten Dosis bestrahlten Bereiche. Unten links reicht wiederum die Dosis nicht aus, um eine vollständige Vernetzung des HBP zu erreichen, was in Kupferabscheidung resultiert, während oben rechts der Proximity-Effekt die unbestrahlte Struktur verkleinert und die Größe der abgeschiedenen Cluster auf etwa 50 – 100 nm reduziert. Abbildung 4.5.17.c zeigt „Lines and Spaces“, bei denen von oben nach unten die Linienbreite von pro Rechteck zehn Linien und zehn Zwischenräumen abnimmt. Von links nach rechts wurde die Dosis von  $2500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  auf  $40000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  variiert. Im oberen linken Rechteck sind also je zehn 100 nm breite Linien und Zwischenräume bei einer Dosis von  $2500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  geschrieben, während im unteren rechten Rechteck die Linienbreite nur 10 nm und die Dosis  $40000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  beträgt. In allen Fällen ist die Strukturgröße zu klein, um ein Wachstum der relativ großen Kupfercluster zu ermöglichen. Bei geringen Dosen beobachtet man wiederum ein unselektives Wachstum der Cluster, was auf ungenügende Vernetzung zurückzuführen ist. Abbildung 4.5.17.d zeigt das erfolgreiche Ablösen der abgeschiedenen Kupferstruktur vom Substrat. Hierzu wurde die Struktur nach der Kupferabscheidung vorsichtig mit Millipore®-Wasser vom Siliciumträger abgelöst (Lift-Off) und auf leitfähigem Kohlenstoff-Kleber aufgebracht. Die Struktur bildet

nach wie vor einen kontinuierlichen Kupferfilm, nur die nicht am Kupferfilm fixierten Kupfercluster, die innerhalb der Rechtecke abgeschieden wurden, sind auf dem Siliciumträger zurückgeblieben. Auf diese Art und Weise konnten Kupferfilme, die Dimensionen vom nm-Bereich bis hin zur Größe der Elektrochemiezelle hatten, abgelöst und transferiert werden, wobei sowohl die elektrochemisch abgeschiedenen Kupferstrukturen auf Quantifoil- oder Athenestrukturen als auch auf REM-Schreibfeldern erhalten blieben. Es gelang sogar, auf ein und demselben lithographisch strukturierten HBP-Templat mehrfach abzuscheiden und den Lift-Off vorzunehmen. Diese Möglichkeit scheint technologisch gesehen von Interesse zu sein, da auf diese Art und Weise ein zeit- und arbeitsaufwendiges durch REM-Lithographie kreierte Schreibfeld einfach vervielfältigt werden kann und metallische Masken im Nanometermaßstab erzeugt werden können.

Die hier gezeigten Abscheidungen geschahen aus 10 mM  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Generell sollte man für einen niedriger konzentrierten Elektrolyten eine kleinere Clustergröße und somit eine kleinere erreichbare Strukturgröße erwarten, gegenteilig hierzu wirkt sich jedoch die erniedrigte Clusterdichte aus, die das Zustandekommen eines geschlossenen Films, wie er für ein erfolgreiches Lift-Off der metallischen Struktur unabdingbar ist, verhindert. Weiterführende Arbeiten zur Miniaturisierung der ablösbaren Strukturen befassen sich momentan zum Beispiel mit der Übertragung auf andere Metalle mit kleinerer Clustergröße. Die Palladiumabscheidung wurde bereits teilweise untersucht, soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr näher erörtert werden. Die abgeschiedenen, kontinuierlichen Palladiumfilme sind jedoch ebenso leicht abzulösen wie die Kupferfilme.

Die Untersuchungen der elektrochemischen Kupferabscheidung auf strukturierten, selbstaggregierenden Monolagen auf Gold und Silicium wurden in einer Kooperation mit Dr. Berthold Völkel, Alexander Küller und Prof. Dr. Armin Götzhäuser ausgeführt und in Auszügen publiziert.<sup>74,81,186</sup>

## 5 Diskussion und Fazit

Die hier vorliegende Arbeit untersucht Systeme, die selbstorganisierende und selbstkonfigurierende Eigenschaften haben und Grundlagen zur Kontaktierung neuartiger Leitungstechnologien im Kraftfahrzeug bilden könnten. Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze bearbeitet, die hinsichtlich der Zielsetzung vielversprechend erschienen: Der erste Ansatz beruht auf leitfähigen Nanopartikeln und deren Selbstorganisation in geordnete Strukturen, während der zweite Ansatz auf selektiven elektrochemischen Metallabscheidungen basiert. Zur Realisierung derartiger Prozesse im Kraftfahrzeug wurden unterschiedliche Entwürfe vorgestellt, die auf Basis der obengenannten Ansätze eine reversible, selektive Kontaktierung von Leiterbahnen (selbstkonfigurierende Elektronik) in Schaltgehäusen ermöglichen sollen.

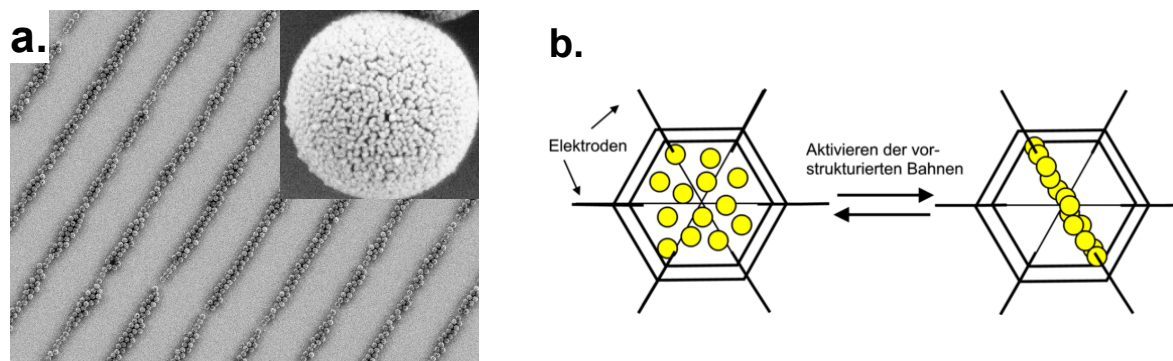
### *Leitfähige Core-Shell-Partikel*

Ein Schwerpunkt der Arbeit lag in der Darstellung von leitfähig beschichteten Core-Shell-Nanopartikeln und deren Selbstorganisation auf strukturierten Substraten. Polystyrol-Nanopartikel konnten mithilfe der Layer-by-Layer-Technik mit einer leitfähigen Goldschale beschichtet werden. Das LbL-Assembly wurde mit der elektrostatischen Adsorption des positiv geladenen Polyelektrolyten PEI an den negativ geladenen nativen Polystyrol-Latexen begonnen. Die anschließende Adsorption von negativ geladenem Goldkolloid erzeugte Nukleationskeime, an denen eine stromlose Goldabscheidung ausgeführt werden konnte. Die gesamte Prozedur konnte mehrfach wiederholt werden, bis der ansteigende Goldgehalt der Partikel schließlich die Ausbildung einer leitfähigen Schale zur Folge hatte.

Die Leitfähigkeit der Schale konnte hierbei mittels Photoelektronenspektroskopie verfolgt werden. Nach Adsorption des Goldkolloids zeigte das Spektrum eine starke Aufladung des Au4f-Signals der isolierten Goldkolloidteilchen, was in einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien resultierte. Mit zunehmender Schichtenzahl jedoch wurde das Au4f-Signal in Richtung des metallischen Goldpeaks bei 84,0 eV verschoben, da die

Goldkolloidteilchen durch die stromlose Abscheidung größer wurden und sich schließlich zu leitfähigen Verbänden zusammenschließen konnten. Die durch XPS gewonnenen Erkenntnisse wurden durch die UV/Vis-Spektren gestützt: Mit ansteigendem Goldgehalt der Partikel belegte die verbreiterte und verschobene Absorptionsbande bei  $\sim 700$  nm das Einsetzen der Leitfähigkeit.

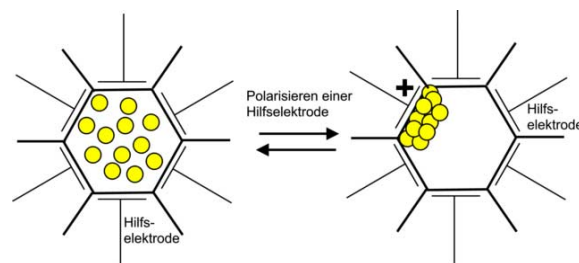
Derart beschichtete Partikel konnten einer gerichteten Adsorption auf chemisch vorstrukturierten Oberflächen unterzogen werden, wobei die Adsorption durch gezielte chemische Terminierung der Partikel und der Oberfläche gesteuert werden konnte. Am erfolgreichsten erwies sich hierbei die Adsorption von mehrfach beschichteten, goldkolloidterminierten Partikeln auf carboxylterminierten Bereichen der strukturierten Goldoberfläche. Wie aus Abbildung 5.1.a ersichtlich wird, adsorbieren die Partikel nicht nur selektiv, sondern kommen auch in direkten Kontakt zueinander.



**Abb. 5.1:** a. Selektive Oberflächenadsorption der Core-Shell-Partikel auf carboxylterminierten Bereichen und b. Schaltgehäuse zum reversiblen Kontaktschluß durch selektive Adsorption.

Auf diese Art und Weise konnten Drähte mit mehreren hundert Mikrometer Länge und etwa  $2\ \mu\text{m}$  Dicke aus aneinandergereihten Partikeln abgeschieden werden. Die Anwendung dieser Methode zur reversiblen Kontaktierung von Elektroden z. B. in einem wie in Abb. 5.1.b dargestellten Schaltgehäuse könnte eine Möglichkeit zu Anwendungen in der selbstkonfigurierenden Elektronik eröffnen. Durch eine steuerbare, reversible Aktivierung der vorstrukturierten Bahnen könnten die goldbeschichteten Partikel derart adsorbieren, daß sie eine leitfähige Struktur zwischen zwei geeignet angeordneten Elektroden ausbilden.

Aufgrund der Oberflächenladung der Polystyrolpartikel können sie im elektrischen Feld bewegt werden. Daher wurde ein weiterer Entwurf zur Realisierung eines Kontaktschlusses zwischen Elektroden erstellt und experimentell untersucht, der auf den elektrophoretischen Eigenschaften der Partikel beruht. Mit der geeigneten Geometrie in einem Schaltgehäuse können sich die Partikel an immer genau der Stelle ansammeln, wo sie zum Kontaktschluß zwischen Leitungen benötigt werden. Die Reversibilität kann durch ein Umpolen der Hilfselektroden zustande kommen, das die Partikel wieder in Lösung bringt. Wenn kein elektrisches Feld anliegt, sind die Partikel ungeordnet im Elektrolyten suspendiert.



**Abb. 5.2:** Schaltgehäuse zum reversiblen Kontaktschluß durch Elektrophorese. Durch Polarisieren einer (möglicherweise auch außenliegenden) Hilfselektrode sammeln sich die geladenen Partikel an der attraktiven Seite des Gehäuses an und bewirken somit einen Kontakt zwischen zwei Leitungen. Durch Umpolen oder Aufheben des elektrischen Feldes gehen die Partikel wieder in Lösung (vgl. Kapitel 4.1.3).

Zusammenfassend hat sich gezeigt, daß die Adsorptionsversuche der goldbeschichteten Nanopartikel zur Darstellung von leitfähigen Strukturen sehr vielversprechend sind. Ein selektiver Schichtenaufbau aus Partikelmischungen z. B. aus elektrisch leitfähigen und nichtleitenden Partikeln in getrennt leitende und nichtleitende Bereiche ist mit diesen Mechanismen ebenfalls denkbar und könnte zur gleichzeitigen Bildung von Leiterstrukturen in einer isolierenden Matrix führen. Auch die Elektrophorese der Partikel kann theoretisch in einem wie oben beschriebenen Schaltgehäuse für einen Kontaktschluß ausgenutzt werden; bislang führte jedoch nur die Elektrophorese von unbeschichteten Partikeln aus den in Kapitel 4.1.3 aufgeführten Gründen zum gewünschten Erfolg. Weitere Arbeiten zur Elektrophorese könnten sich z. B. mit dem Einfluß unterschiedlicher Elektrolyte, insbesondere von Gelen oder festen Elektrolyten, befassen.

