

Herstellung von Mikrosensoren durch Softlithographie unter Verwendung organischer Monoschichten



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Kevin Raiber

aus Hamburg

Hamburg 2005

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Juni 2001 bis September 2005 in der Arbeitsgruppe von PD Dr. A. Terfort im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie des Fachbereiches Chemie an der Universität Hamburg.

Gutachter: Prof. Dr. J. Heck
Prof. Dr. C. Benndorf

Mündliche Prüfung: September/Oktober 2005

1 EINLEITUNG..... 1

2 THEORETISCHER TEIL..... 2

2.1 MIKROSYSTEMTECHNIK..... 2

2.1.1 METALLISIERUNG..... 2

Elektronenstrahlverdampfung 3

Elektrochemische Abscheidung von Metallen 4

2.1.2 PHOTOLITHOGRAPHIE 6

2.2 SELBSTANORDNENDE MONOSCHICHTEN AUS THIOLEN AUF GOLDOBERFLÄCHEN..... 7

2.3 MODERNE SOFTLITHOGRAPHIE: MICRO-CONTACT PRINTING (μ CP) 10

2.4 CHEMISCHE SENSOREN 12

2.5 CYCLOVOLTAMMETRIE..... 14

2.6 CHARAKTERISIERUNG VON ORGANISCHEN MONOSCHICHTEN 19

2.6.1 ELLIPSOMETRIE 20

Polarisiertes Licht..... 20

Wechselwirkung von Licht mit Materie..... 21

2.6.2 KONTAKTWINKELMESSUNGEN..... 26

3 AUFGABENSTELLUNG 29

4 DURCHFÜHRUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE..... 30

4.1 HERSTELLUNG VON GRUNDMUSTERN FÜR SENSOREN DURCH MIKROFABRIKATION 30

4.1.1 DESIGN UND FUNKTION DES CV-SENSORS 30

4.1.2 DESIGN UND FUNKTION DES ADSORPTIONSENSORS 32

4.1.3 PHOTOLITHOGRAPHISCHE HERSTELLUNG DER ABGÜßVORLAGEN ZUR HERSTELLUNG VON STEMPELN FÜR μ CP 34

4.1.4 HERSTELLUNG DER STEMPEL FÜR μ CP..... 37

4.1.5 PRÄPARATION DER GOLDSUBSTRATE 39

4.1.6 HERSTELLUNG VON STRUKTURIERTEN GOLDFILMEN DURCH μ CP UND NABCHEMISCHES ÄTZEN 41

4.2 ENTFERNUNG DER MONOSCHICHTEN IM WASSERSTOFFPLASMA..... 46

4.3	VERBESSERUNG DER MECHANISCHEN WIDERSTANDSFÄHIGKEIT DER KONTAKTFLÄCHEN	
		56
4.4	HERSTELLUNG DER SILBER/SILBERCHLORID-REFERENZELEKTRODE FÜR DEN CV-SENSOR	
		58
4.5	BESTIMMUNG DES REFERENZPOTENTIALS DER	
	SILBER/SILBERCHLORIDREFERENZELEKTRODE	63
4.6	CHARAKTERISIERUNG DER CV-SENSOREN AN EINEM MODELL-REDOX-SYSTEM	65
4.7	PLATINIERUNG VON MIKROELEKTRODEN FÜR DIE ANWENDUNG IN DER CV.....	71
4.8	HERSTELLUNG EINES CV-SENSOR-ARRAYS	74
4.9	VERWENDUNG DES ADSORPTIONSENSORS ZUR DETEKTION DER ADSORPTION VON	
	THIOLEN AUF GOLDOBERFLÄCHEN	77
4.9.1	ERMITTLUNG VON STRUKTUR-EIGENSCHAFTS-BEZIEHUNGEN OLIGOETHYLENGLYCOL- TERMINIERTER THIOLE IN ABHÄNGIGKEIT VON IHRER STRUKTUR.....	77
4.9.2	CHARAKTERISIERUNG DES ADSORPTIONSENSORS ZUR QUANTITATIVEN AUSWERTUNG VON WIDERSTANDSMESSUNGEN	84
4.9.3	ERMITTLUNG VON BEDECKUNGSGRADEN FERROCEN-TERMINIERTER ALKANTHIOLAT- SAMS	98
4.9.4	ERMITTLUNG DER KINETIK DER ADSORPTION VON ALKANTHIOLEN AUF GOLDOBERFLÄCHEN.....	100
5	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	123
5.1	SENSORHERSTELLUNG DURCH MIKROFABRIKATION	123
5.1.1	HERSTELLUNG DER MASKEN FÜR DIE PHOTOLITHOGRAPHIE	123
5.1.2	HERSTELLUNG DER ABGUBVORLAGE ZUR HERSTELLUNG VON STEMPELN μ CP DURCH PHOTOLITHOGRAPHIE.....	124
5.1.3	HERSTELLUNG DER PDMS-STEMPEL FÜR μ CP	124
5.1.4	HERSTELLUNG DER GOLDSUBSTRATE FÜR μ CP UND DIE ELLIPSOMETRIE DURCH ELEKTRONENSTRAHLVERDAMPFUNG	125
5.1.5	μ CP UND NABCHEMISCHES ÄTZEN.....	127
5.1.6	PLASMABEHANDLUNG ZUR REINIGUNG VON GOLDOBERFLÄCHEN UND ENTFERNUNG VON ALKANTHIOLAT-SAMS	128
5.1.7	ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG VON GOLD.....	128
5.1.8	ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG VON SILBER	128

5.1.9	HERSTELLUNG VON SILBERCHLORID DURCH ELEKTROLYTISCHE OXIDATION VON SILBER	128
5.2	OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG	129
5.2.1	ELLIPSOOMETRIE	129
5.2.2	KONTAKTWINKELMESSUNGEN	130
5.2.3	PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE	130
5.2.4	RASTERTUNNELMIKROSKOPIE	130
5.2.5	LICHTMIKROSKOPIE	130
5.3	ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	131
5.3.1	HERSTELLUNG VON PDMS-KAMMERN DURCH SPRITZGUß	131
5.3.2	CYCLOVOLTAMMETRIE	131
5.3.3	BESTIMMUNG VON ELEKTRODENPOTENTIALEN	134
5.4	WIDERSTANDSMESSUNGEN ZUR AUFNAHME VON ADSORPTIONSISOTHERMEN	134
5.4.1	REINIGUNG DER LÖSUNGSMITTEL	134
5.4.2	HERSTELLUNG VON FLUßZELLEN FÜR DIE ADSORPTIONSENSOR-CHIPS	134
5.4.3	WIDERSTANDSMESSUNGEN MIT FLUßZELLEN	134
5.4.4	WIDERSTANDSMESSUNGEN MIT AUFNEHMERN FÜR TAUCHMESSUNGEN	136
6	ZUSAMMENFASSUNG	140
7	SUMMARY	142
8	LITERATUR	144
9	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	149
10	SICHERHEITSDATEN VERWENDETER CHEMIKALIEN	150
11	DANKSAGUNG	151

1 Einleitung

Zweifellos hat die rasante Entwicklung der Mikroelektronik Technik und Wissenschaft in den vergangenen Jahrzehnten revolutioniert. Der technologische Fortschritt liegt in der Miniaturisierung und Integration elektronischer Bauteile unter Verwendung von Beschichtungstechnologien und photolithographischer Strukturierung auf Halbleiter-substraten. Unser tägliches Leben wird mittlerweile von den Errungenschaften der Mikroelektronik dominiert. So sind Mobiltelefone und Computer aus der Informations- und Kommunikationstechnik nicht mehr wegzudenken. Es ist daher nur logisch, daß diese Entwicklung in analoger Form auf andere technische Bereiche wie die Mechanik, Optik oder Fluidsysteme übertragen wurde.¹ Der Miniaturisierung von Sensoren, Aktoren und mechanischen Bauteilen kommt eine anhaltend große Bedeutung zu.² Anwendungen sind in der Medizintechnik (Gentechnik, Bio-Chips, kombinatorische Wirkstoffforschung), in der Automobiltechnik (Abgassensoren wie die Lambda-Sonde^{3a}, Sensor-/Aktorsysteme z.B. für Antiblockiersysteme oder Airbags), in industriellen Fertigungsprozessen (physikalische oder chemische Sensoren für die Prozeßsteuerung oder Qualitätssicherung, Mikroreaktoren) oder als Sensoren in der Umweltanalytik zu finden.^{4,5} Besonders eindrucksvoll zeigt die Entwicklung von voll integrierten Mikrofluidik-, Mikroreaktor- und Mikroanalytikkomponenten zu einem Gesamtsystem für mikroanalytische Zwecke („Lab-on-a-Chip“)⁶ den Fortschritt in der Mikrosystemtechnik.

Essentiell für die Entwicklung von Mikrosystemen sind entsprechende Technologien zur Herstellung miniaturisierter Komponenten.⁷ Organische Monoschichten können in modernen Fertigungsverfahren zur Herstellung von Mikrosystemen beitragen.⁸ Außerdem eröffnen sie elegante Möglichkeiten zur gezielten Modifizierung von Oberflächeneigenschaften wie z.B. die Benetzbarkeit durch Flüssigkeiten oder die Anbindung von spezifischen Rezeptoren und Immobilisierung von Biomolekülen in der Biochemie. Sogar bis in die von anorganischen Halbleitermaterialien dominierten Bereiche der Feldeffekttransistorherstellung sind organische Monoschichten vorgedrungen und sollen zum Bau von organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) verwendet werden.⁹

2 Theoretischer Teil

2.1 Mikrosystemtechnik

Der Begriff der Mikrosystemtechnik ging aus dem in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts gebräuchlichen Begriff der Mikromechanik hervor. Aus dieser Zeit stammen die ersten Versuche, Mikromechanik und Mikroelektronik miteinander zu kombinieren. Die Mikrosystemtechnik befaßt sich mit der Herstellung von Mikrosystemen unter Verwendung geeigneter Mikrofabrikationstechniken.⁷ Von einem Mikrosystem spricht man, wenn mehrere Komponenten unterschiedlicher Funktionen, deren Strukturgrößen im Bereich von Mikrometern liegen und die in Wechselwirkung miteinander stehen, in ein System integriert werden. Die Vorteile der Integration von miniaturisierten Bauteilen liegen in einem geringen Bedarf an Material bei der Herstellung und geringem Energiebedarf im Betrieb und schließlich bei der Entsorgung, wodurch Kosten gesenkt werden können. Die parallele Fertigung hoher Stückzahlen im Batch-Prozeß führt zu einer weiteren Reduzierung der Herstellungskosten und zu einer hohen Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Mikrosysteme. Durch eine hohe Integrationsdichte von z.B. Sensoren und Signalverarbeitung auf kleinem Raum können Umgebungseinflüsse und Querempfindlichkeiten minimiert werden.

Zwei wesentliche Elemente der Mikrosystemtechnik bilden zum einen Verfahren zur Erzeugung von (dünnen) Schichten mit gewünschten Material- und Oberflächeneigenschaften und zum anderen Strukturierungstechniken mit dem Zweck einer Funktionalisierung zu entsprechenden Bauteilen. Klassische Schichtmaterialien stellen Metalle und halbleitende Materialien dar, wie sie nach wie vor in der Mikroelektronik Anwendung finden. In den letzten Jahrzehnten wuchs die Bedeutung von polymeren Werkstoffen wie in allen Bereichen des täglichen Lebens auch in der Mikrosystemstechnik. Ein Beispiel ist Photolack, der im bekannteste Verfahren zur Mikrostrukturierung, der konventionellen Photolithographie, verwendet wird. In den letzten Jahren fanden immer häufiger organische Monoschichten Verwendung in modernen Mikrofabrikationstechniken, sei es im Bereich der Softlithographie oder zur gezielten Modifizierung von Oberflächeneigenschaften.

2.1.1 Metallisierung

Unter Metallisierung wird die Abscheidung von Metallen auf Substraten bezeichnet.¹⁰ In der Mikrosystemtechnik ist die physikalische Dampfabscheidung (Physical Vapor Deposition, PVD), welche in Beschichtung durch Verdampfung und Kathodenzerstäubung, sogenanntes

Sputtern, unterschieden werden kann, eine etablierte Methode. In den letzten Jahren gewann die chemische Dampfabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) von Metallen zunehmend an Bedeutung. Historisch gesehen zählt die elektrolytische Abscheidung (umgangssprachlich das Galvanisieren), also die Abscheidung von Metallen durch kathodische Reduktion von Metallkationen auf einem Substrat, zu den ältesten Formen der Abscheidung von Metallen. Faraday formulierte bereits 1833 die Gesetze, die die Beziehung zwischen dem Stromfluß bei der Elektrolyse und den an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen beschreiben. Für die stromlose Abscheidung von Metallen werden Bäder verwendet, in denen eine reduzierende Verbindung gelöst ist. Wenngleich auch hier das Prinzip nicht neu ist, da Liebig bereits im neunzehnten Jahrhundert über die reduzierende Wirkung von Glucose auf Silberkationen und die Verspiegelung von Glas (später bekannt als Tollens Reagenz) berichtete,¹¹ hat auch hier in den letzten Jahrzehnten eine rasche Entwicklung neuer Techniken stattgefunden.

Im folgenden sollen die Elektronenstrahlverdampfung und die elektrolytische Abscheidung von Metallen, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden, beschrieben werden.

Elektronenstrahlverdampfung

Bei der Elektronenstrahlverdampfung wird im Vakuum durch thermisches Verdampfen und anschließende Kondensation eine Schicht eines entsprechenden Metalls auf einem Substrat erzeugt (Abbildung 1). Das Metall befindet sich in der Regel in einem Tiegel aus z.B. Graphit, Bornitrid oder Titan in einem Rezipienten, dessen innerer Druck auf unter 10^{-5} mbar abgesenkt wird. Durch einen Elektronenstrahl, welcher durch eine Hochspannungsquelle erzeugt und durch ein Magnetfeld in den Tiegel umgelenkt werden kann, wird das Metall erst zum Schmelzen und schließlich zum Verdampfen gebracht, wobei die Temperatur des Metalls 1000 bis 2000°C erreichen kann. Da im Ultrahochvakuum die mittlere freie Weglänge der Teilchen groß ist gegenüber den geometrischen Abmessungen des Rezipienten, gelangen die Metallatome geradlinig und ohne Energieverlust durch Kollisionen mit Restgasmolekülen zum Substrat. Über ein Schwingquarzmeßsystem kann die Schichtdicke des abgeschiedenen Metalls bestimmt werden, indem die Massenänderung auf einem einkristallinen Quarzplättchen über die Änderung der Resonanzfrequenz gemessen wird.

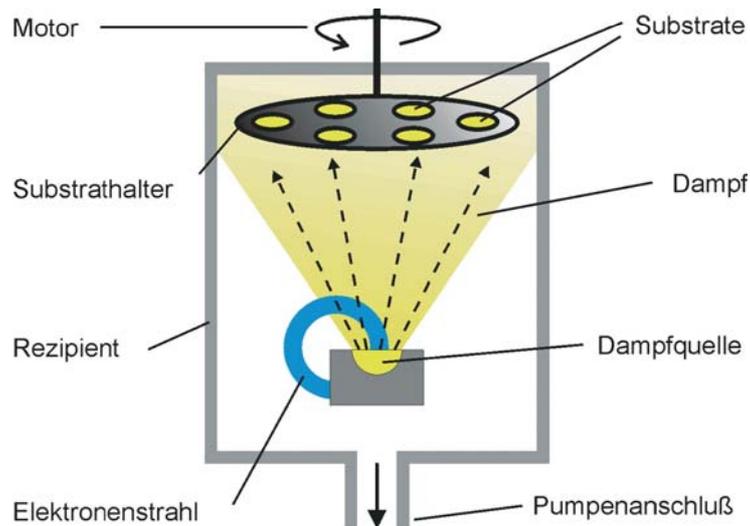


Abbildung 1 Schematische Darstellung einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage.

Elektrochemische Abscheidung von Metallen

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen wird umgangssprachlich häufig auch als Galvanik bezeichnet.^{12,13} Sie läuft nicht freiwillig ab, sondern wird durch Anlegen einer Potentialdifferenz erzwungen und ist somit eine Elektrolyse. Abbildung 2 zeigt schematisch die kathodische Reduktion eines Metallions M^+ . Bekannte Anwendungen der Galvanik sind die analytische Bestimmung durch Elektrogravimetrie, Reinigung von Metallen durch anodische Oxidation und kathodische Reduktion (z.B. in der Kupfererzeugung), die Erzeugung von Metallschichten für den Korrosionsschutz (z.B. Verchromung) oder Modifizierung von Elektroden durch galvanische Überzüge für elektrochemische Untersuchungen (z.B. Platinierung).

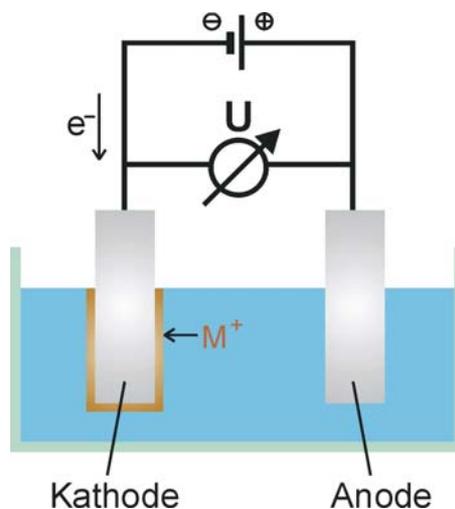


Abbildung 2 Abscheidung eines metallischen Überzugs auf einer Elektrode durch kathodische Reduktion eines Metallions M^+ .

Die quantitativen Zusammenhänge werden durch das Faradaysche Gesetz beschrieben, welches besagt, daß die elektrochemisch abgeschiedene Masse m eines Stoffes mit der Molmasse M der durch den Elektrolyten geflossenen Ladungsmenge Q proportional ist und daß durch die Ladungsmenge von einem Faraday (Produkt aus der Elementarladung und der Avogadrozahl) $1/z$ mol Ionenäquivalente M^{z+} abgeschieden werden (Glg.1).

$$m = \frac{M}{z} FQ \quad \text{Gleichung 1}$$

Voraussetzung ist, daß das angelegte Potential (gegebenenfalls unter Berücksichtigung einer Überspannung) mindestens dem Reduktionspotential der abzuscheidenden Metallionen entspricht. Das Potential E ist durch die elektrochemische Spannungsreihe und die Konzentrationsabhängigkeit der beteiligten Stoffe durch die Nernst'sche Gleichung gegeben (Glg. 2).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Hier ist E° das Standardredoxpotential, R die Gaskonstante, T die Temperatur, z die Anzahl der am Redoxprozeß beteiligten Elektronen, F die Faradaykonstante und a_{ox} bzw. a_{red} die Aktivitäten der oxidierten und der reduzierten Form der am Redoxprozeß beteiligten Teilchen.

Im Gegensatz zur Abscheidung großflächiger Überzüge können galvanische Techniken aber auch in der Mikrofabrikation zur Herstellung metallischer Mikrostrukturen eingesetzt werden. So ist es bereits gelungen, mit Hilfe moderner Mikrofabrikationsverfahren wie Mikro-Kontaktdrucken auf nichtebenen Substraten und Galvanisieren Stents für die medizinische Anwendung herzustellen (Stents halten Blutgefäße offen, indem die Wände von innen radial abgestützt werden).¹⁴

Heutzutage beschränkt sich die elektrochemische Abscheidung nicht mehr auf Metalle. Vor allem in der Mikroelektronik wird an der Entwicklung leitfähiger Polymere geforscht. So ist es z.B. gelungen, Polypyrrol elektrochemisch abzuscheiden.¹⁵

Moderne LIGA-Verfahren ermöglichen die Herstellung dreidimensionaler Mikrostrukturen und basieren auf den Prozeßschritten **L**ithographie, **G**alvanik und **A**bformung.⁷ So werden photolithographisch Resiststrukturen erzeugt und durch elektrochemische Abscheidung ein dreidimensionales Negativ erzeugt. Von dieser Metallform können dann Replikate durch z.B. Spritzguß oder Prägeverfahren hergestellt werden.

2.1.2 Photolithographie

Der Begriff Lithographie (griech. λίθος = Stein, γραφή = Schrift) bezeichnet ursprünglich ein Flachdruckverfahren, bei dem eine Steinplatte mit einer fetthaltigen Schrift beschrieben wurde und so durch Benetzen mit einer wäßrigen Tinte und Drucken z.B. auf Papier mehrfache Abzüge hergestellt werden konnten. Moderne lithographische Verfahren weisen Parallelen zu dieser ursprünglichen Technik der Vervielfältigung nach einem Vorlagemuster auf.