Mit den aufgeführten Methoden könnten Kfz-kompatible Schaltgehäuse realisiert werden. Der Einsatz von Oberflächenstrukturierungen und die gezielte

Modifikation der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel könnte die gerichtete Strukturbildung zusätzlich erleichtern und auf vielfältige Systeme übertragen lassen. Der Vorteil der goldbeschichteten Nanopartikel liegt in der Größe und Modifizierbarkeit dieser leitfähigen Einheiten. Wenn z. B. ein Kontakt zwischen 10 µm separierten Elektroden hergestellt werden soll, müssen sich nur etwa 10 – 20 Partikel in geordneter Weise aneinander reihen lassen, um die Lücke zu überbrücken. Dies kann mit den oben aufgeführten Methoden erreicht werden. Da die Oberfläche der Partikel chemischen und physikalischen Modifikationen zugänglich ist, können Wechselwirkungen zwischen Substraten und Partikeln je nach Anforderung gezielt entworfen werden.

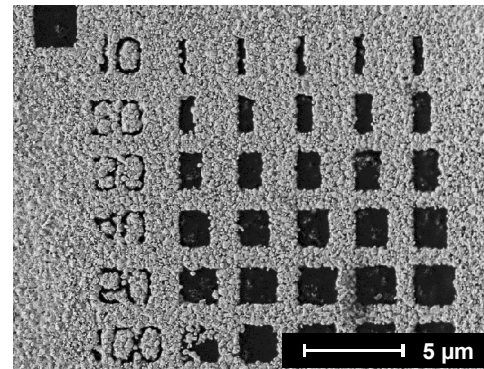
### *Elektrochemische Prozesse*

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit sind elektrochemische Experimente an strukturierten Substraten mit dem Ziel einer gerichteten Abscheidung von leitfähigen Strukturen von Nano- bis in den Mikrometermaßstab. Der Vorteil elektrochemischer Prozesse liegt in der Vielseitigkeit und der hohen Kompatibilität zum Kraftfahrzeug, denn durch elektrische Signale, die vom Kfz gegeben werden können, kann das Wachstum metallischer Strukturen ausgelöst werden. Die Herstellung von leitfähigen Nanostrukturen ist in Zeiten einer globalen Tendenz zur Miniaturisierung eine große Herausforderung, beispielsweise zur Vergrößerung der Speicherkapazität bei gleichem Volumen: Nach Moore's Gesetz<sup>187</sup> verdoppelt sich die Speicherkapazität elektronischer Datenträger bei gleichbleibender Größe alle paar Jahre.

Die elektrochemischen Metallabscheidungen wurden auf vielseitig vorstrukturierten Substraten ausgeführt. Einerseits fanden Strukturen im Mikrometermaßstab Anwendung, die durch optische Lithographie auf Silicium hergestellt wurden. Der Vorteil dieses Systems ist die technologisch ausgereifte Herstellungsprozedur auf dem kostengünstigen Halbleiter Silicium. Andererseits konnten Strukturen im Nanometermaßstab auf den natürlichen Stufenkanten von HOPG und auf elektronenstrahlolithographisch strukturierten Monolagen auf Gold und Silicium abgeschieden werden. Die Verwendung von Monolagen auf Gold oder Silicium hat den großen Vorteil, daß durch die Elektronenstrahlolithographie

Strukturen gezielt entworfen und fabriziert werden können, während man bei Graphitoberflächen auf die natürlichen Stufenkanten als Template angewiesen ist. Die im Nanometermaßstab abgeschiedenen metallischen Strukturen waren trotz ihrer geringen Größe mechanisch sehr stabil und konnten mittels Lift-Off vom Substrat (HOPG oder Si) abgelöst werden.

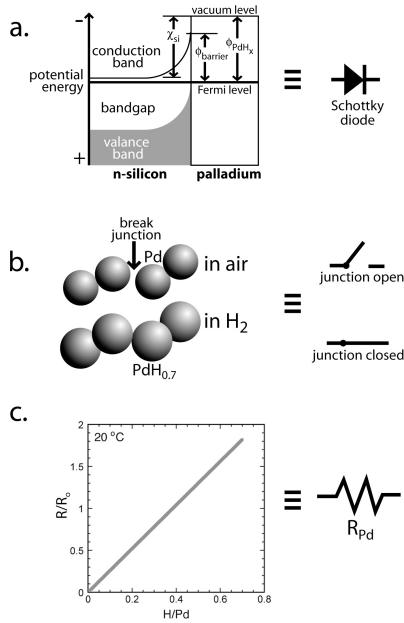
Nanostrukturen konnten auf mittels Elektronenstrahlolithographie strukturierten Monolagen auf Gold- und Siliciumoberflächen mit Auflösungen bis zu 30 nm dargestellt werden. Hierbei bestand durch die Wahl der Monolage die Möglichkeit, positive oder negative Templatstrukturen abzuscheiden. Der Zusammenhang zwischen Konzentrationsabhängigkeit und Selektivität der Abscheideprodukte wurde untersucht, wobei die höchste Selektivität bei niedrigsten Konzentrationen erreicht wurde. Die Adhäsion der auf Silicium abgeschiedenen Strukturen ist aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie des Substrates so wenig ausgeprägt, daß abgeschiedene Metallfilme sogar im Nanometermaßstab einfach abgelöst werden konnten (Abbildung 5.3). Dies birgt die Möglichkeit des Kopierens eines aufwendig im REM geschriebenen Templates in Nanometermaßstab.



**Abb. 5.3: Freistehende Kupferstruktur mit nm-Auflösung nach Kupferabscheidung und Lift-Off.**

Elektrochemische Silber- und Kupferabscheidungen auf HOPG führen zu einer selektiven Dekoration der Stufenkanten der Graphitoberfläche unter Ausbildung von Drähten im Nanometermaßstab. Diese Drähte sind mechanisch stabil und können mittels Lift-Off-Technik auf ein nicht-leitfähiges Substrat übertragen und charakterisiert werden. Der Durchmesser dieser Abscheideprodukte ist dabei proportional zur Wurzel aus der Abscheidedauer.

Metallische Mikrostrukturen wurden auf lithographisch strukturiertem Silicium untersucht. Hierzu wurden Metalle, insbesondere Palladium und Silber, elektrochemisch abgeschieden. Die entstehenden Metallfilme besitzen die Fähigkeit, Wasserstoff (Palladiumfilme) und Ammoniak (Silberfilme) zu detektieren. Aufgrund des großen Oberflächen / Volumenverhältnisses sind diese



**Abb. 5.4: Drei Mechanismen, die zur Wasserstoffdetektion der Pd/Si- $\mu$ -Kanäle beitragen.**

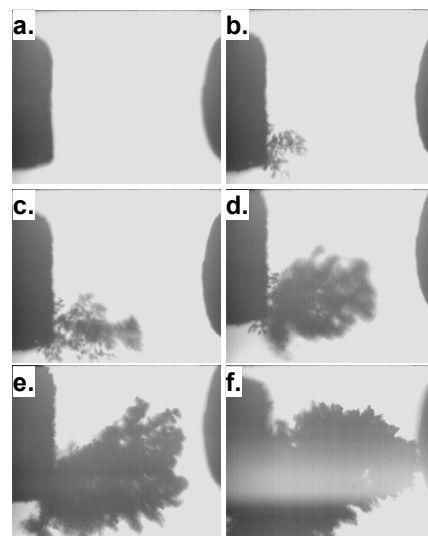
Sensoren sehr empfindlich. Der Mechanismus der Wasserstoffdetektion ist dabei abhängig vom Palladium-Bedeckungsgrad in den Si-Mikrokanälen und besteht aus dreien sich überlagernden Mechanismen, die in Abbildung 5.4 gezeigt und in 4.2 diskutiert sind. Durch geeignete Bedeckungsgrade lassen sich so Wasserstoffkonzentrationen von 0,1 - > 20 % detektieren.

Silberfilme können aufgrund des veränderten Streuquerschnitts für die Leitungselektronen in Anwesenheit von Ammoniak diesen durch eine reversible Widerstandsänderung detektieren.

Die auf Silicium abgeschiedenen Strukturen könnten also im Kraftfahrzeug als Wasserstoff- oder Ammoniaksensoren eingesetzt werden.

Ein gerichtetes Wachstum von metallischen Strukturen im elektrischen Feld konnte beispielsweise zwischen zwei Elektroden durch einfach galvanische Metallabscheidung erreicht werden (s. Abb. 5.5). Eine weitere Möglichkeit war die

Abscheidung in einer T-förmigen, lithographisch definierten Elektrodenanordnung, wobei selektiv jeweils zwei der goldbeschichteten Elektroden reversibel miteinander kontaktiert werden. Hierbei konnte eine Potentialkontrolle durch eine Referenzelektrode erreicht werden. Als Metalle für die elektrochemische Abscheidung schienen Kupfer und Palladium aussichtsreich. Innerhalb weniger Minuten konnte ein Kontaktschluß zwischen den gewünschten Elektroden mit guter Leitfähigkeit ( $R \sim 60 \Omega$  für Cu,  $30 \Omega$  für Pd) herbeigeführt werden. Dieser Kontaktschluß

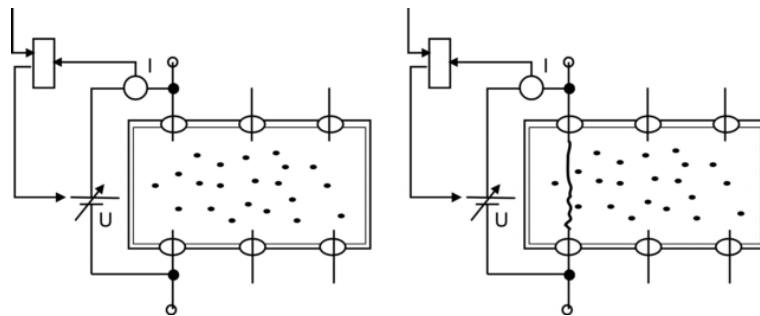


**Abb. 5.5: Gerichtetes Wachstum von leitfähigen Strukturen im elektrischen Feld.**



konnte mithilfe der dritten Elektrode und geeigneten Potentialen wieder aufgehoben werden.

In Abbildung 5.6 ist ein Entwurf zur Integration der elektrochemischen Metallabscheidung im Nano- oder Mikrometermaßstab in ein Schaltgehäuse gezeigt. Mit den oben beschriebenen Methoden könnte man zwischen zwei Elektroden entlang des elektrischen Gradienten ein gerichtetes Kontaktwachstum erreichen, das durch einen hohen Spannungspuls oder eine dritte (in Abb. 5.6 nicht eingezeichnete) Elektrode wieder rückgängig gemacht werden könnte.



**Abb. 5.6: Schaltgehäuse zum reversiblen Kontaktschluß durch gerichtete, elektrochemische Metallabscheidung zwischen einzeln adressierbaren Elektroden.**

Mit elektrochemischen Methoden konnten auf unterschiedlich strukturierten Substraten leitfähige Metallstrukturen im Nano- bis Mikrometermaßstab abgeschieden werden, die im Kraftfahrzeug z. B. wie in einem oben beschriebenen Schaltgehäuse Anwendung finden könnten. Weiterhin wurden leistungsfähige Gassensoren durch Palladium- oder Silberfilme auf Silicium hergestellt.