Der photolithographische Prozeß basiert auf der Erzeugung einer gewünschten lateralen Struktur auf einem Substrat (meist Siliziumwafer). Eine Lackschicht (Resist) wird auf dem Substrat durch Aufschleudern aufgebracht. Durch eine Strukturvorlage (Maske; meist eine durch Elektronenstrahlschreibverfahren strukturierte Chromschicht auf Quarzglas) wird der Photolack belichtet. Durch die Belichtung ändert sich die Löslichkeit des Photolacks. Durch anschließende Entwicklung werden die belichteten (Positivlack, Abbildung 3a) oder gerade die nicht belichteten (Negativlack, Abbildung 3b) Bereiche herausgelöst.

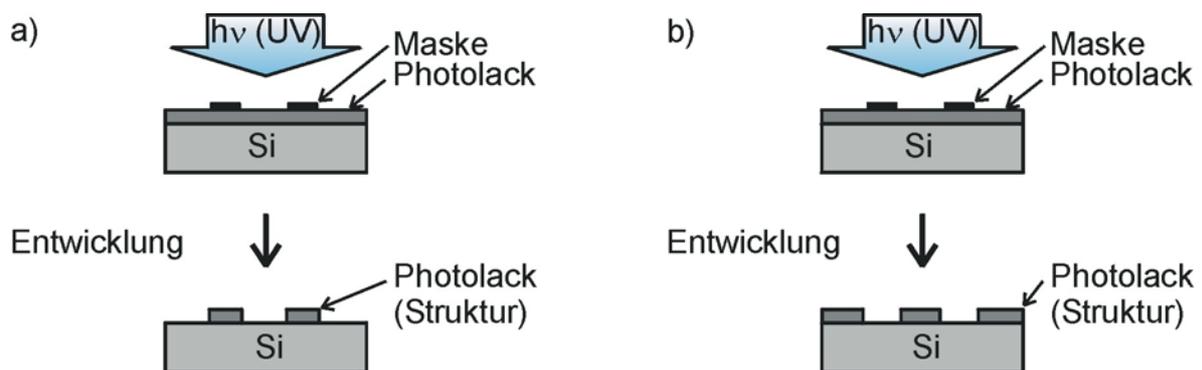


Abbildung 3 Photolithographie mit a) Positiv- und b) Negativphotolack auf einem Siliziumsubstrat.

In der klassischen Prozeßführung zur Herstellung integrierter Schaltkreise (*integrated circuits, ICs*) in der Mikroelektronik können sich weitere Arbeitsschritte wie Implantation von Fremdatomen zur Dotierung, Ätzen oder galvanische Prozesse in den nicht durch den Resist geschützten Bereichen anschließen. Durch aufeinanderfolgende Prozesse und Bildung von Mehrschichten werden so schließlich dreidimensionale Funktionseinheiten wie Transistoren oder Kondensatoren, die auf engstem Raum integriert sind, erzeugt.

Trotzdem besitzt die Photolithographie auch einige Nachteile: Die Größe der Strukturen, die durch sie erzeugt werden können, ist durch Beugungseffekte, bzw. durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt. Wenn zur Herstellung besonders kleiner Strukturen sehr

kurzwelliges Licht eingesetzt werden soll, erfordert dies zusätzlichen technischen und somit finanziellen Aufwand. Insgesamt handelt es sich bei der Photolithographie um ein Verfahren, das sehr kostenintensiv ist, insbesondere da sie aufwendige Anlagen erfordert, wie z.B. die Unterhaltung von Labors unter Reinraumbedingungen. Zunächst ist die Photolithographie auf absolut plane Substrate wie Siliziumwafer beschränkt, da diese planparallel zu den verwendeten Masken sein müssen. Die Übertragung auf nichtebene Oberflächen ist nicht einfach möglich. Außerdem ermöglicht die Photolithographie keine direkte Steuerung der Chemie im Sinne einer Oberflächenfunktionalisierung an der strukturierten Oberfläche.

Eine alternative, nichtphotolithographische Mikrofabrikationsmethode ist das aus dem Bereich der Softlithographie^{8,16} stammende Mikrokontakt-Drucken (Micro-Contact Printing, μ CP), das auf der Verwendung selbstanordnender organischer Monoschichten basiert und in Kapitel 2.3 vorgestellt wird.

2.2 Selbstanordnende Monoschichten aus Thiolen auf Goldoberflächen

Unter dem Phänomen der Selbstanordnung versteht man die spontane Organisation von Molekülen oder Objekten zu einer stabilen, definierten Struktur, die sich in einem thermodynamisch stabilen Zustand befindet.¹⁷⁻¹⁹ Systeme molekularer Selbstanordnung sind aus vielen Bereichen der Natur wie beispielsweise bei der DNA-Doppelhelix, Tertiär- und Quartärstruktur von Proteinen oder Lipid-Doppelschichten bekannt. Bei selbstanordnenden Monoschichten (Self-Assembled Monolayers, SAMs) handelt es sich allgemein um spontane Chemisorption geeigneter Moleküle zu einem Adsorbat in einer zweidimensionalen Ausrichtung (Monoschicht) auf einer Oberfläche.^{20,21} Diese Formation kann quasi als zweidimensionaler Kristall angesehen werden. Meist handelt es sich bei den Substraten um Metall oder Metalloxydoberflächen, auf denen Moleküle mit geeigneten funktionellen Gruppen, den sogenannten Ankergruppen, binden können. Auf Edelmetallen wie Gold, Platin und Silber oder auf Kupfer können Thiole (und auch Disulfide oder Thioacetate) in Form von Thiolaten binden. Das am besten untersuchte System stellen Alkanthiole R-SH (z.B. R = C₁₆H₃₃) auf Goldsubstraten dar.²² Nuzzo und Allara waren 1983 die ersten, die die Bildung von monomolekularen Alkanthiolatschichten aus Dialkyldisulfiden auf Goldoberflächen beobachteten.²³ Für viele Anwendungen liegen die Vorteile von Gold darin, daß es weitgehend chemisch inert ist und keine störende Oxidschicht bildet. In der Mikro-systemtechnik ist Gold insbesondere als guter Leiter z.B. für die Herstellungen von Sensoren interessant. Auf OH-terminierten Oberflächen wie Glas oder entsprechend behandelten Silizium- bzw. Siliziumdioxidoberflächen können z.B. Methoxy- oder Chlorsilane binden.

Tabelle 1 Substrate und Ankergruppen zur Bildung monomolekularer Schichten.

Substrat	Ankergruppe
Au, Pt, Ag, Cu	-SH, R-SS-R, -SAc
Glas, SiO ₂ , Si-H, Si-OH	-Si-(OMe) ₃ , -Si-Cl ₃
Al ₂ O ₃	-COOH
Stahl	-PO(OH) ₂

Von Bedeutung sind derartige Systeme z.B. für die Oberflächenbeschichtung, Korrosionsschutz oder in der Elektrochemie zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen.²⁴ Gerade für moderne Forschungsgebiete und Technologien gibt es zunehmend Anwendungsmöglichkeiten, wie die Kontrolle der Bioaffinität²⁵ und der Bau von DNA-Chips²⁶ zeigen.

Die Bindung von Thiolen an ein Goldsubstrat erfolgt über die Ankergruppe, genauer über das S-Atom:



Reaktionsschema 1 Bindung eines Thiols auf Gold.

XPS-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Thiole als Thiolate gebunden vorliegen, welche nicht von denen aus Disulfiden gebildeten unterscheidbar sind.^{27,28} Die Bindungsenergie für die Schwefel-Gold-Bindung liegt bei etwa 188 kJ/mol.²⁹ Dies erklärt auch die relativ große Stabilität dieser Molekülanordnungen. Ungeklärt hingegen ist der Verbleib der Wasserstoffatome. Vermutet wird, daß sie auf der Goldoberfläche rekombinieren und in molekularer Form in die Gasphase gehen. Charakteristisch für SAMs im allgemeinen ist der Aufbau aus Ankergruppe, Brücke (Spacer) und Kopfgruppe. Dieses Muster ist auch bei Alkanthiolat-SAMs wiederzufinden (Abbildung 4). Die Brücke kann durch aliphatische Ketten gebildet werden. Die intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen (< 2 kJ/mol pro CH₂-Gruppe), zwischen den adsorbierten Molekülen tragen zu dem hohen Ordnungsgrad bei.³⁰ Die Kohlenstoffketten stehen nicht senkrecht auf der Oberfläche, sondern sind gegenüber der Oberflächennormalen um ca. 30° verkippt angeordnet, so daß die Packungsdichte maximal wird. Die Triebkraft für den Vorgang der Selbstanordnung liegt darin, daß sich die gebildeten Strukturen in einem energetischen Minimum befinden, weswegen es sich bei der Bildung der SAMs um einen spontanen Prozeß handelt. Die Thiolate sind auf der Goldoberfläche beweglich, so daß die Monoschicht in der Lage ist, Fehlstellen nachzubeseetzen und sich somit "selbst zu reparieren". Durch diese Diffusion wird die Fehlerdichte in SAMs sehr gering. Die SAMs lassen sich durch entsprechende

Kopfgruppen funktionalisieren. Je nach Wahl des Substituenten X können Oberflächeneigenschaften wie die Benetzbarkeit der Oberfläche durch Flüssigkeiten oder die Möglichkeit der Anbindung von Biomolekülen eingestellt werden.

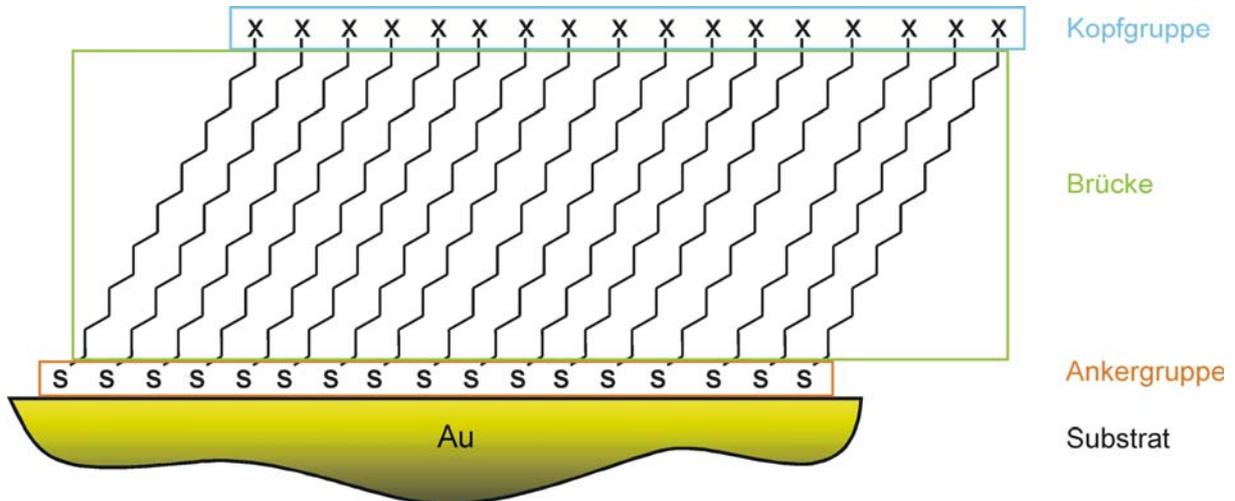


Abbildung 4 Allgemeiner Aufbau von SAMs aus Ankergruppe, Brücke (spacer) und Kopfgruppe am Beispiel von Hexadecanthiol (für X = CH₃).

Wie frühe Beugungsexperimente mit Heliumatomen gezeigt haben, bilden die Schwefelatome der Alkanthiolate auf einer (111)-Goldoberfläche (hexagonal dichteste Kugelpackung) eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (Abbildung 5, schwarz).³¹ Um die Einheitszelle des Adsorbates zu beschreiben, werden die Einheitsvektoren der Elementarzelle des Goldes (Abbildung 5, gelb) sowohl in x- als auch in y-Richtung mit dem Faktor $\sqrt{3}$ multipliziert und um 30° gedreht.

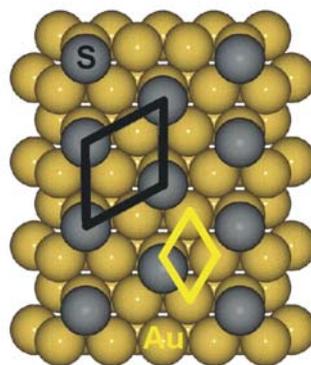


Abbildung 5 (111)-Goldoberfläche mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur von Schwefelatomen adsorbierter Thiole.

Weitere Untersuchungen gehen von einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur zusätzlich zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus, was bedeutet, daß es innerhalb der Elementarzelle des Adsorbates zwei nichtäquivalente Alkylketten gibt, wie durch IR-spektroskopische Daten gezeigt werden konnte.³²

Die Struktur vollständig gebildeter Thiolat-SAMs ist in weiten Teilen aufgeklärt. Bezüglich der Dynamik der Schichtbildung besteht dagegen noch erheblicher Aufklärungsbedarf. Die Beschreibung durch einfache Langmuir-Adsorptionsisothermen erwies sich als unzureichend und eine Vielzahl von alternativen Modellen war nur näherungsweise in der Lage, Aussagen über die Kinetik der Schichtbildung zu liefern.²²

2.3 Moderne Softlithographie: Micro-Contact Printing (μ CP)

Als Softlithographie werden Techniken bezeichnet, bei denen Stempel oder Gußformen aus einem Elastomer das Schlüsselement für die Übertragung einer Struktur auf ein Substrat sind.^{8,16} Das Mikro-Replikatformen (Replica Molding) ermöglicht die Herstellung dreidimensionaler Mikrostrukturen mit Hilfe von Gußformen, während das Mikrokontakt-Drucken (Micro-Contact Printing, μ CP) zur Herstellung zweidimensional strukturierter Schichten eingesetzt wird. μ CP wurde 1993 von Kumar in der Gruppe von Whitesides an der Harvard University entwickelt.^{33,34} Es ermöglicht auf einfache Weise die Herstellung lateral strukturierter SAMs auf Oberflächen mit hoher Genauigkeit in der Größenordnung von $< 1 \mu\text{m}$ bis $> 1 \text{mm}$, wobei derzeit als untere Grenze ca. 30 nm genannt wird.⁸ Es basiert auf der Abscheidung geeigneter Moleküle zu monomolekularen Schichten auf festen Substraten. So können z.B. auf Goldoberflächen gezielt Alkanthiolatschichten aufgebracht werden, die sich in ihrer molekularen Struktur nicht von denen aus Lösung präparierten unterscheiden.

Um μ CP anwenden zu können, muß zunächst eine Abgußvorlage (der sogenannte Master) zur Fertigung von Stempeln hergestellt werden. Dies geschieht meist in einem konventionellen photolithographischen Prozeß. Von dieser Abgußvorlage, welche die im Maskendesign enthaltenen zweidimensionalen Muster als dreidimensionales Profil mit einer durch die Lackschichtdicke vorgegebenen Profiltiefe enthält, werden Abgüsse aus Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) hergestellt (Abbildung 6). Dieser Elastomer-Abguß enthält nun wiederum das negative Profil der Abgußvorlage und dient im weiteren als Stempel für das μ CP.

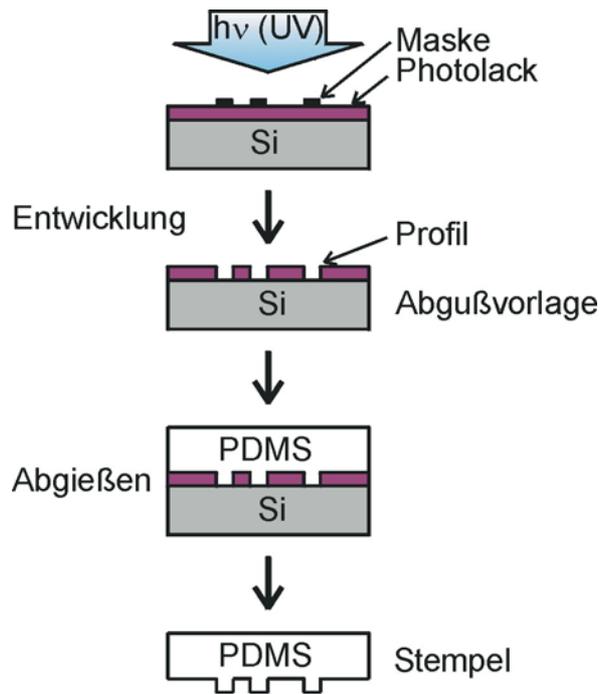


Abbildung 6 Schematische Darstellung der Stempelherstellung für das μ CP.

Die gewünschten Strukturen werden in Form von Thiolmolekülen durch diesen Stempel auf die Goldoberfläche übertragen, auf der sich Thiolat-SAMs entsprechend dem Stempelprofil ausbilden (Abbildung 7).

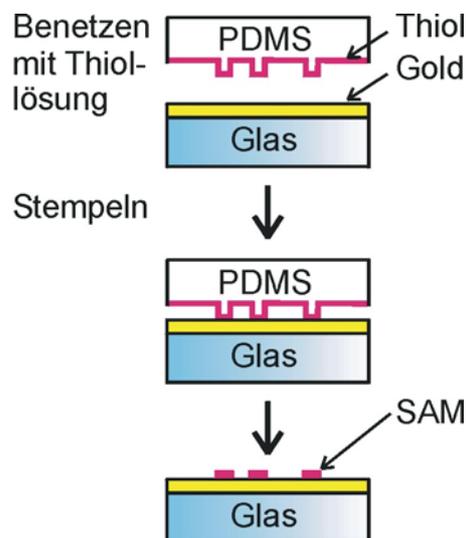


Abbildung 7 Schematische Darstellung des μ CP.

Anschließend kann auf verschiedene Weise fortgefahren werden. Beispielsweise kann das Substrat in eine Lösung eines anderen Thiols getaucht werden, um die nicht durch den Stempel beschichteten Bereiche zu beschichten. Auch sind additive oder subtraktive

Verfahren wie Metallabscheidung oder Ätzen des Goldsubstrates möglich. Je nach den funktionellen Kopfgruppen des gestempelten SAMs können auch weitere Moleküle angebunden werden.

Die Vorteile dieser Methode liegen darin, daß die den photolithographischen Verfahren inhärenten Limitierungen durch Beugungseffekte vermieden werden, da die Randschärfe theoretisch durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen, praktisch durch die Materialeigenschaften des verwendeten Elastomers und die Substrateigenschaften begrenzt wird. Außerdem ermöglichen flexible Elastomere auch den Einsatz nichtplaner Substrate, da sich die Stempel in gewissen Grenzen der Oberfläche anzupassen vermögen.³⁵ Durch die Wahl entsprechender Kopfgruppen der SAM-bildenden Moleküle eröffnet sich eine variable Oberflächenchemie mit vielseitige Anwendungen. Nicht zuletzt sind es geringe Kosten und ein geringer experimenteller Aufwand, die es attraktiv machen, die Methode in der Mikrofabrikation, z.B. zur Herstellung von Sensoren einzusetzen.

2.4 Chemische Sensoren

Der Begriff des chemischen Sensors läßt sich nach Oehme folgendermaßen definieren: „Ein chemischer Sensor ist eine Meßeinrichtung, die einen chemischen Zustand (Parameter) erfaßt und in ein vorzugsweise elektrisches Signal umwandelt“.^{3b} Die zu erfassenden Parameter, durch die der Zustand eines chemischen Systems bestimmt werden kann, können z.B. pH-Wert, Leitfähigkeit oder auch das Vorhandensein bestimmter Atome oder Moleküle sein. So können nachzuweisende Teilchen durch einen chemischen Sensor selektiv erkannt werden, ein Transduktor erzeugt ein elektrisches Signal, welches das Vorhandensein der nachzuweisenden Teilchen anzeigt (Abbildung 8).



Abbildung 8 Funktionsprinzip eines chemischen Sensorsystems.