### *Fazit*

Die in dieser Arbeit vorgestellten Konzepte zur Realisierung selbstkonfigurierender Leitersysteme weisen einen neuen Weg in Richtung auf die Implementierung chemisch oder elektrochemisch induzierter und steuerbarer Selbstaggregationsprozesse, mit deren Hilfe reversible Schaltvorgänge ausgeführt werden können. Ein besonderes Merkmal der eingesetzten Prozesse ist dabei, daß die zu ihrer Kontrolle genutzten Parameter nicht oder nur eingeschränkt einer äußeren Versorgungsspannung (oder anderer Energieversorgung) bedürfen. Insbesondere chemisch induzierte Prozesse, wie die Selbstaggregation von Core-

Shell-Partikeln auf chemisch strukturierten Substraten basieren auf den lokalen Eigenschaften des selbstaggregierenden Systems und erlauben so die Implementierung dezentraler intelligenter Schaltbausteine in den modernen Fahrzeugbau. Auf diese Weise wird es möglich, zentrale Steuerungsapparate zu entlasten und für wichtigere Aufgaben bereitzuhalten. Gleichzeitig kann eine gewisse „Basis-Intelligenz“ auch dann im Fahrzeug aufrechterhalten werden, wenn diese zentralen Steuereinrichtungen ausfallen oder überlastet sein sollten. Nicht zuletzt erscheint eine Dezentralisierung der Verschaltungslogik auch vom fertigungstechnischen Standpunkt her attraktiv zu sein, weil sich einzelne Schnittpunkte bereits während der Montage des Fahrzeugs zu Teilnetzwerken verbinden könnten, ohne daß ein Eingriff von außen, beispielsweise durch die Monteure, erforderlich wäre.

Insgesamt erscheint der in dieser Arbeit beschrittene Weg damit ein höchst vielversprechender Ansatz für neue Konzepte in der Verschaltungslogik zu sein, dessen Impulse für die verschiedenen Bereiche der aktuellen Fahrzeugentwicklung jetzt noch gar nicht vollständig erfaßt werden können.

## 6 Verzeichnis der Abkürzungen

AFM	<b>A</b> tomic <b>F</b> orce <b>M</b> icroscopy
AR-XPS	<b>A</b> nge <b>R</b> esolved <b>X</b> -ray <b>P</b> hotoelectron <b>S</b> pectroscopy
AT	Cysteamin („ <b>A</b> minothi <b>o</b> l“)
BPT	<b>B</b> iphenylthiol
CE	<b>C</b> ounter <b>E</b> lectrode / Gegenelektrode
CV	<b>C</b> yclovoltammogramm
DMF	<b>D</b> imethylformamid
EDX	<b>E</b> nery <b>D</b> ispersive <b>X</b> -Ray
EtOH	Ethanol
EUV	<b>E</b> xtremes <b>U</b> ltraviolett
GaIn	<b>G</b> allium- <b>I</b> ndium-Eutektikum
HBP	<b>H</b> ydroxy <b>b</b> iphenyl
HF	Fluorwasserstoffsäure
HMDS	<b>H</b> examethyl <b>d</b> isilazan
HOPG	<b>H</b> ighly <b>o</b> riented <b>p</b> yrrolic <b>g</b> raphite
IHE	innere <b>H</b> elmholtzebene
LB-Film	<b>L</b> angmuir- <b>B</b> lodgett-Film
LB	<b>L</b> eitungs <b>b</b> and
LbL	<b>L</b> ayer- <b>b</b> y- <b>L</b> ayer
MFC	<b>M</b> ass <b>F</b> low <b>C</b> ontroller
MHDS	16- <b>M</b> ercapto <b>h</b> exan <b>d</b> ecan <b>s</b> äure
MPSS	3- <b>M</b> ercapto <b>p</b> ropan <b>s</b> ulfon <b>s</b> äure
μ-CP	<b>M</b> icro- <b>c</b> ontact <b>p</b> rinting, Mikrokontaktdrucken
ODT	<b>O</b> ctadecan <b>t</b> hiol
AHE	äußere <b>H</b> elmholtzebene
OPD	<b>O</b> verpotential <b>D</b> eposition
p.a.	<b>p</b> ro <b>a</b> nalyse, zur Analyse
PAH	<b>P</b> oly( <b>a</b> llylamin <b>h</b> ydrochlorid)
PECVD	<b>P</b> lasma <b>E</b> nhanced <b>C</b> hemical <b>V</b> apor <b>D</b> eposition
PEI	<b>P</b> oly <b>e</b> thylenimin

PS	<b>P</b> olystyrol
PSS	<b>P</b> oly(natrium <b>s</b> tyrol <b>s</b> ulfonat)
PVD	<b>P</b> hysical <b>V</b> apor <b>D</b> eposition
PZC	<b>P</b> otential of <b>z</b> ero <b>c</b> harge, Nullladungspotential
RE	<b>R</b> eferenz <b>e</b> lektrode
REM	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop
RF	<b>R</b> adiofrequenz
RIE	<b>R</b> eactive <b>I</b> on <b>E</b> tching
RT	<b>R</b> aum <b>t</b> emperatur
SAM	<b>S</b> elbstaggrierende <b>M</b> onolage
SAM	<b>S</b> canning <b>A</b> uger <b>M</b> icroprobe
SCE	<b>S</b> tandard <b>C</b> alomel <b>E</b> lectrode
TEM	<b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskop
THF	<b>T</b> etrahydrofuran
UHV	<b>U</b> ltrahochvakuum
UPD	<b>U</b> nderpotential <b>D</b> eposition
upm	<b>U</b> mdrehungen <b>p</b> ro <b>M</b> inute
UV	<b>U</b> ltraviolett
VB	<b>V</b> alenzband
w. E.	<b>w</b> illkürliche <b>E</b> inheiten
WE	<b>W</b> orking <b>e</b> lectrode, Arbeitselektrode
XPS	<b>X</b> -ray <b>P</b> hotoelectron <b>S</b> pectroscopy

## 7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> DaimlerChrysler AG, *HighTech Report* **2002**, 2, 12.
- <sup>2</sup> Slansky, L., *Folienschaltung als Verdrahtungsmedium*, Vortrag, **2001**.
- <sup>3</sup> Hofmann, P., *Beschreibung einer evolutionären Architektur für Fahrzeuge*, DaimlerChrysler Technischer Bericht 10, **2002**, Hofmann, P., *Zukünftige EE-Architekturen*, Vortrag, Euroforum-Konferenz: Elektronik im Kraftfahrzeug, München, **2002**.
- <sup>4</sup> Mack, T. G. A., Koester, M. P., Pollerberg, G. E., *Mol. Cell. Neurosci.* **2000**, 15, 51.
- <sup>5</sup> Campbell, N. A., *Biologie*, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1998**, 1081.
- <sup>6</sup> Tessier-Lavigne, M., Goodman, C. S., *Science* **1996**, 274, 1123.
- <sup>7</sup> Tien, J., Breen, T. L., Whitesides, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12670, Choi, I. S., Bowden, N., Whitesides, G. M., *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3265, Breen, T. L., Tien, J., Oliver, S. R. J., Hadzic, T., Whitesides, G. M., *Science* **1999**, 284, 948.
- <sup>8</sup> Tien, J., Terfort, A., Whitesides, G. M., *Langmuir* **1997**, 13, 5349.
- <sup>9</sup> Grzybowski, B. A., Stone, H. A., Whitesides, G. M., *Nature* **2000**, 405, 1033, Terfort, A., Whitesides, G. M., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 470, Terfort, A., Bowden, N., Whitesides, G. M., *Nature* **1997**, 386, 162, Bowden, N., Terfort, A., Carbeck, J., Whitesides, G. M., *Science* **1997**, 276, 233.
- <sup>10</sup> Duan, X. F., Huang, Y., Cui, Y., Wang, J. F., Lieber, C. M., *Nature* **2001**, 409, 66.
- <sup>11</sup> Huang, Y., Duan, X. F., Wei, Q. Q., Lieber, C. M., *Science* **2001**, 291, 630, Huang, Y., Duan, X. F., Cui, Y., Lauhon, L. J., Kim, K. H., Lieber, C. M., *Science* **2001**, 294, 1313, Cui, Y., Wei, Q. Q., Park, H. K., Lieber, C. M., *Science* **2001**, 293, 1289.
- <sup>12</sup> Smith, P. A., Nordquist, C. D., Jackson, T. N., Mayer, T. S., Martin, B. R., Mbindyo, J. K. N., Mallouk, T. E., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 1399.
- <sup>13</sup> Mbindyo, J. K. N., Reiss, B. D., Martin, B. R., Keating, C. D., Natan, M. J., Mallouk, T. E., *Adv. Mater.* **2001**, 13, 249.
- <sup>14</sup> Bradley, J. C., Chen, H. M., Crawford, J., Eckert, J., Ernazarova, K., Kurzeja, T., Lin, M., McGee, M., Nadler, W., Stephens, S. G., *Nature* **1997**, 389, 268, Bradley, J. C., Ma, Z. M., Stephens, S. G., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 374, Bradley, J. C., Crawford, J., McGee, M., Stephens, S. G., *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, L45, Bradley, J. C., Crawford, J., Ernazarova, K., McGee, M., Stephens, S. G., *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1168, Bradley, J. C., Ma, Z. M., Clark, E., Crawford, J., Stephens, S. G., *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 194.
- <sup>15</sup> Hermanson, K. O., Lumsdon, S. O., Williams, J. P., Kaler, E. W., Velez, O. D., *Science* **2001**, 294, 1082, Velez, O. D., Kaler, E. W., *Langmuir* **1999**, 15, 3693.
- <sup>16</sup> Brand, H. R., *Phys. Bl.* **1991**, 47, 983, Sun, S., Murray, C. B., *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 4325.
- <sup>17</sup> Collier, C. P., Mattersteig, G., Wong, E. W., Luo, Y., Beverly, K., Sampaio, J., Raymo, F. M., Stoddart, J. F., Heath, J. R., *Science* **2000**, 289, 1172.
- <sup>18</sup> Reed, M. A., Chen, J., Rawlett, A. M., Price, D. W., Tour, J. M., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 3735,

- Ellenbogen, J. C., Love, J. C., *Pink book*, Mitre Nanosystems Group, Virginia, **1999**.
- <sup>19</sup> Löwen, H., *Phys. Bl.* **1995**, 3, 165.
- <sup>20</sup> Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1987**.
- <sup>21</sup> O'Brien, R., Mann, R., *Measuring Zeta Potential*, Colloidal Dynamics, Warwick, R.I., USA, **2002**, [www.colloidal-dynamics.com](http://www.colloidal-dynamics.com), Hunter, R. J., *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic, New York, **1981**.
- <sup>22</sup> Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**.
- <sup>23</sup> *An Introduction to Zeta Potential and its Measurement*, Malvern Instruments Ltd., **2000**, <http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs8.html>.
- <sup>24</sup> Blodgett, K. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 495, Blodgett, K. B., Langmuir, I., *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964, Kuhn, H., Möbius, D., *Angew. Chem.* **1971**, 46, 672.
- <sup>25</sup> Decher, G., in *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 1.
- <sup>26</sup> Decher, G., Hong, J. D., Schmitt, J., *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831.
- <sup>27</sup> Farhat, T., Schlenoff, J., *Solid State Lett.* **2002**, 5, B13.
- <sup>28</sup> Hattori, H., *Adv. Mater.* **2001**, 13, 51.
- <sup>29</sup> Elbert, D. L., Herbert, C. B., Hubbell, J. A., *Langmuir* **1998**, 15, 5355.
- <sup>30</sup> Caruso, F., Niikura, K., Furlong, D. N., Okahata, Y., *Langmuir* **1997**, 13, 3427, Yoon, H. C., Kim, H. S., *Anal. Chem.* **2000**, 72, 922.
- <sup>31</sup> Lee, J. K., Yoo, D. S., Handy, E. S., Rubner, M. F., *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1686, Cooper, T. M., Campbell, A. L., Crane, R. L., *Langmuir* **1995**, 11, 2713.
- <sup>32</sup> Lvov, Y., Decher, G., Möhwald, H., *Langmuir* **1993**, 9, 481, Cheung, J. H., Fou, A. F., Rubner, M. F., *Thin Solid Films* **1994**, 244, 985.
- <sup>33</sup> Picart, C., Lavalle, P., Hubert, P., Cuisinier, F. J. G., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J. C., *Langmuir* **2001**, 17, 7414, Lang, J., Lin, M. H., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 11393.
- <sup>34</sup> Feldheim, D. L., Grabar, K. C., Natan, M. J., Mallouk, T. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7640, Kleinfeld, E. R., Ferguson, G. S., *Science* **1994**, 265, 370, Cassagneau, T., Guerin, F., Fendler, J. H., *Langmuir* **2000**, 16, 7318, Musick, M. D., Keating, C. D., Lyon, L. A., Botsko, S. L., Pena, D. J., Holliday, W. D., Mcevoy, T. M., Richardson, J. N., Natan, M. J., *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2869.
- <sup>35</sup> Yang, W., Trau, D., Renneberg, R., Yu, N. T., Caruso, F., *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 234, 356, Yang, W., Trau, D., Lehmann, M., Caruso, F., Yu, N. T., Renneberg, R., *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5480.
- <sup>36</sup> Caruso, F., Schüler, C., *Langmuir* **2000**, 16, 9595, Lvov, Y., Caruso, F., *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4212.
- <sup>37</sup> Antipov, A. A., Sukhorukov, G. B., Donath, E., Möhwald, H., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2281, Shi, X., Caruso, F., *Langmuir* **2001**, 17, 2036.
- <sup>38</sup> Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, 2<sup>nd</sup> ed.,