Für die einen Sensor charakterisierenden Parameter Ansprechzeit, Fehler und Drift des Sensorsignals sowie seine Lebensdauer gelten für chemische Sensoren dieselben

Überlegungen wie für Sensoren, die physikalische Meßgrößen (z.B. Druck, Temperatur, etc.) erfassen. Im Unterschied dazu besteht bei chemischen Sensoren meist eine wesentlich höhere Anforderung an die Selektivität und häufig auch an die Empfindlichkeit bezüglich ihrer Nachweisgrenzen. Am eindrucksvollsten wird dies bei der Betrachtung der Funktionsweise von Biosensoren deutlich. Diese arbeiten mit sehr hoher Selektivität, da zu erfassende Substanzen aus einer Vielzahl von Komponenten durch Biomoleküle wie Antikörper oder Enzyme spezifisch gebunden werden. Elektrochemisch können dann Reaktionsprodukte einer enzymatischen Reaktion bei geringer Querempfindlichkeit gegenüber anderen Probenbestandteilen erfaßt und in ein elektrisches Signal überführt werden. Ein bekanntes Beispiel stellen Blutzuckeruntersuchungen bei Menschen dar, bei der vorhandene Glucose durch das auf einer Elektrodenoberfläche immobilisierte Enzym Glucoseoxidase (GOD) umgesetzt wird, wobei in einer enzymatischen Reaktion Wasserstoffperoxid gebildet und anschließend elektrochemisch detektiert wird (Abbildung 9).³⁶ Integrierte Mikrofluidiksysteme bestehend aus Mikroreaktoren und Mikroelektroden, auf denen entsprechende Enzyme immobilisiert wurden, konnten bereits realisiert werden.³⁷

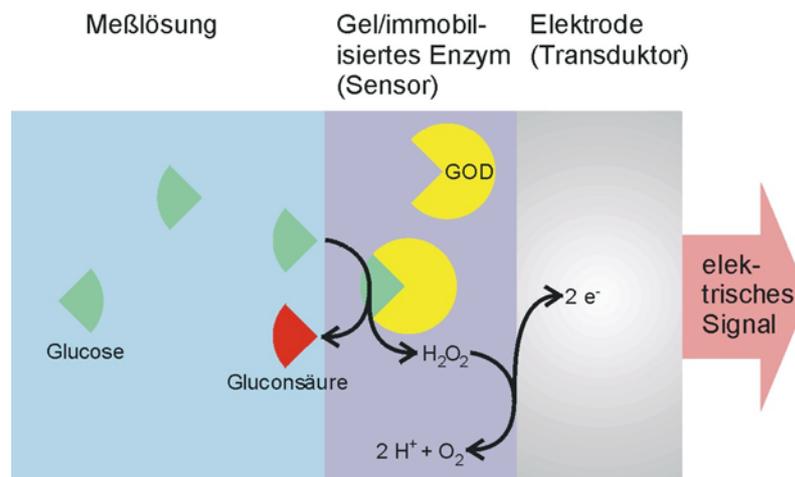


Abbildung 9 Schematische Darstellung eines Glucosesensors.

Häufig finden chemische Sensoren Einsatz in der elektrochemischen Analyse,³⁸⁻⁴⁰ so z.B. für die Konduktometrie oder für potentiometrische und voltametrische Untersuchungen. So stellt historisch gesehen die Entwicklung einer Apparatur zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen durch Kohlrausch und Ostwald im späten 19. Jahrhundert den Beginn der elektrochemischen Sensorik dar. In einer Meßzelle mit zwei platinieren Platinelektroden wurden so unter Anlegen einer Wechselspannung Leitfähigkeiten wäßriger Lösungen bestimmt. Ebenfalls eine alte Methode ist die Potentiometrie. Sie ermöglicht die Bestimmung

von Potentialen einer aus Meß- und Bezugselektrode bestehenden Meßkette unter stromlosen Bedingungen. Die Voltammetrie im allgemeinen ermöglicht die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven zwischen einer Arbeits- und einer Gegenelektrode. Darunter stellt die Polarographie, die mit einem Quecksilbertropfen als Arbeitselektrode arbeitet, eine der bekanntesten Varianten dar. Auch die Amperometrie ist im eigentlichen Sinne eine voltammetrische Methode, bei der konzentrationsabhängige Ströme bei einem festen Potential, das im Bereich des Plateaus des Diffusionsgrenzstromes liegt, gemessen werden. Eine moderne Variante unter den voltammetrischen Methoden ist die Cyclovoltammetrie, die nachfolgend genauer beschrieben wird.

Herzstück einer jeden elektrochemischen Sensorik sind naturgemäß die Elektroden. Anknüpfend an die Ausführung in Kapitel 2.1 über die Entwicklung moderner miniaturisierter Systeme ist es nur logisch, daß auch Elektroden in miniaturisierter Form - Mikroelektroden - hergestellt werden. Mikroelektroden sind Elektroden, die mindestens in einer Dimension Abmaße in der μm -Größenordnung aufweisen. Die ökonomischen und technischen Gründe zur Herstellung von Mikroelektroden sind dieselben wie sie in allgemeiner Form ausführlich diskutiert wurden. Zusammenfassend ist die Motivation zur Herstellung von Mikroelektroden Kostenersparnis bei der Herstellung, Möglichkeit der parallelen Signalerfassung in Elektroden-Arrays und Integration mehrerer Elektroden(typen) wie Arbeits-, Gegen- und vor allem von geeigneten Referenzelektroden. Zusätzlich können Mikroelektroden im Vergleich zu makroskopischen Elektroden veränderte Eigenschaften des erhaltenen Signals aufweisen.⁴¹⁻⁴⁴ So ist z.B. die Kapazität der Elektroden bedingt durch die kleine Elektrodenoberfläche gering. Bei Ultramikroelektroden bewirkt nichtlineare Diffusion eine hohe Flußdichte an redoxaktiven Molekülen zur Oberfläche und somit eine erhöhte Stromdichte an der Elektrodenoberfläche.^{45a}

2.5 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) hat sich längst zu einer Standardmethode in der Elektrochemie etabliert. Sie ermöglicht die Bestimmung von Redoxpotentialen von (vorzugsweise reversibel) elektrochemisch aktiven Teilchen und dient zur Erhebung kinetischer Daten von Redoxreaktionen.^{45b,46,47} Als eine voltammetrische Methode braucht sie eine Arbeitselektrode, auf deren Oberfläche die untersuchte Redoxreaktion abläuft, und eine entsprechende Gegenelektrode (Abbildung 10). (Im Falle der Verwendung von Metallelektroden sollte die Gegenelektrode stets aus demselben Metall wie die Arbeitselektrode bestehen, da sonst kleinste Mengen des Gegenelektrodenmaterials bei positivem Potential aufgelöst und bei entsprechend negativem Potential an der Arbeitselektrode abgeschieden werden können.)

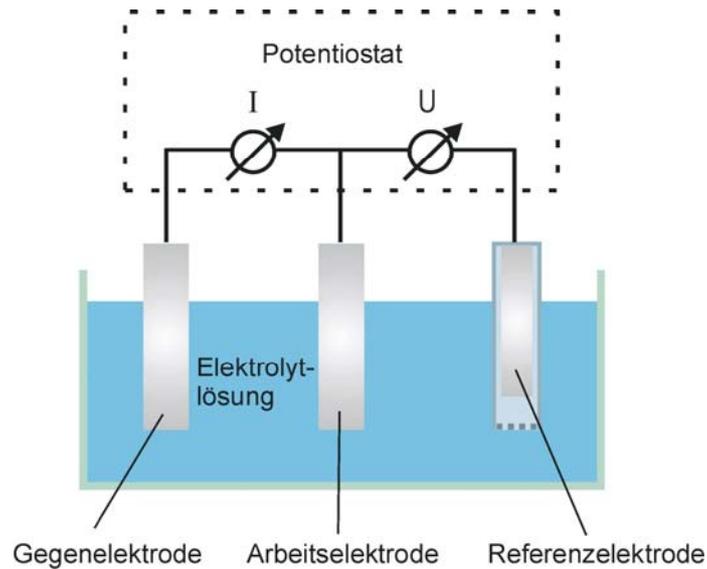


Abbildung 10 Aufbau eines CV-Experiments in einer Drei-Elektroden-Anordnung.

In der üblichen Drei-Elektroden-Anordnung wird das an der Arbeitselektrode anliegende Potential gegen eine Referenzelektrode gemessen. Das an der Arbeitselektrode anliegende Potential wird durch einen Potentiostaten erzeugt. Über einen Funktionsgenerator kann dieses zeitlich variiert werden. Ausgehend von einem Startpotential φ_{Start} wird das anliegende Potential φ zeitlich linear mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit $v = d\varphi/dt$ bis zum Erreichen eines Umkehrpotentials φ_{Umkehr} verändert und wieder zurück zum Wert des Startpotentials (entspricht nun dem nächsten Umkehrpotential φ'_{Umkehr}) geführt (Abbildung 11). Dieser dreieckförmige Potentialverlauf wird mehrfach hintereinander durchgeführt und gab der Methode auch den Namen Dreieckspannungsmethode. Begrenzt werden die Umkehrpotentiale durch die Elektrolyse des verwendeten Lösungsmittels, im Falle der Verwendung von Wasser ist dies die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, die (gemessen gegen eine Normalwasserstoffelektrode) etwa bei 0 V bzw. bei +1,6 V einsetzt.

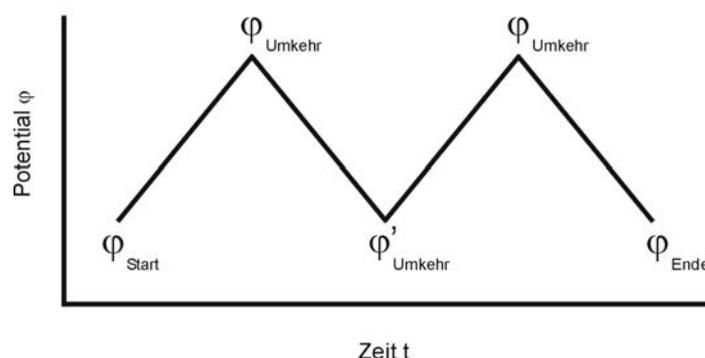


Abbildung 11 Zeitlicher Potentialverlauf während während eines CV-Experiments.

Als Antwort auf den veränderten Potentialverlauf wird der fließende Strom registriert, so daß Strom-Spannungs-Kurven, die Cyclovoltammogramme, aufgenommen werden können.

Wird zunächst ein einfacher Potentialverlauf ohne Anwesenheit von im Elektrolyten gelösten redoxaktiven Teilchen angenommen, entsprechen die beobachteten Ströme dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten, den sogenannten Deckschichten. Zu positivem Potentialverlauf hin resultiert zunächst ein Strom durch den Aufbau einer elektrolytischen Doppelschicht, gefolgt von der Ausbildung einer chemisorbierten Sauerstoffschicht und schließlich durch Entwicklung von molekularem Sauerstoff:



bzw.



Während des Rücklaufs in Richtung negativen Potentials wird die Sauerstoffbelegung wieder reduziert. Es folgt ein Doppelschichtbereich und die Abscheidung von atomarem Wasserstoff sowie schließlich die Entwicklung von molekularem Wasserstoff:



Die Form des Deckschichtdiagramms hängt in charakteristischer Weise vom Elektrodenmaterial M ab. Besonders deutlich sind die Ströme beim Aufbau der Deckschichten an einer Platinarbeits-Elektrode zu sehen (Abbildung 12). Die Wasserstoffbelegung auf einer Goldelektrode ist dagegen sehr viel geringer, und es können an Gold in einem weiten Potentialbereich Untersuchungen ohne störende Deckschichtströme durchgeführt werden.

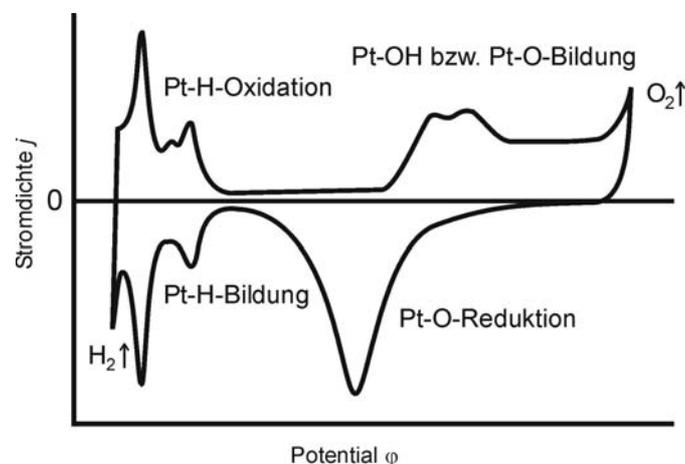


Abbildung 12 Deckschichtdiagramm einer Platinarbeits-Elektrode (1 N Kaliumhydroxidlösung, Quelle: Literatur 45).

Befinden sich im Elektrolyten elektrochemisch aktive Teilchen, deren Redoxpotential zwischen den Umkehrpotentialen liegt, so wird das Deckschichtdiagramm von den zusätzlich durch die ablaufende Redoxreaktion auftretenden Strömen überlagert.

Betrachtet man eine Strom-Spannung-Kurve ausgehend von einem Startpotential φ_{Start} bis zu einem Potential φ_{Umkehr} für eine reversible Redoxreaktion, beobachtet man zunächst ein Ansteigen des Stroms mit steigendem Potential (Abbildung 13). Die Stromwelle mit der Teilstromdichte j_{ox} durchläuft im Bereich des Oxidationspotentials φ_{ox} ein Maximum, um schließlich wieder abzusinken.

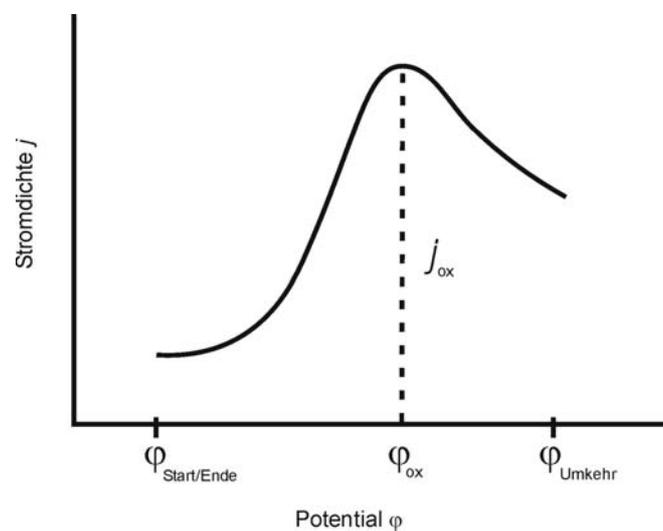


Abbildung 13 Strom-Spannung-Kurve eines einfachen Potentialdurchlaufs in Anwesenheit redoxaktiver Teilchen.

Das Strommaximum kommt dadurch zustande, daß nach Erreichen des Oxidationspotentials die Konzentration der redoxaktiven Teilchen an der Elektrodenoberfläche auf Null abfällt und gleichzeitig ein Wachstum der Diffusionsschicht einsetzt (Abbildung 14). Normalerweise werden CV-Experimente an ruhenden, also nicht gerührten Lösungen durchgeführt.

Ist diese Elektrodenreaktion reversibel (ungehemmter Ladungsdurchtritt), wird eine gleichförmige, rücklaufende Stromwelle mit der Teilstromdichte j_{red} , welche im Bereich des Reduktionspotentials φ_{red} ein Minimum durchläuft, beobachtet. Als neue Basislinie zur Bestimmung der Teilstromdichte j_{red} wird jetzt eine Linie, die sich dem ersten Teilstück der rücklaufenden Stromwelle anpaßt, verwendet. Bei einem ein-Elektronen-Schritt ist (bei 25°C

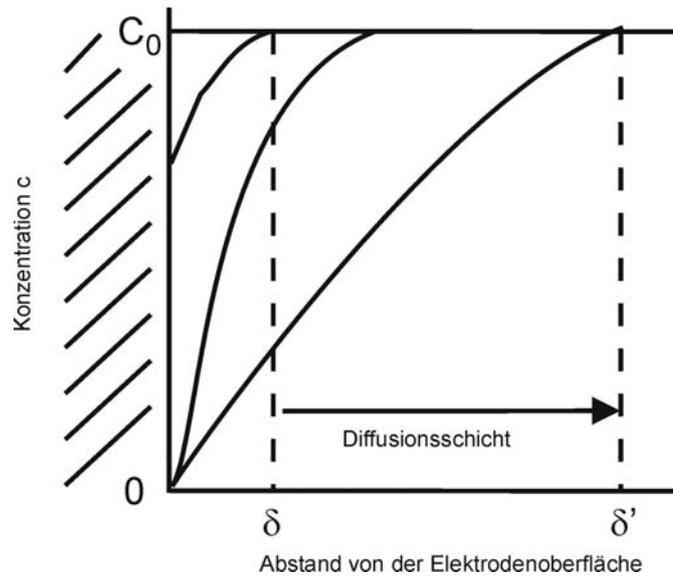


Abbildung 14 Verarmung der Konzentration redoxaktiver Teilchen an der Grenzschicht von C_0 auf $C = 0$ und Wachstum der Diffusionsschicht von δ auf δ' nach Erreichen des Oxidationspotentials.

und unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v) das Oxidationspotential φ_{ox} um 28,5 mV positiver und das Reduktionspotential φ_{red} um 28,5 mV negativer als das tatsächliche Redoxpotential φ_{rev} der Redoxreaktion. Somit gilt $\varphi_{rev} = (\varphi_{ox} + \varphi_{red})/2$ und $\Delta\varphi = \varphi_{red} - \varphi_{ox} = 57\text{mV}$. Für einen gehemmten Ladungsdurchtritt dagegen sind die Peakstromdichten geringer, die Form des Cyclovoltammogramms wird meist unsymmetrischer und $\Delta\varphi$ wird (abhängig von v) größer.

Die Peakströme j_{ox} bzw. j_{red} für die anodische Oxidation bzw. die kathodische Reduktion können durch die Randles-Sevcik-Gleichung

$$j_{red} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{red}^{1/2} v^{1/2} C_{red} A \quad \text{Gleichung 3}$$

bzw.

$$j_{ox} = -2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{ox}^{1/2} v^{1/2} C_{ox} A \quad \text{Gleichung 4}$$

beschrieben werden.^{48,49} D_{ox} bzw. D_{red} sind die Diffusionskonstanten und C_{ox} bzw. C_{red} die Konzentrationen außerhalb der Diffusionsschicht jeweils für die oxidierte bzw. die reduzierte Form der redoxaktiven Teilchen. v ist die Vorschubgeschwindigkeit, A die

Elektrodenoberfläche und n die Anzahl der übertragenen Elektronen. (Der Vorfaktor 2,69 beinhaltet Konstanten.)⁵⁰ Über das Verhältnis der Peakstromdichten des Oxidations- und des Reduktionspeaks können Aussagen über den Elektronentransferprozeß, z.B. über die Reversibilität, erhalten werden.

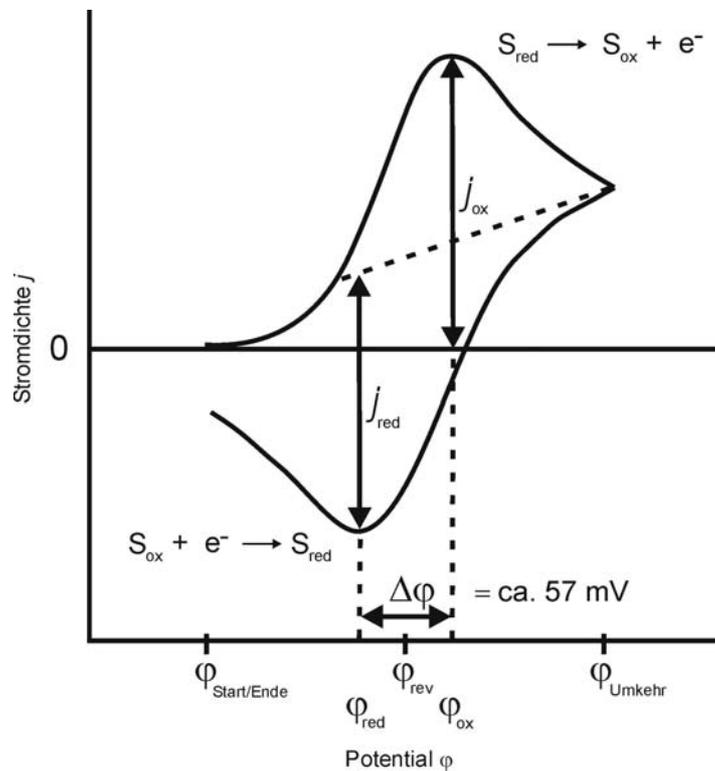


Abbildung 15 Cyclovoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion.

2.6 Charakterisierung von organischen Monoschichten

Zur Charakterisierung von Oberflächen, in diesem Fall, von SAMs, die nach ihrer Bildung die Oberflächeneigenschaften bestimmen, können verschiedene Methoden eingesetzt werden.^{19,51} Je nach verwendeter Methode können Informationen über verschiedene physikalische oder chemische Parameter erhalten werden, über die eine kurze Übersicht bietet. Die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Methoden (Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessungen) werden nachfolgend eingehender beschrieben.

Tabelle 2 Methoden zur Charakterisierung von SAMs.

Methoden	Untersuchter Parameter
Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM)	Molekulare Struktur und Ordnung
Beugung von niederenergetischen Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) oder Heliumatomen	
Infrarotspektroskopie	
Schwingungsspektroskopie an Oberflächen (z.B. durch Sum Frequency Generation, SFG)	
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse, ESCA, X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	Elementare und chemische Zusammensetzung
Kontaktwinkelmessungen	Benetzbarkeit
Ellipsometrie	Schichtdicke
Quarzmikrowaage (Quarz Crystal Micro Balance, QCM)	Masse

2.6.1 Ellipsometrie

Bereits 1889 beschrieb der deutsche Physiker Paul Drude die Grundlagen für die Ellipsometrie, einem phasenempfindlichem Reflexionsexperiment an Grenzflächen mit polarisiertem Licht.^{52,53} Licht erfährt durch die Reflexion eine Änderung seines Polarisationszustandes, welcher durch das komplexe Amplitudenverhältnis beschrieben werden kann. Erst in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts hielt die Ellipsometrie als genaue Methode zur Ermittlung von Schichtdicken und optischen Parametern dünner Schichten Einzug in der technischen Anwendung. Der späte Erfolg der Methode kann nicht zuletzt mit der beginnenden Entwicklung mikroelektronischer Komponenten (wie z.B. Feldeffekttransistoren mit einer Siliziumdioxidschicht als Isolator) und der damit einhergehenden Notwendigkeit zu Charakterisierung dünner Schichten begründet werden.