**1991.**

- <sup>39</sup> Brown, K. R., Natan, M. J., *Langmuir* **1998**, *14*, 726.
- <sup>40</sup> Sukhorukov, G. B., Donath, E., Lichtenfeld, H., Knippel, E., Knippel, M., Möhwald, H., *Colloids Surf. A*, **1998**, *137*, 253.
- <sup>41</sup> Caruso, F., Sukhorukov, G., in *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 334.
- <sup>42</sup> Handbuch zum Zetasizer 4, Malvern Instruments.
- <sup>43</sup> Decher, G., Schmitt, J., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1992**, *89*, 160.
- <sup>44</sup> Donath, E., Sukhorukov, G. B., Caruso, F., Davis, S. A., Möhwald, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2202, Sukhorukov, G. B., Donath, E., Davis, S. A., Lichtenfeld, H., Caruso, F., Popov, V. I., Möhwald, H., *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 759.
- <sup>45</sup> Möhwald, H., in *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 363.
- <sup>46</sup> Radtchenko, I. L., Sukhorukov, G. B., Lepopratti, S., Khomutov, G. B., Donath, E., Möhwald, H., *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *230*, 272.
- <sup>47</sup> Hoogeveen, N. G., Stuart, M. A. C., Fleer, G., Böhmer, M. R., *Langmuir* **1996**, *12*, 3675, Caruso, F., Fiedler, H., Haage, K., *Colloids Surf. A* **2000**, *169*, 287, Moya, S., Donath, E., Sukhorukov, G. B., Auch, M., Baumler, H., Lichtenfeld, H., Möhwald, H., *Macromolecules* **2000**, *33*, 4538.
- <sup>48</sup> Dante, S., Advincula, R., Frank, C. W., Stroeve, P., *Langmuir* **1999**, *15*, 193, Picart, C., Lavalle, P., Hubert, P., Cuisinier, F. J. G., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J. C., *Langmuir* **2001**, *17*, 7414.
- <sup>49</sup> Advincula, R., Aust, E., Meyer, W., Knoll, W., *Langmuir* **1996**, *12*, 3536, Caruso, F., Niikura, K., Furlong, D. N., Okahata, Y., *Langmuir* **1997**, *13*, 3422.
- <sup>50</sup> Dubas, S. T., Schlenoff, J. B., *Langmuir* **2001**, *17*, 7725, Lavalle, P., Gergely, C., Cuisinier, F. J. G., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J. C., Picart, C., *Macromolecules* **2002**, *35*, 4458.
- <sup>51</sup> Muller, M., Rieser, T., Lunchwitz, K., Meierhaack, J., *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 607.
- <sup>52</sup> Mcaloney, R. A., Goh, M. C., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10729.
- <sup>53</sup> Ladam, G., Schaad, P., Voegel, J. C., Schaaf, P., Decher, G., Cuisinier, J. F. G., *Langmuir* **2000**, *16*, 1249.
- <sup>54</sup> Schmickler, W., *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, Braunschweig, **1996**.
- <sup>55</sup> Becka, A. M., Miller, C. J., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6233.
- <sup>56</sup> Felgenhauer, T., *Elektrochemische Charakterisierung, molekulare Auflösung und Strukturierung von selbstaggregierenden Monolagen aus aromatischen Thiolen*, Dissertation, Univ. Heidelberg, **2002**.
- <sup>57</sup> Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- <sup>58</sup> Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, VCH, Weinheim, **1994**.
- <sup>59</sup> Pötzschke, R. T., *Nanostrukturierung von Festkörperoberflächen durch elektrochemische Metallphasenbildung*, Dissertation, Univ. Karlsruhe, **1998**, Fischer, H., *Elektrolytische Abscheidung*

und *Elektrokristallisation von Metallen*, Springer, Berlin, **1954**.

<sup>60</sup> Bauer, E., v. d. Merwe, F., *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 3657, Markov, I., Kaischew, R., *Thin Solid Films* **1976**, 32, 163, Matthews, J. W., Jackson, D. C., Chambers, A., *Thin Solid Films* **1975**, 26, 129.

<sup>61</sup> Morcos, I., *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 1801.

<sup>62</sup> Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, CA, **1991**.

<sup>63</sup> West, R. C., Astle, M. J., *Handbook of Chemistry and Physics*, 60<sup>th</sup> Ed., Chem. Rubber Co., Cleaveland, **1980**.

<sup>64</sup> Bond, A. M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York **1980**, Kissinger, P. T., Heineman, W. R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1984**.

<sup>65</sup> Wallraff, G. M., Hinsberg, W. D., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1801.

<sup>66</sup> Hatzakis, M. J., *Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 1033.

<sup>67</sup> Müller, H. U., Zharnikov, M., Völkel, B., Schertel, A., Harder, P., Grunze, M., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7949.

<sup>68</sup> Ito, T., Okazaki, S., *Nature* **2000**, 406, 1027.

<sup>69</sup> Klein, M. V., *Optics*, Wiley, New York, **1970**.

<sup>70</sup> Xia, Y., Rogers, J. A., Paul, K. E., Whitesides, G. M., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1823.

<sup>71</sup> Batson, P. E., *Nature* **1993**, 366, 727, Muller, D. A., Tzou, Y., Raj, R., Silcox, J., *Nature* **1993**, 366, 725.

<sup>72</sup> Kyser, D. F., *J. Vac. Sci. Technol. B* **1983**, 1, 1391, David, C., Dissertation, Universität Göttingen, Shaker, Aachen **1993**.

<sup>73</sup> Greeneich, J. S., *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, 16, 1749.

<sup>74</sup> Völkel, B., Kaltenpoth, G., Nottbohm, C. T., Küller, A., Paul, A., Eck, W., Gölzhäuser, A., Handrea, M., Sahre, M., Kautek, W., *Surf. Sci.* **2003**, *submitted*.

<sup>75</sup> z. B. Heister, K., *Aliphatische und Aromatische Thiolate auf Gold- und Silber-Oberflächen: Studien zur Selbstaggregation, Photoionisation und Bestrahlungssensitivität*, Dissertation, Univ. Heidelberg, **2001**.

<sup>76</sup> Geyer, W., *Strukturierung selbstaggregierender Monolagen mit Elektronen*, Dissertation, Univ. Heidelberg, **2001**.

<sup>77</sup> Zharnikov, M.; Geyer, W.; Gölzhäuser, A.; Frey, S.; Grunze, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3163.

<sup>78</sup> Geyer, W.; Stadler, V.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Gölzhäuser, A.; Grunze, M., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 2401.

<sup>79</sup> Stadler, V., *Chemische Nanolithographie mit Elektronenstrahlen an Biphenyl-Monoschichten*,



*Dissertation*, Univ. Heidelberg, **2001**.

<sup>80</sup> Küller, A., Eck, W., Stadler, V., Geyer, W., Gölzhäuser, A., *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3776.

<sup>81</sup> Kaltenpoth, G.; Völkel, B.; Nottbohm, C. T.; Gölzhauser, A.; Buck, M., *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 2734.

<sup>82</sup> Schloerholz, M., *Hydroxamsäuren als Ankergruppen für niedermolekulare und polymere Materialien auf Metalloberflächen*, Dissertation, Univ. Heidelberg, **2002**.

<sup>83</sup> Ertl, G., Küppers, J., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.

<sup>84</sup> Liebich, A., *Winkelabhängige Röntgenphotoelektronenspektroskopie von selbstaggregierenden Monolagen auf Gold und Silber*, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg, **2000**.

<sup>85</sup> Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709, Tougaard, S., *Surf. Interface Anal.* **1988**, *11*, 453, Tokutaka, H., Ishihara, N., Nishimori, K., Kishida, S. S., Isimoto, K., *Surf. Interface Anal.* **1992**, *18*, 679.

<sup>86</sup> Köhn, F., Diplomarbeit, Univ. Heidelberg, **1998**.

<sup>87</sup> Yeh, J. J., Lindau, I., *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1-155, Scofield, J. *Electr. Spec. and Rel. Phen.* **1976**, *8*, 129.

<sup>88</sup> Grunze, M., *XPS - Quantitative Analyse*, Heidelberg, **1999**.

<sup>89</sup> Tompkins, H. G., *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, Inc., San Diego, CA, USA, **1993**, Bastuck, T., *In-situ-Untersuchung von organisch/anorganischen Grenzflächen mit spektraler Ellipsometrie*, Dissertation, Univ. Heidelberg, **2002**.

<sup>90</sup> Gittins, D. I., Susha, A. S., Schoeler, B., Caruso, F., *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 508.

<sup>91</sup> Albert, G., Diplomarbeit, Univ. Heidelberg, **1996**.

<sup>92</sup> Relies, H. M., Pizzolato, G., *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2249, Sabatani, E., Cohen-Boulakia, J., Bruening, M., Rubinstein, I., *Langmuir* **1993**, *9*, 2974.

<sup>93</sup> Küller, A., *Nanostrukturierung von Biphenylmonolagen auf Siliciumoberflächen*, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg, **2001**.

<sup>94</sup> Cleland, G., Horrocks, B. R., Houlton, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 4001.

<sup>95</sup> Grundner, M., Jacob, H., *Appl. Phys.* **1986**, *A39*, 73.

<sup>96</sup> Chabal, Y. J., Higashi, G. S., Raghavachari, K., Burrows, V. A., *J. Vac. Sci. Technol.* **1989**, *A7*, 2104, Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Trucks, G. W., Raghavachari, K., *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 656.

<sup>97</sup> Ermantraut, E., Wohlfahrt, K., Tichelaar, W., *Ultramicroscopy* **1998**, *74*, 75.

<sup>98</sup> Gölzhäuser, A., Geyer, W., Stadler, V., Eck, W., Grunze, M., Edinger, K., Weimann, T., Hinze, P., *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, *18*, 3414.

<sup>99</sup> Xia, Y., Whitesides, G. M., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568.

<sup>100</sup> Grabar, K. C., Allison, K. J., Baker, B. E., Brown, K. R., Freeman, R. G., Fox, A. P., Keating, C. D., Musick, M. D., Natan, M. J., *Langmuir* **1996**, *12*, 2353.