Zunächst soll kurz auf die physikalischen Grundlagen der Ellipsometrie eingegangen werden.

Polarisiertes Licht

Licht kann als transversale elektromagnetische Welle durch einen elektrischen Feldvektor (\vec{E}) und einen senkrecht dazu stehenden magnetischen Feldvektor (\vec{H}) beschrieben werden. Die meisten Lichtquellen wie Glühlampen oder die Sonne emittieren Lichtstrahlung, deren elektrischer Feldvektor in alle Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung oszilliert und somit unpolarisiert ist. Oszillieren dagegen die elektrischen Feldvektoren aller Photonen in

einer Richtung, wird dieses Licht als linear polarisiert bezeichnet. Linear polarisiertes Licht kann durch optische Komponenten wie Polarisationsfilter oder unter bestimmten Bedingungen durch Reflexion an Grenzflächen erhalten werden.

Stellt man sich die Linearkombination zweier in gleicher Frequenz und in Phase aber rechtwinklig zueinander oszillierender Lichtwellen gleicher Amplitude vor, so ist die resultierende Welle ebenfalls linear polarisiert, und zwar im Winkel von 45° zu den ursprünglichen Schwingungsrichtungen (Abbildung 16a).

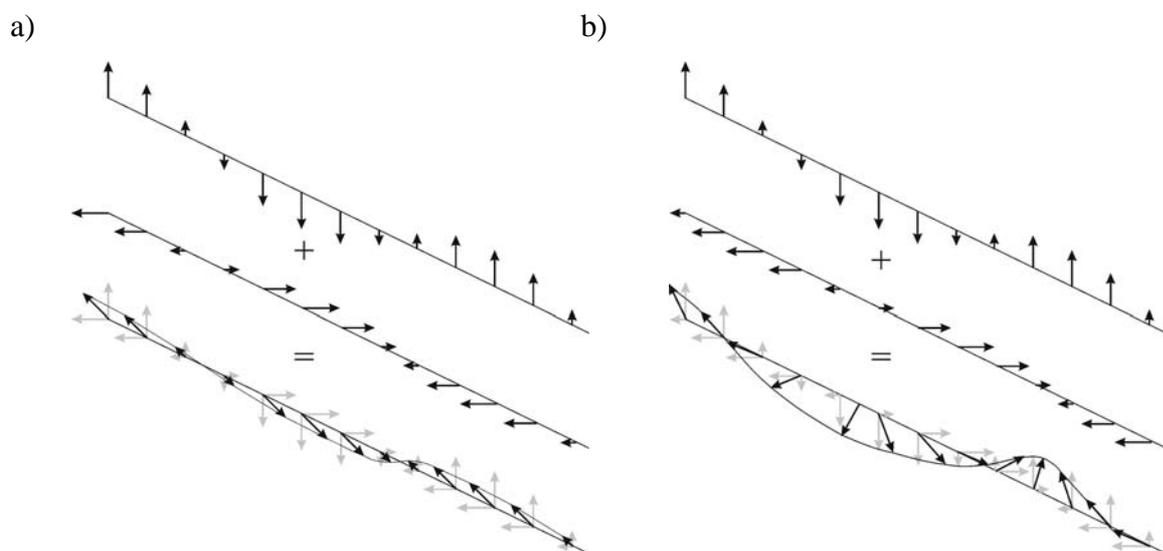


Abbildung 16 Linearkombination zweier linear polarisierter Wellen, a) in Phase und b) mit einer Phasendifferenz.

Liegt dagegen eine Phasendifferenz vor, befinden sich die elektrischen Feldvektoren der resultierenden Welle nicht mehr in einer Ebene (Abbildung 16b). Die Projektion der Feldvektoren auf eine Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ergibt eine Ellipse. Daher spricht man von elliptisch polarisiertem Licht. Ein Sonderfall elliptisch polarisierten Lichtes ist zirkular polarisiertes Licht, welches durch eine Phasendifferenz von genau 90° zustande kommt und einen Kreis in der Projektion der Feldvektoren ergibt.

Wechselwirkung von Licht mit Materie

Trifft Licht auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften, kann es reflektiert, gebrochen oder absorbiert werden (Abbildung 17).

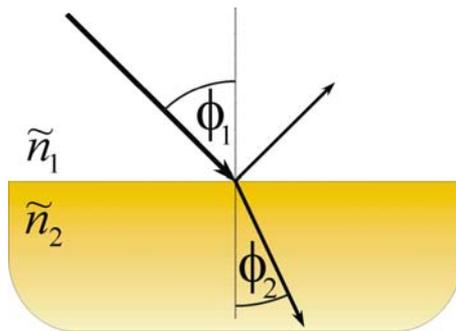


Abbildung 17 Reflexion und Brechung von Strahlung an einer Grenzfläche.

Snell's Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Winkel des einfallenden und des gebrochenen Lichtstrahls und den Brechungsindices der zwei optisch verschieden dichten Medien, wobei berücksichtigt werden muß, daß der Brechungsindex im Falle einer Absorption (Extinktion) durch ein nicht total transparentes Medium (z.B. Metalle) in eine komplexe Größe übergeht. Somit ergibt sich mit einem komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n - ik \quad \text{mit} \quad i = \sqrt{-1} \quad \text{Gleichung 5}$$

für Snell's Gesetz

$$\tilde{n}_1 \sin \phi_1 = \tilde{n}_2 \sin \phi_2 . \quad \text{Gleichung 6}$$

Für den Fall eines transparenten Mediums (z.B. Glas) ist der Extinktionskoeffizient k Null und \tilde{n} geht in n über. Sowohl der Realteil n als auch der Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex sind von der Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls abhängig, d.h. sie weisen Dispersion auf.

Reflexion von Licht an Grenzflächen

Durch Reflexion an einer Oberfläche erfährt eine Lichtwelle eine Änderung von Amplitude und Phase. Durch die Oberfläche, die Oberflächennormale (senkrecht zur Oberfläche) sowie den einfallenden und ausfallenden Lichtstrahl wird die Einfallsebene vorgegeben (Abbildung 18). Durch Vorgabe dieses Bezugssystems kann eine einfallende (und natürlich auch die ausfallende) Lichtwelle in eine senkrecht (s-) und eine parallel (p-) zur Einfallsebene oszillierende Komponente E_s und E_p zerlegt werden.

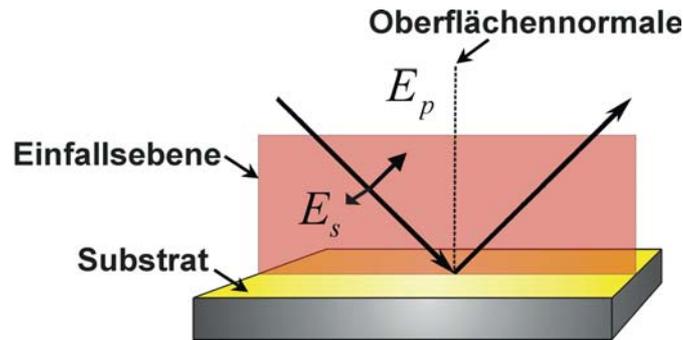


Abbildung 18 Reflexion eines Lichtstrahls an einer Oberfläche.

Wird Licht an einer Phasengrenze reflektiert, tritt ein Phasensprung auf, wobei die Phasendifferenz für die s- und die p-Komponente im reflektierten Strahl unterschiedlich ist. So wird aus linear polarisiertem Licht, welches einen s- und einen p-Anteil besitzt, also weder vollständig senkrecht noch vollständig parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, nach der Reflexion elliptisch polarisiertes Licht.

Die Fresnel'schen Gleichungen beschreiben das Verhältnis der Amplitude der einfallenden Lichtwelle zu der Amplitude der reflektierten Lichtwelle (Reflexionskoeffizient r) in Abhängigkeit des Einfallswinkels und der komplexen Brechungsindices jeweils für den p- und den s-Anteil:

$$r_{1,2}^p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \phi_2}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2} \quad \text{und} \quad r_{1,2}^s = \frac{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \phi_2}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2}. \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Intensität ist proportional zum Quadrat der Amplitude:

$$R^p = |r^p|^2 \quad \text{und} \quad R^s = |r^s|^2. \quad \text{Gleichung 8}$$

Für Mehrschichtsysteme, wie sie beispielsweise dünne Schichten auf Substraten darstellen (hier das Medium mit \tilde{n}_2), gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen, wobei wie in Abbildung 19 dargestellt, Mehrfachreflexion und -brechung an allen vorhandenen Phasengrenzen auftreten. Es ergibt sich eine resultierende reflektierte Welle, die sich aus allen Teilwellen, die aus der Schicht herausgebrochen werden, zusammensetzt. Die verschiedenen Teilwellen sind mehrfach gebrochen worden, haben unterschiedliche Wegstrecken in der Schicht zurückgelegt und weisen daher unterschiedliche Phasendifferenzen auf.

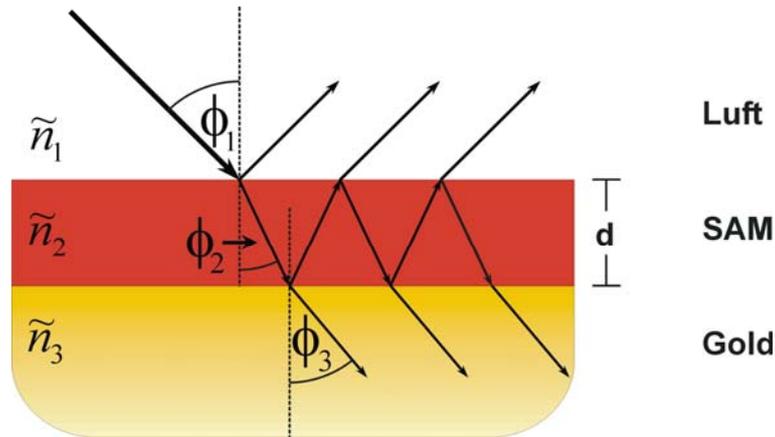


Abbildung 19 Mehrfachreflexion und -brechung an einem Dreischichtsystem.