- <sup>101</sup> Ji, T., Lirtsman, V. G., Avny, Y., Davidov, D., *Adv. Mater.* **2002**, *13*, 1253.
- <sup>102</sup> Kaltenpoth, G., Schnabel, P., Menke, E., Grunze, M., Penner, R. M., *Anal. Chem.* **2003**, in press.
- <sup>103</sup> Walter, E. C., Murray, B. J., Favier, F., Kaltenpoth, G., Grunze, M., Penner, R. M., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11407.
- <sup>104</sup> Caruso, F., Caruso, R. A., Möhwald, H., *Science* **1998**, *282*, 1111.
- <sup>105</sup> *Measuring High Zeta Potentials*, Colloidal Dynamics Inc., Warwick, RI, USA, **1999**.
- <sup>106</sup> Kreibig, U., Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Heidelberg, **1995**.
- <sup>107</sup> Oldenburg, S. J., Averitt, R. D., Westcott, S. L., Halas, N. J., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 243.
- <sup>108</sup> Moulder, J. F., Stickle, W. E., Sobol, P. E., Bomben, K. D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer-Corp., Minnesota, **1992**.
- <sup>109</sup> Citrin, P. H., Wertheim, G. K., Baer, Y., *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 1425.
- <sup>110</sup> Wertheim, G. K., *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 319, Wertheim, G. K., DiCenzo, S. B., Youngquist, S. E., *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 2310.
- <sup>111</sup> Boyen, H. G., Herzog, T., Kästle, G., Weigl, F., Ziemann, P., Spatz, J. P., Möller, M., Wahrenberg, R., Garnier, M. G., Oelhafen, P., *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 075412.
- <sup>112</sup> Kim, E., Xia, Y., Whitesides, G. M., *Nature* **1995**, *376*, 581.
- <sup>113</sup> Hayward, R. C., Saville, D. A., Aksay, I. A., *Nature* **2000**, *404*, 56.
- <sup>114</sup> Aizenberg, J., Braun, P. V., Wiltzius, P., *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2997.
- <sup>115</sup> Himmelhaus, M., Takei, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 496.
- <sup>116</sup> Chen, K. M., Jiang, X., Kimerling, L. C., Hammond, P. T., *Langmuir* **2000**, *16*, 7825.
- <sup>117</sup> Zheng, H., Lee, I., Rubner, M. F., Hammond, P. T., *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 569, Zheng, H., Rubner, M. F., Hammond, P. T., *Langmuir* **2002**, *18*, 4505, Lee, I., Zheng, H., Rubner, M. F., Hammond, P. T., *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 572.
- <sup>118</sup> Freeman, R. G., Grabar, K. C., Allison, K. J., Bright, R. M., Davies, J. A., Guthrie, A. P., Hommer, M. B., Jackson, M. A., Smith, P. C., Walter, D. G., Natan, M. J., *Science* **1995**, *267*, 1629.
- <sup>119</sup> Chumanov, G., Sokolov, K., Gregory, B. W., Cotton, T. M., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9466.
- <sup>120</sup> Kjellander, R., Marcelja, S., Quirk, J. P., *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *126*, 194.
- <sup>121</sup> Andelman, D., in *Handbook of Biological Physics*, Vol. 1, Elsevier, **1995**.
- <sup>122</sup> Moreira, A. G., Netz, R. R., *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 078301.
- <sup>123</sup> Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Grunze, M., Slansky, L., *Patentanmeldung P802852*, **2003**.
- <sup>124</sup> Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Grunze, M., Slansky, L., *Patentanmeldung P802851*, **2003**.
- <sup>125</sup> Brezesinski, G., Mögel, H. J., *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1993**.
- <sup>126</sup> Holleman, A. F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de

Gruyter Verlag, Berlin, **1985**.

<sup>127</sup> Pohl, H. A., *Dielectrophoresis*, Cambridge University Press, Cambridge, **1978**.

<sup>128</sup> Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Slansky, L., Caruso, F., Grunze, M., *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1113.

<sup>129</sup> Lundström, K. I., Shivaraman, M. S., Svensson, C. M., *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 3876, Lundström, I., Shivaraman, S., Svensson, C., Lundkvist, L., *Appl. Phys. Lett.* **1975**, *26*, 55, Lundström, I., DiStefano, T., *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 23.

<sup>130</sup> Dwivedi, D., Dwivedi, R., Srivastava, S. K., *Sens. Actuators* **2000**, *71*, 161.

<sup>131</sup> Eriksson, M., Ekedahl, L. G., *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 3947.

<sup>132</sup> Butler, M.A., *J. Appl. Phys.* **1985**, *58*, 2044, Shivaraman, M. S., Lundström, I., Svensson, C., Hammarsten, H., *Electron. Lett.* **1976**, *12*, 483.

<sup>133</sup> Polishchuk, V., Souteyrand, E., Martin, J. R., Strikha, V. I., Skhryshevsky, V. A., *Anal. Chim. Acta* **1998**, *375*, 205.

<sup>134</sup> Lundström, I., *Sens. Actuators* **1981**, 403.

<sup>135</sup> Lewis, F. A., *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, New York, **1967**.

<sup>136</sup> Dankert, O., Pundt, A., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1618.

<sup>137</sup> Favier, F., Walter, E. C., Zach, M. P., Benter, T., Penner, R. M., *Science* **2001**, *293*, 2227.

<sup>138</sup> Nordheim, L., *Ann. Phys.* **1931**, *9*, 607.

<sup>139</sup> Hughes, R. C., Schubert, W. K., *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 542.

<sup>140</sup> Hughes, R. C., *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, C322.

<sup>141</sup> Ruths, P. F., Ashok, S., Fonash, S. J., Ruths, J. M., *IEEE Trans. Electron. Devices* **1981**, *ED28*, 1003.

<sup>142</sup> Ji, C. X., Oskam, G., Searson, P. C., *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, C746, Ji, C. X., Oskam, G., Searson, P. C., *Surf. Sci.* **2001**, *492*, 115, Oskam, G., Searson, P. C., *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2199, Oskam, G., Long, J. G., Natarajan, A., Searson, P. C., *J. Phys. E. Appl. Phys.* **1998**, *31*, 1927.

<sup>143</sup> Stiger, R., Craft, B., Penner, R. M., *Langmuir* **1999**, *15*, 790.

<sup>144</sup> Fransaer, J., Penner, R. M., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7643.

<sup>145</sup> Penner, R. M., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8672.

<sup>146</sup> Liu, H., Ng, K., Zach, M. P., Penner, R. M., *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 671, Penner, R. M., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3339, Liu, H., Favier, F., Ng, K., Zach, M. P., Penner, R. M., *Electrochimica Acta* **2001**, *47*, 671, Liu, H., Penner, R. M., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9131.

<sup>147</sup> Anderton, C., Strother, N., Pote, J., Foley, R., Rebeiz, K., Nesbit, S., Craft, A., *Scripta Mater.* **1996**, *35*, 1013, Rebeiz, K., Craft, A., *J. Energ. Eng.-Asce.* **2000**, *126*, 95.

<sup>148</sup> Anton, R., Neukirch, U., Harsdorff, M. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 7422.

- <sup>149</sup> Allongue, P., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, **1992**, 23, 239.
- <sup>150</sup> Pöttschke, R. T., *Nanostrukturierung von Festkörperoberflächen durch elektrochemische Metallphasenbildung*, Dissertation, Univ. Karlsruhe, **1998**.
- <sup>151</sup> Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, **1981**.
- <sup>152</sup> Lewis, F. A., Kandarsany, K., Tong, X. Q., *Solid State Phenom.* **2000**, 73, 268.
- <sup>153</sup> Kim, C. K., Lee, J. H., Lee, Y. H., Cho, N. I., Kim, D. J., Kang, W. P., *J. Electron. Mater.* **1999**, 28, 202.
- <sup>154</sup> Kang, W. P., Gurbuz, Y., *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 8175.
- <sup>155</sup> Dayal, A., Finzel, H. U., Wißmann, P., *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 32, 53, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- <sup>156</sup> Penner, R. M., *schriftliche Mitteilung*.
- <sup>157</sup> Li, C. Z., Sha, H., Tao, N. J., *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 6775.
- <sup>158</sup> Gland, J. L., Sexton, B. A., Mitchell, G. E., *Surf. Sci.* **1982**, 115, 623.
- <sup>159</sup> Thornburg, D. M., Madix, R. J., *Surf. Sci.* **1989**, 220, 268, Guo, X. C., Madix, R. J., *Surf. Sci.* **2002**, 501, 37.
- <sup>160</sup> Bendahan, M., Lauque, P., Lambert-Mauriat, C., Carchano, H., Seguin, J. L., *Sens. Actuators* **2002**, B 84, 6.
- <sup>161</sup> Moos, R., Müller, R., Plog, C., Knezevic, A., Leye, H., Irion, E., Braun, T., Marquardt, K. J., Binder, K., *Sens. Actuators* **2002**, B83, 181.
- <sup>162</sup> Chabukswar, V. V., Pethkar, S., Athawale, A. A., *Sens. Actuators* **2001**, B77, 657, Koul, S., Chandra, R., Dhawan, S. K., *Sens. Actuators* **2001**, B75, 151, Penza, M., Milella, E., Alba, M. B., Quirini, A., Vasanelli, L., *Sens. Actuators* **1997**, B40, 205.
- <sup>163</sup> Xu, C. N., Miura, N., Ishida, Y., Matsuda, K., Yamazoe, N., *Sens. Actuators* **2000**, B65, 163, Moseley, P. T., Williams, D. E., *Polyhedron* **1989**, 8, 1615, Romanovskaya, V., Ivanovskaya, M. Bogdanov, P., *Sens. Actuators* **1999**, B56, 31.
- <sup>164</sup> Nylander, C., Liedberg, B., Lind, T., *Sens. Actuators* **1982**, 3, 79, Challener, W. A., Ollmann, R. R., Kam, K. K., *Sens. Actuators* **1999**, B56, 254.
- <sup>165</sup> Datenblatt Shipley, Microposit® S1800® Series Photo Resist, [www.shipley.com](http://www.shipley.com).
- <sup>166</sup> Kolb, D. M., *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1198.
- <sup>167</sup> Bradley, J. C., Chen, H. M., Crawford, J., Eckert, J., Ernazarova, K., Kurzeja, T., Lin, M., McGee, M., Nadler, W., Stephens, S. G., *Nature* **1997**, 389, 268.
- <sup>168</sup> Morpurgo, A. F., Marcus, C. M., Robinson, D. B., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2084, Von Gutfeld, R. J., Vigliotti, D. R., *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 2584.
- <sup>169</sup> Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Grunze, M., Slansky, L., *Patentanmeldung P800319*, **2003**.
- <sup>170</sup> Morcos, I., *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 1801.

- <sup>171</sup> Zach, M. P., Inazu, K., Hemminger, J. C., Penner, R. M., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3206.
- <sup>172</sup> Zangwill, A., *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, U. K., **1988**.
- <sup>173</sup> Rice, R. J., McCreery, R. L., *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1637, Bowling, R. J., McCreery, R. L., Pharr, C. M., Engstrom, R. C., *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 2763.
- <sup>174</sup> Penner, R. M., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3339.
- <sup>175</sup> Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, A., Heckelman, P. E., *The Merck Index*, 11<sup>th</sup> Edition, Rahway, N. J., USA, **1989**.
- <sup>176</sup> <http://www.humboldt.edu/~rap1/C110.F02/C110Notes/C110n04Sept.htm>.
- <sup>177</sup> Zach, M. P., Ng, K. H., Penner, R. M., *Science* **2000**, *290*, 2120.
- <sup>178</sup> Jung, F. T. T., Schlitter, R., Gimzewski, J. K., Himpsel, F. J., *Appl. Phys. A* **1995**, *61*, 467.
- <sup>179</sup> Sondag-Huethorst, J. A. M., van Helleputte, H. R. J., Fokkink, L. G. J., *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 285.
- <sup>180</sup> Felgenhauer, T., Yan, C. Geyer, W., Rong, H. T., Gölzhäuser, A., Buck, M., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3323.
- <sup>181</sup> Frey, S.; Rong, H.-T.; Heister, K.; Yang, Y.-J.; Buck, M.; Zharnikov, M., *Langmuir* **2002**, *18*, 3142.
- <sup>182</sup> Seshardi, K., Froyd, K., Parikh, K., Allara, D. L., Lercel, M. J., Craighead, H. G., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15900, Müller, H. U., Zharnikov, M., Völkel, B., Schertel, A., Harder, P., Grunze, M., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7949, Heister, K., Zharnikov, M., Grunze, M., Johannson, L. S. O., Ulman, A., *Langmuir* **2001**, *17*, 8, Olsen, C., Rowntree, P. A., *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3750.
- <sup>183</sup> Schneeweiss, M. A., Hagenström, H., Esplandiu, M. J., Kolb, D. M., *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 537, Schneeweiss, M. A., Kolb, D. M., *Phys. Status. Solidi A* **1999**, *173*, 51, Gilbert, S. E., Cavalleri, O., Kern, K., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12123.
- <sup>184</sup> Cavalleri, O., Gilbert, S. E., Kern, K., *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *269*, 479, Cavalleri, O., Bittner, A. M., Kind, H., Kern, K., *Z. Phys. Chem.* **1999**, *208*, 107, Eliadis, E. D., Nuzzo, R. G., Gewirth, A. A., Alkire, R. C., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 96, Sondag-Huethorst, J. A. M., Fokkink, L. G. J., *Langmuir* **1995**, *11*, 2237.
- <sup>185</sup> Itaya, K., Tomita, E., *Surf. Sci.* **1988**, *201*, L507, Sonnenfeld, R., Schardt, B., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1172.
- <sup>186</sup> Völkel, B., Kaltenpoth, G., Gölzhäuser, A., Buck, M., *Steuerung der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf Gold mittels elektronenstrukturierter SAMs*, Poster DPG-Tagung, Dresden, **2003**.
- <sup>187</sup> Moore, G. E., *Electronics* **1965**, *38*, 8.



## 8 Publikationsliste

Völkel, B., Kaltenpoth, G., Nottbohm, C. T., Küller, A., Paul, A., Eck, W., Gölzhäuser, A., Handrea, M., Sahre, M., Kautek, W.: „Electrodeposition of copper and cobalt nanostructures using self-assembled monolayer templates“, *Surf. Sci.* **2003**, *submitted*.

Kaltenpoth, G., Schnabel, P., Menke, E., Walter, E. C., Grunze, M., Penner, R. M.: „Multi-Mode Detection of Hydrogen Gas Using Palladium-Covered Silicon  $\mu$ -Channels“, *Anal. Chem.* **2003**, *in press*.

Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Slansky, L., Caruso, F., Grunze, M.: „Conductive Core-Shell Nanoparticles: An Approach to self-assembled Electrical Circuits“, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1113-1118, *Cover picture*.

Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Slansky, L., Grunze, M., Patentanmeldung P800319, **2003**.

Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Slansky, L., Grunze, M., Patentanmeldung P802851, **2003**.

Kaltenpoth, G., Himmelhaus, M., Slansky, L., Grunze, M., Patentanmeldung P802852, **2003**.

Kaltenpoth, G., Völkel, B., Nottbohm, C. T., Buck, M., Gölzhäuser, A.: „Electrode Modification by electron-induced patterning of self-assembled monolayers“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 2734-2738.

Walter, E. C., Murray, B., Favier, F., Kaltenpoth, G., Grunze, M., Penner, R. M.: „A General Method for the Size-Selective Electrodeposition of Noble and Coinage Metal Nanowires“, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11407-11411.

Kaltenpoth, G., Siebert, W., Stubhan, F., Wang, X., Luo, L.: „Moisture-resistant barrier properties of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Films prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“, *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *161*, 96-101.

Xia, C., Huang, W., Xu, B., Kaltenpoth, G., Cheng, Z.: „A study of moisture diffusion in plastic packaging“, *J. Electron. Mat.* **2002**, *31*, 449-455.

Wacker, A., Yan, C. G., Kaltenpoth, G., Ginsberg, A., Arif, A. M., Ernst, R. D., Pritzkow, H., Siebert, W.: „Metal complexes of anionic 3-borane-1-alkyl-imidazole-2-ylidene derivatives“, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 195-202.

Kaltenpoth, G., Siebert, W., Xie, X. M., Stubhan, F.: „The effect of PECVD SiN<sub>x</sub> moisture barrier layers on the degradation of a Flip Chip underfill material“, *Sold. Surf. Mount Technol.* **2001**, *3*, 12-15.



## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Michael Grunze, Herrn Dr. Michael Himmelhaus und Herrn Prof. Dr. Armin Gölzhäuser danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis und für die Betreuung während der Doktorarbeit. Weiterhin möchte ich ihnen für die gewährten Optionen und die Diskussionsbereitschaft hinsichtlich der Bearbeitung meines Themas danken.

Der DaimlerChrysler AG, insbesondere Herrn Dr. Dr. Hettich, Herrn Dr. Senske, Herrn Lorenz Slansky, Herrn Dr. Werner Gölz und Herrn Ulrich Thelen, danke ich für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, die aktuellen Forschungsthemen der DaimlerChrysler AG kennenzulernen. Weiterhin danke ich für die Fahrten mit dem ein oder anderen Dienstwagen und insbesondere für die Finanzierung während der Doktorarbeit. Mein spezieller Dank gilt Werner für die ununterbrochene Unterstützung und Lorenz für viele gemeinsame Bierchen.

Bei Prof. Reginald M. Penner von der University of California, Irvine, möchte ich mich für zwei äußerst fruchtbare Forschungsaufenthalte bedanken, in denen er mich stets nach Kräften unterstützt hat. Mein Dank gilt auch den Mitgliedern seines Arbeitskreises, insbesondere Benjamin J. Murray und Erik Menke.

Prof. Dr. Möhwald, Prof. Dr. Frank Caruso und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Peter Schütz, Björn Schöler und Christine Pilz vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm, danke ich für die Möglichkeit, die Layer-by-Layer-Technik zu erlernen; Christine Pilz insbesondere für zahlreiche Zetapotentialmessungen.

Bei Herrn Wolf vom Kirchhoff-Institut für Physik bedanke ich mich herzlich für das Aufspütern von Goldfilmen. Vielen Dank auch an Herrn Diplomphysiker Georg Albert für die Präparation von aufgedampften Goldfilmen.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, im besonderen sind dies:



Des Arbeitskreises Ruhe im Sturm Frau Edeltraud Boczek, die für ihre Kinderchen immer und überall das Unmögliche doch noch möglich machen kann, und unserem Sekretär Robert Läufer, die beide alle bürokratischen Fragen stets freundlich und zuvorkommend bearbeitet haben.

Danke an die Techniker Günter Meinus und Peter Jeschka sowie die feinmechanische Werkstatt für die freundliche Beratung und Hilfe.

Ich danke meinem Laborkollegen Jörg Fick für seine stetige Diskussionsbereitschaft und Hilfe in experimentellen Fragen, Thimo Bastuck und Axel Rosenhahn für ihre tatkräftige Unterstützung bei allen Arten von Computerproblemen, Svetlana Stoycheva dafür, daß sie schon nach kurzer Zeit eine sehr gute Freundin geworden ist, Marco Maccarini und Martina Schürmann für sehr viel Spaß im Büro.

Bei Ulf Fritz möchte ich mich für die Präparation von strukturierten Siliciumproben und für unzählige Tips und wertvolle Ratschläge bedanken.

Dr. Berthold Völkel und Prof. Dr. Armin Gölzhäuser danke ich für die fast zweijährige Kooperation am Thema Elektrochemie sowie ihre tatkräftige Hilfe bei den Experimenten mit dem Mikromanipulator.

Insbesondere danke ich Alexander Küller für die motivierende und sehr gute Zusammenarbeit des letzten Jahres, für sehr viele anregende Diskussionen und für viele Tassen Kaffee. Danke auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit!

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für eine tolle Arbeitsatmosphäre bedanken.

Meinen Eltern danke ich, daß sie meine Entscheidungen akzeptiert und mich jahrelang finanziell unterstützt haben. Meinem Großvater Wolfgang Voit danke ich ebenso für jahrelange finanzielle Unterstützung und dafür, daß er immer stolz auf mich war.

Insbesondere danke ich meinem Freund Michael J. Bayer, der mir seit Beginn meiner Doktorarbeit zur Seite gestanden ist und mir tagtäglich gezeigt hat, was im Leben wirklich wichtig ist. Danke, daß es Dich gibt!



Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfsmittel bedient habe. Ich habe an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt oder die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einen anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Heidelberg, den 20.08.2003



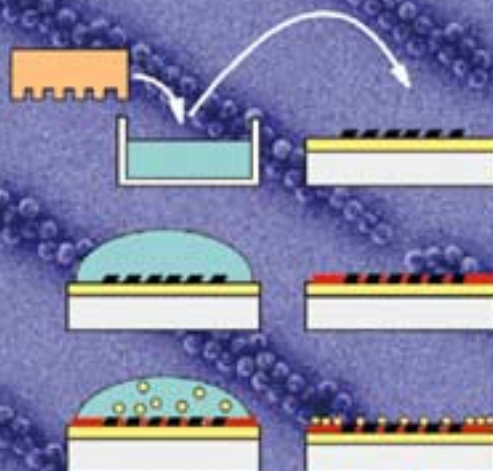
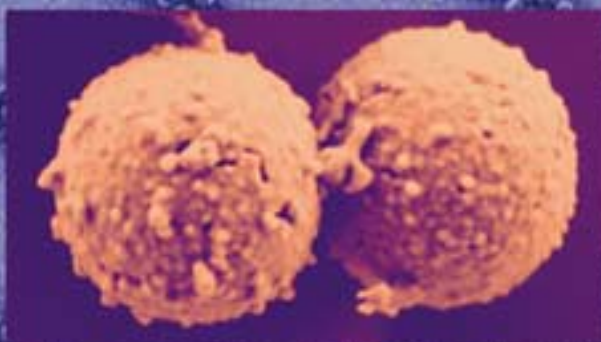
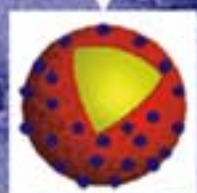
D10468

ADVMEW  
ISSN 0935-9648  
Vol. 15, No. 13  
July 4, 2003



WILEY-VCH

# ADVANCED MATERIALS



Self-Assembled Mesoscopic Wires  
Direction- and Length-Tunable Carbon Nanotubes  
Porous Materials and Supercritical Fluids  
A New Approach to Organic Solvent Detection

This journal is online  
**WILEY**  
**InterScience®**  
www.interscience.wiley.com





G. Kaltenpoth<sup>1,2)</sup>, M. Himmelhaus<sup>1)</sup>, F. Caruso<sup>3)</sup>, L. Slansky<sup>2)</sup>, and M. Grunze<sup>1)</sup>

1) Angewandte Physikalische Chemie, Im Neuenheimer Feld 253, Universität Heidelberg

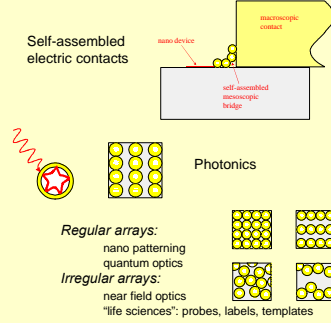
2) DaimlerChrysler Research and Technology, Stuttgart, Germany

3) Chemical and Biomolecular Engineering, University of Melbourne, Victoria 3010, Australia

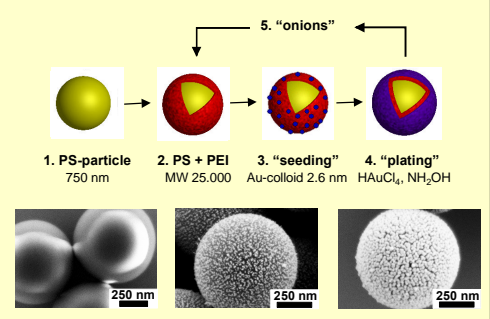
## Introduction

Conductive core-shell nanoparticles were prepared by coating negatively charged monodisperse polystyrene (PS) latex spheres with a thin layer of polyethyleneimine (PEI). Subsequently, gold colloid with 3 nm in size was electrostatically adsorbed onto the PEI-coated spheres, and finally, an electroless gold plating step was repeatedly carried out to yield a high gold coverage and thus a conductive gold shell. The metallic behavior was investigated by XP- and UV/vis-Spectroscopy. In the XPS Au<sub>4f</sub> peak, a shift due to charging effects was observed at low metal coverage, which decreased with increasing gold decoration, and vanished with the formation of a conductive metal shell. The UV/vis spectra show a coverage-dependent shift and broadening of the Au plasmon resonance. The self-assembly of the metal coated spheres into continuous lines was investigated to explore the applicability of such particles to realize self-assembled electrical circuits. It was found that the particles selectively adsorb to the carboxyl-terminated areas of line patterns fabricated by microcontact printing of alternating carboxyl- and methyl terminated alkanethiolates on gold.

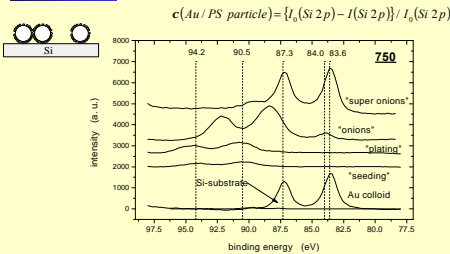
## Motivation



## Preparation of core-shell particles

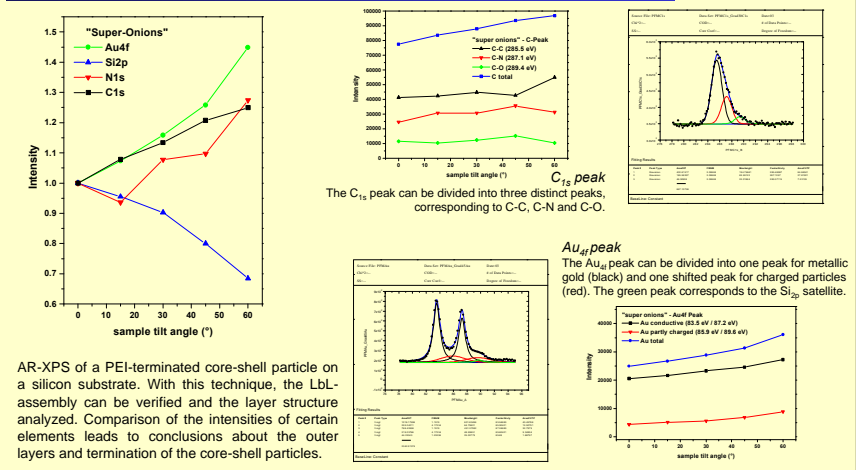


## XP spectra



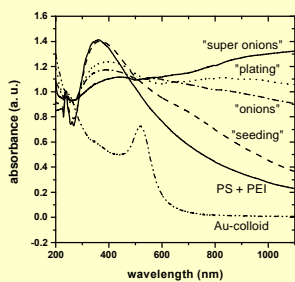
Au<sub>4f</sub> peak of core-shell particles in different stages of the preparation protocol. Intensities are normalized to the degree of coverage that could be determined and referenced to the intensity of the Si<sub>2p</sub> substrate peak at 99.6 eV. At small Au coverage, the Au<sub>4f</sub> peak is shifted to higher binding energies due to charging effects of both the PS core and the non-connected gold colloid on the surface. With increasing gold coverage, the peak position shifts back to the value of pure gold colloid (83.5 eV), corresponding to a conductive gold shell.

## Analysis of layer sequence by Angle Resolved XP-Spectroscopy (ARXPS)



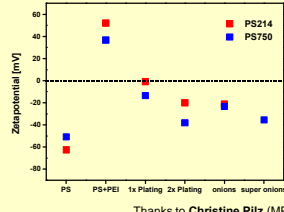
## Optical properties - UV/vis spectra

UV/vis spectra reveal a maximum around 380 nm (Rayleigh scattering) and a broad shoulder past 550 nm that increases with increasing gold coverage. Spectra are normalized to the PS extinction at ~220 nm.



## z - Potential

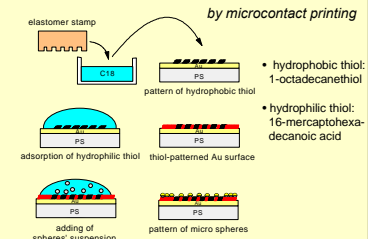
The ζ - potential of the native sulfonated PS particles (214 nm and 750 nm) is strongly negative. Coating with PEI reverses the total charge. The gold coated particles show a negative ζ - potential that can be tailored by varying the amount of gold and the shell termination.



## Summary

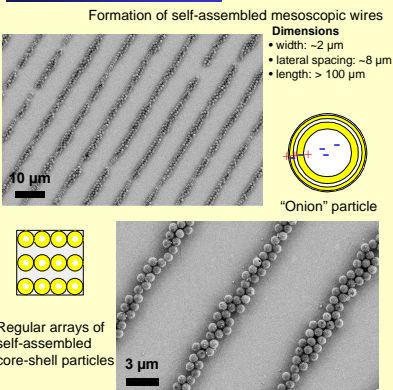
- Synthesis
  - Layer by Layer assembly (LbL)
  - Repetitive plating steps
- Analysis
  - Conductive gold shell (UV/vis, XPS)
  - Outer shell of the spheres can be tailored by LbL (AR-XPS, ζ-potential)
  - Gold distribution homogeneous throughout the shell
- Self-Assembly
  - Achieved on a chemically patterned gold surface

## Patterning of substrates



A hydrophilic / hydrophobic pattern was printed onto gold or silicon substrates. Subsequent immersion of the substrate in the suspension of the core shell particles causes selective adsorption onto the preferred adsorption sites. The surface charge of the conductive core-shell particles can be tailored by LbL-assembly.

## Controlled adsorption



## Outlook

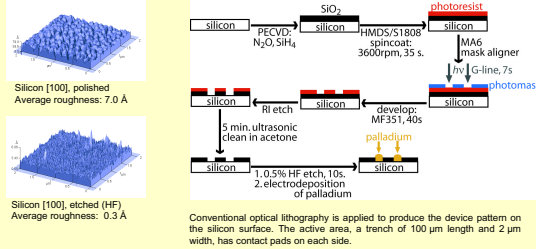
- Outlook
  - Controlled adsorption on silicon: Patterning of the substrate by radical coupling of alkenes to the Si-H surface or silanes to the SiO<sub>2</sub> surface
  - Investigation of conductivity of self-assembled wires (on Si) and of single particles
  - Feasibility as self-assembled electric contacts in electronic devices
  - Feasibility as biosensors



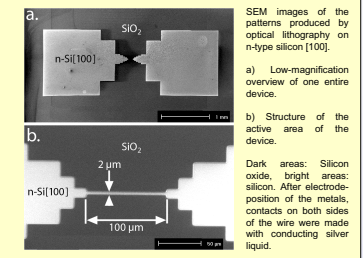
## Introduction

Highly improved hydrogen sensing technology is needed before hydrogen fuel cell powered automobiles will be economically viable. Several types of hydrogen sensors will be required. One specific need is for safety sensors that are capable of detecting leaked hydrogen gas at concentrations of 1.0 % or less - well below the lower explosion limit (LEL) of hydrogen in air of 4 %. These sensors must also be fast ( $t < 1$  s), dependable over a wide temperature range (0 to 100 °C), and power efficient ( $< 1$  W), and they should not be too complicated and expensive. We explore a resistance-based hydrogen sensor which is based on conductive networks of palladium nanoparticles electrodeposited onto 2.0  $\mu$ m wide Si[100] channels. Similar performance is expected for modern ammonia sensors. Ammonia is an important industrial gas with high toxicity. The maximum value allowed at the working place for 8 h exposure is only 25 ppm. A useful ammonia gas sensor must detect ammonia concentrations below this limit very quickly. Our silver films detect ammonia by a rapid, reversible increase in resistance from concentrations as low as 0.5 % ammonia gas.

## Patterning of silicon substrates

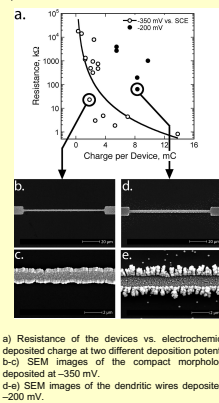
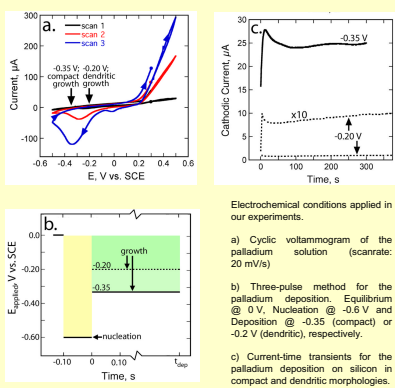


## Device Structure

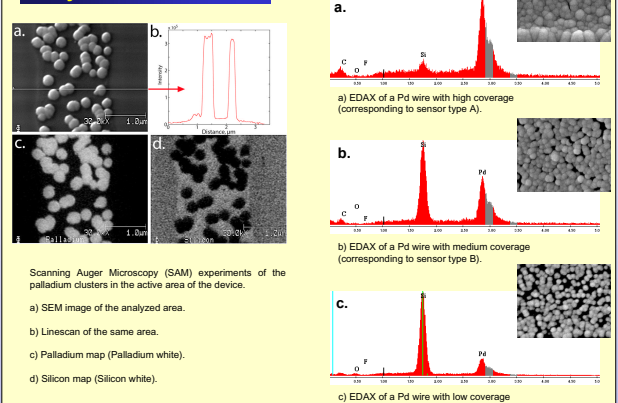


## Electrochemistry - Pd

Pd-Solution (aq): 1 mM Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.5 M HClO<sub>4</sub>, 10 mM NH<sub>4</sub>F

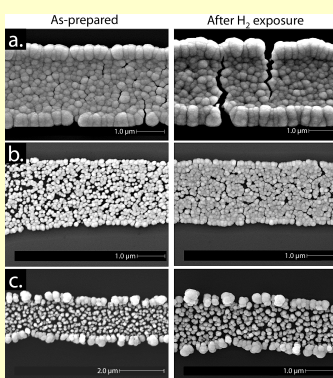


## Analysis - AES and EDAX



## Hydrogen sensing

### Hydrogen sensing with Pd Films

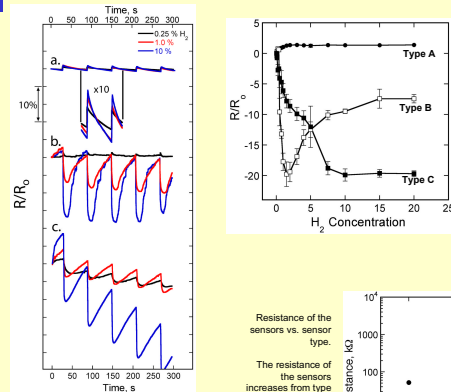


SEM images of typical palladium covers in the three sensor types as-prepared and after H<sub>2</sub> exposure.

a) Sensor type A exhibits a high Pd coverage, leading to cracks in the wires after H<sub>2</sub> exposure.

b) Sensor type B with medium palladium coverage shows small cracks after H<sub>2</sub> exposure.

c) Sensor type C with low palladium coverage shows no change between as-prepared and hydrogen-exposed wires.



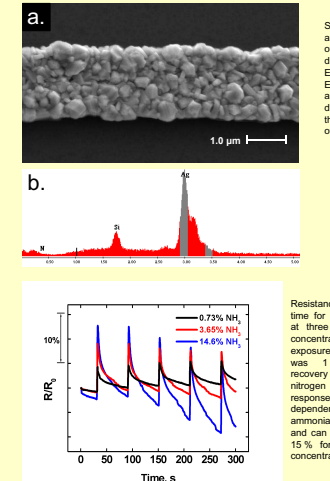
Resistance of the sensors vs. sensor type.

The resistance of the sensors increases from type A to type C, corresponding to their decreasing palladium coverage.

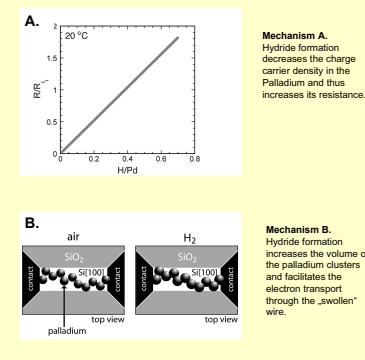
## Ammonia sensing

### Ammonia Sensing with Silver Films

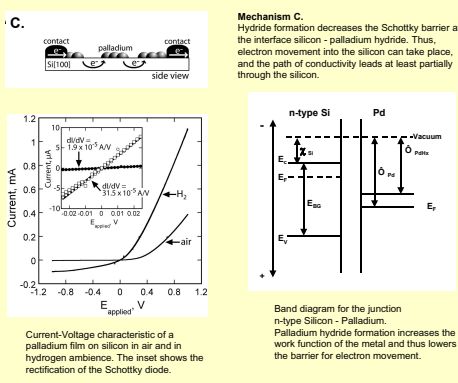
Ag-Solution (aq): 1 mM Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.2 mM Saccharine, 50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



## Mechanisms for H<sub>2</sub>-sensor type A and B



## Schottky-Mechanism for sensor type C



The mechanism of ammonia detection is based on the variation of electron depleted space charge regions after the surface reaction of the silver wire with ammonia gas. The sensors have the following outstanding properties:

- rapid ( $< 100$  ms) increase in resistance upon ammonia exposure
- very high sensitivity for ammonia detection at low concentrations (5 ppm)
- correlation of response with ammonia gas concentration in a range from 5 ppm to 200 ppm

## Summary

Fast gas sensors from noble metals electrodeposited onto lithographically patterned n-type silicon [100] have been prepared and investigated. These sensors exhibit the following advantages:

- Rapid responses (response time  $< 100$  ms).
- Reversible resistance change upon gas exposure.
- Very high sensitivity for gas concentrations as low as 0.05 % H<sub>2</sub> and 0.5 % NH<sub>3</sub>, respectively.

The mechanisms of gas detection for the Hydrogen sensor are dependent on the palladium coverage in the active area. Three extremes have to be distinguished:

- Palladium hydride formation leading to an increase in resistance.
- Swelling of the particles by H<sub>2</sub> uptake leading to a decrease in resistance.
- Lowering of the Schottky barrier at the Si-Pd interface by an increase in the work function of the metal.

Silver wires on silicon can detect ammonia gas due to the increased electron depleted space upon adsorption of ammonia.







# Modifikation von Elektrodenoberflächen mittels elektroneninduzierter Strukturierung selbstaggregierender Monolagen

G. Kaltenpoth<sup>1</sup>, C. Nottbohm<sup>1</sup>, T. Felgenhauer<sup>1</sup>, C. Yan<sup>1</sup>, W. Geyer<sup>1</sup>, H.-T. Rong<sup>1</sup>, B. Völkel<sup>1</sup>, M. Buck<sup>1,2</sup>, A. Götzhäuser<sup>1</sup>



1) Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 253, D-69120 Heidelberg  
2) School of Chemistry, University of St. Andrews, North Haugh, St. Andrews, KY16 9ST, UK

## Einleitung

Selbstaggregierende Monolagen (SAMs) bieten flexible Möglichkeiten, die Eigenschaften einer Oberfläche gezielt zu verändern. In der hier präsentierten Arbeit werden SAMs eingesetzt, um Elektrodenoberflächen zu strukturieren. SAMs können durch Elektronenbeschuss hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften modifiziert werden, was einen Weg öffnet, auf sehr einfache Weise strukturierte Elektroden und damit auch Elektrodenarrays zu erzeugen. Die potentielle laterale Auflösung, mit der ein SAM strukturiert werden kann, liegt dabei im Bereich weniger Nanometer. Gezeigt wurden bisher 20 nm bei chemischer Lithographie<sup>1</sup> und dem Einsatz als Resist<sup>2</sup>.

Der Elektronenbeschuss der SAMs erfolgte mit einer großflächigen Elektronenquelle (Flood gun) durch eine Maske (proximity printing). Dies erlaubt die rasche Strukturierung von Flächen mit Millimeterabmessungen.

<sup>1</sup> Adv. Mater. 13, 806 (2001)

<sup>2</sup> J. Vac. Sci. Technol. B 18, 3414, 2000

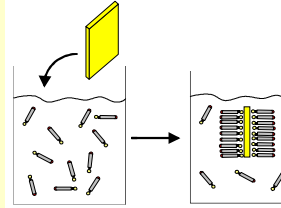
## Selbstaggregierende Monolagen (SAMs)

### Herstellung:

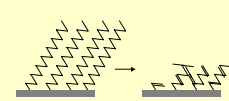
- 1) Eintauchen des Substrats (Au, Ag, St, ...) in eine Lösung
- 2) Selbstaggregation einer mono-molekularen Schicht auf der Oberfläche

### SAM Moleküle:

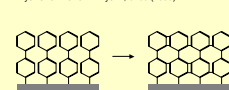
Endgruppe: CH<sub>3</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> ...  
 Spacer: (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>  
 Kopfgruppe: SH, COOH, SiCl<sub>3</sub> ...  
 Endgruppe: definiert phys.-chem. Eigenschaften  
 Spacer: Intermolekulare WW  
 Kopfgruppe: Chemisorption auf Substrat



## Elektroneninduzierte Änderungen in SAMs

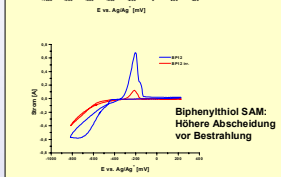
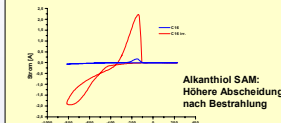


**Alkanthiol: elektroneninduzierte Zerstörung der aliphatischen Kette**  
Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 3163 (1999)



**Aromatische SAMs (Biphenyl): elektroneninduzierte Vernetzung**  
Appl. Phys. Lett. 75, 2401 (1999)

## Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften:



## Strukturieren mit Elektronen

**"Proximity Printing" durch eine Maske**

**„Positives“ Templat: Abscheidung in den bestrahlten Bereichen**

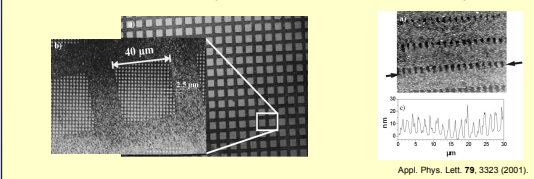
**„Negatives“ Templat: Abscheidung in den unbestrahlten Bereichen**

Elektronen  
100 µm → 10 nm  
100 nm → 0.1 nm

Direktschreiben: Elektronenstrahl oder Nahsondenmethoden (STM, AFM)

## Großflächige Nanostrukturierung mit „proximity printing“

Durch die Wahl geeigneter Lochmasken lassen sich sehr große Flächen parallel strukturieren. Links sieht man eine Lichtmikroskop-Aufnahme (Bildfeld 1,2 mm x 0,8 mm) nach Abscheidung von Cu auf Biphenylthiol-SAM bestrahlt durch eine Lochmaske (Quantifit Micro Tools, Jena) mit 40µm x 40µm Quadratern. In jedem Quadrat befindet sich ein Array aus Kreisen mit 1,6µm Durchmesser (2,5µm Periodizität). In den 1,6 µm Kreisen, die in der Ausschnittsvergrößerung zu sehen sind, ist der Biphenyl-SAM vernetzt und kein Kupfer wird deponiert. Rechts wurde eine mittels fokussierter Ionenstrahlen perforierte SiN Membran (Micon Technology, Maryland) als Lochmaske verwendet. Die Breite der Öffnungen – und damit der vernetzten Bereiche im SAM – beträgt 300 nm.



## Abscheidung in strukturierte Alkanthiol-SAMs als Funktion der Kupferkonzentration

### 1 mM CuSO<sub>4</sub>

Cyclovoltammogramm einer 1mM CuSO<sub>4</sub>(aq) und 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung mit einer Au (blau), C18 (türkis) und bestrahlten C18 (rot, 10000 µC/cm<sup>2</sup>)-Arbeitselektrode; E vs. Ag/AgCl (sat. KCl), (2,Zyklus gestrichelt)

Aus dem AFM-Höhenprofil erhält man eine Clusterhöhe am Rand von circa 23 nm.

### 10 mM CuSO<sub>4</sub>

Cyclovoltammogramm einer 10mM CuSO<sub>4</sub>(aq) und 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung mit einer Au (blau), C18 (türkis) und bestrahlten C18 (rot, 10000 µC/cm<sup>2</sup>)-Arbeitselektrode; E vs. Ag/AgCl (sat. KCl), (2,Zyklus gestrichelt)

Aus dem AFM-Höhenprofil erhält man Clusterhöhen von ca. 8 - 16 nm.

### 100 mM CuSO<sub>4</sub>

Cyclovoltammogramm einer 100mM CuSO<sub>4</sub>(aq) und 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung mit einer Au (blau), C18 (türkis) und bestrahlten C18 (rot, 10000 µC/cm<sup>2</sup>)-Arbeitselektrode; E vs. Ag/AgCl (sat. KCl), (2,Zyklus gestrichelt)

Aus dem AFM-Höhenprofil erhält man eine mittlere Höhe im Innern von ca. 300 nm. Außen erreichen die Clusterhöhen im µm-Bereich (außerhalb des gezeigten Ausschnitts).

### Ist die Abscheidung diffusionsbegrenzt ?

Zur genaueren Analyse der Diffusionseffekte wurden gepulste Abscheidungen (5 s-Pulse) in unterschiedlichen zeitlichen Abständen (90 s bis 30 min. Wartezeit) ausgeführt. Die Ladungsmenge in Abhängigkeit von der Wartezeit lässt Rückschlüsse auf Diffusionszeitkonstante zu. Typische Pulsformen für die drei unterschiedlichen Lösungskonzentrationen sind unten dargestellt.

Die Pulse in der 1mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung zeigen nach einem stark negativen Initialstrom einen Stromabfall, der relativ schnell in einen konstanten wenig negativen Wert übergeht. Die Reaktion ist diffusionskontrolliert. Eine Wartezeit von 90-2000 s erbringt seltliche Pulsformen, die Ladungsmenge des ersten Pulses wird jedoch nicht wieder erreicht.

Die Pulse in der 10mM CuSO<sub>4</sub>-Lösung zeigen nach dem stark negativen Initialstrom ebenfalls einen Stromabfall, der jedoch relativ schnell von kinetischen Effekten wieder ausgeglichen wird. Diese Reaktion stellt den Grenzfall zwischen Diffusions- und kinetischer Kontrolle dar.

Die Pulsabscheidung aus der 100mM Lösung zeigt nach dem obligatorischen Initialstrom einen Anstieg, der schnell durch kinetische Effekte ausgeglichen wird. Der Stromverlauf stellt kontinuierlich an, die Reaktion verläuft unter vollständiger kinetischer Kontrolle. Alle Pulse ergeben unabhängig von der Wartezeit gleiche Ladungsmengen.

### Zusammenfassung

- Die Modifikation von selbstaggregierenden Monolagen (SAMs) mittels Elektronenstrahlolithographie erlaubt eine strukturierte elektrochemische Abscheidung
- Minimale Strukturbreiten von 300 nm wurden erreicht
- „Maßgefertigte“ SAMs ermöglichen es, „Positiv“- und „Negativ“-Templatstrukturen zu erzeugen
- Bei niedrigen Ionenkonzentrationen (<10mM) ist die Abscheidung diffusionskontrolliert
- Es können zusammenhängende, leitfähige Strukturen abgeschieden werden