Nach Azzam et al.^{54a} ergibt sich für die Gesamtreflexionskoeffizienten

$$\mathfrak{R}_{1,2}^p = \frac{r_{1,2}^p + r_{2,3}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{1,2}^p r_{2,3}^p \exp(-i2\beta)} \quad \text{und} \quad \mathfrak{R}_{1,2}^s = \frac{r_{1,2}^s + r_{2,3}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{1,2}^s r_{2,3}^s \exp(-i2\beta)}, \quad \text{Gleichung 9}$$

wobei die Phasenänderungen für den s- und den p-Anteil durch den Phasenwinkel β (die sogenannte Filmphasendicke) beschrieben wird:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{n}_2 \cos \phi_2 \quad \text{Gleichung 10}$$

Hier ist d die Schichtdicke des Mediums mit \tilde{n}_2 .

Die Meßgrößen der Ellipsometrie sind die Änderungen der Phasendifferenz zwischen dem s- und dem p-Anteil und die Änderung der Amplitude für den s- und den p-Anteil. Die Differenz der Phasen δ zwischen dem s- und dem p-Anteil der einfallenden (*ein*) und der ausfallenden (*aus*) Welle wird durch

$$\Delta = (\delta_p^{aus} - \delta_s^{aus}) - (\delta_p^{ein} - \delta_s^{ein}) \quad \text{Gleichung 11}$$

beschrieben.

Die Änderung der Amplitude kann über die Größe

$$\tan \Psi = \frac{|\mathfrak{R}_p|}{|\mathfrak{R}_s|} \quad \text{Gleichung 12}$$

beschrieben werden. Durch Einführung einer komplexen Größe ρ erhält man die Grundgleichung der Ellipsometrie:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad \text{Gleichung 13}$$

Für die Bestimmung von Schichtdicken dünner organischer Schichten durch Ellipsometrie kann für die meisten Fälle gemäß der Abbildung 19 für das umgebende Medium mit \tilde{n}_1 der Brechungsindex von Luft mit $\tilde{n}_1 = n - ik = 1$ eingesetzt werden, da $n = 1$ und $k = 0$. Für das Medium (die organische Schicht) wird für den komplexen Brechungsindex \tilde{n}_2 der Brechungsindex der Bulksubstanz herangezogen. Die Werte $\tilde{n}_3 = n - ik$ werden als Substratwerte vor der Beschichtung mit der organischen Schicht gemessen und sind somit bekannt.

Nach Drude können Ψ und Δ als linear abhängig von der Schichtdicke des Mediums mit \tilde{n}_2 angenommen werden, wenn wie im Falle von niedermolekularen SAMs die zu ermittelnde Schichtdicke klein gegenüber der Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist (Drude-Näherung).⁵² Tatsächlich wird zur Bestimmung der Schichtdicke dünner organischer Monoschichten nur Δ herangezogen, da sich Ψ nur wenig ändert. In der Regel erfolgt die Berechnung der Schichtdicke mit Hilfe geeigneter Software.

Instrumentelles zur Ellipsometrie

Prinzipiell sind verschiedene Aufbauten für Ellipsometrieuntersuchungen möglich. Exemplarisch erläutert werden soll hier nur das auch in dieser Arbeit verwendete photometrische Prinzip wie es schematisch in Abbildung 20 dargestellt ist.

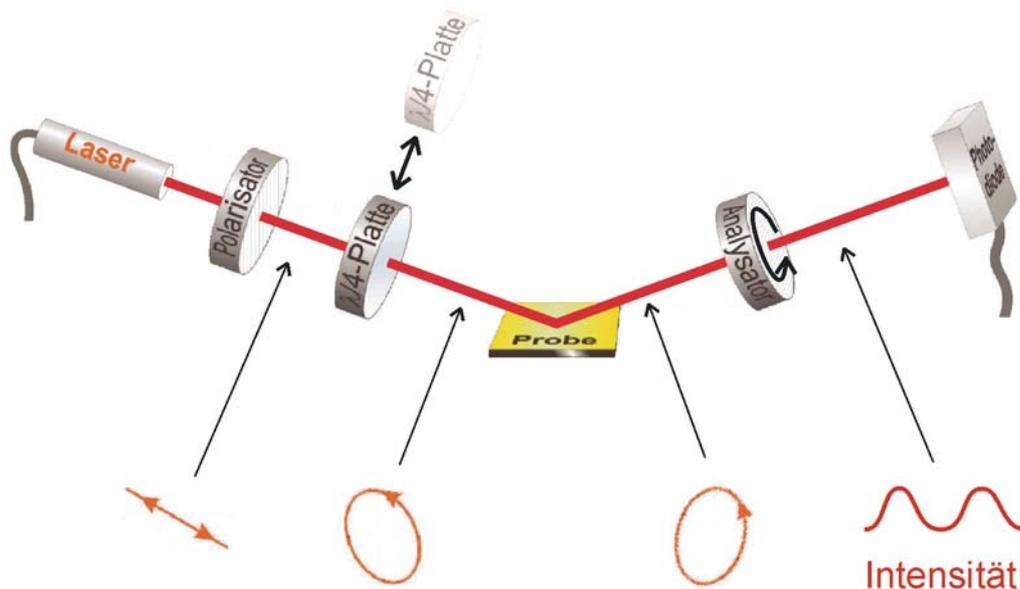


Abbildung 20 Schematischer Aufbau eines photometrischen Ellipsometers.

Bei diesem apparativen Aufbau durchläuft ein Laserstrahl einen fixen Polarisator, dessen Polarisationsebene in der Regel um 45° gegenüber der Einfallsebene ausgerichtet ist, und

wird vom Substrat reflektiert. Das nun in seinem Polarisationszustand veränderte Licht durchläuft dann einen rotierenden Analysator, und ein Photodetektor bestimmt die Intensität des ankommenden Lichtes. Das Meßsignal wird elektronisch erfaßt und durch geeignete Software ausgewertet. Die höchste Genauigkeit ist gegeben, wenn das auf den rotierenden Analysator treffende Licht infolge der Reflexion zirkular polarisiert ist (Phasendifferenz von 90°). Ist es dagegen linear polarisiert (Phasendifferenz von 0° oder 180°) und die Genauigkeit am geringsten, kann durch eine $\lambda/4$ -Platte (ein optisch anisotropisches Element zur Erzeugung einer Phasenverschiebung) nach dem Polarisator eine zusätzliche Phasendifferenz von 90° erzeugt werden. Daher werden die Werte für die Phasendifferenz Δ einmal mit und einmal ohne $\lambda/4$ -Platte im Strahlengang ermittelt.

Abschließende Bemerkungen zur Ellipsometrie

Vorteile der Methode sind, daß sie praktisch zerstörungsfrei arbeitet und auch Schichtdicken dünner Schichten wie Monolagen von organischen Molekülen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ nm bestimmt werden können. Dadurch ist es auch möglich, Bedeckungsgrade von wenigen Prozent der Oberfläche zu bestimmen. Berücksichtigt werden muß dabei, daß über den Bereich der Projektion des Laserstrahls auf die Probenoberfläche integriert wird, das Ergebnis stellt also einen gemittelten Wert dar. Als nachteilig erweist sich allerdings die Tatsache, daß nicht Schichtdicken oder die optischen Parameter direkt gemessen werden, sondern genaugenommen nur Drehwinkel (optischer Bauelemente) woraus Phasenverschiebungen und Amplitudenverhältnisse bestimmt werden. Nur unter Verwendung geeigneter (richtiger) Modelle lassen sich Schichtdicken oder die optischen Parameter berechnen, also somit nur indirekt bestimmen. Hieraus folgt, daß die Ergebnisse auch nur richtig und genau sein können, wenn dies auch das herangezogene Modell ist.

2.6.2 Kontaktwinkelmessungen

Die Benetzungseigenschaften zwischen festen und flüssigen Körpern können durch Kontaktwinkelmessungen charakterisiert werden. Aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen (Kohäsionskräfte) haben Flüssigkeiten die Tendenz, eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden. Die Kräfte, die auf ein Teilchen an der Phasengrenze zu einem gasförmigem Medium wirken, sind in das Innere der flüssigen Phase gerichtet. Da eine Kugel das kleinste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bietet, bilden Flüssigkeiten (im Idealfall kugelförmige) Tropfen. Zur Veränderung der Oberfläche um den Betrag dA muß eine Arbeit

dw aufgewendet werden. Die Oberflächenspannung ist eine spezifische Materialkonstante und kann als Arbeit pro Flächendifferenz definiert werden:

$$\sigma = \frac{dw}{dA} . \quad \text{Gleichung 14}$$

Auch Grenzflächen zwischen verschiedenen anderen Phasen haben eine Grenzflächenspannung. Betrachtet man einen auf einer (festen) Oberfläche befindlichen Flüssigkeitstropfen (wir betrachten hier Wasser), der sich im Gleichgewicht mit seinem Dampf befindet, so ergeben sich zwei zusätzliche Grenzflächenspannungen durch die feste Phase: die zwischen der festen und der flüssigen Phase und die zwischen der festen und der gasförmigen Phase, auch Oberflächenenergie genannt.

Bereits 1805 formulierte Young eine Beziehung über die Grenzflächenspannungen σ_{sl} , σ_{sv} und σ_{lv} an einem Punkt der Drei-Phasen-Kontaktlinie fest (s)/gasförmig (v)/flüssig (l). Θ ist der Kontaktwinkel, der dem Winkel zwischen den Vektoren σ_{sl} und σ_{lv} entspricht.

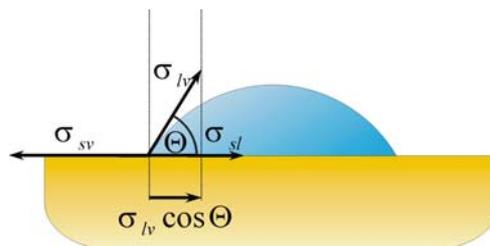


Abbildung 21 Grenzflächenspannungen und –energien bei einem Wassertropfen auf einer Oberfläche.

Zwischen diesen Größen formulierte Young folgenden Zusammenhang:

$$\sigma_{sl} - \sigma_{sv} + \sigma_{lv} \cos \Theta = 0 . \quad \text{Gleichung 15}$$

Besitzt eine Oberfläche eine niedrige Grenzflächenenergie, wird diese durch den Wassertropfen nicht benetzt, der Kontaktwinkel ist groß und sie wird als hydrophob bezeichnet. Umgekehrt ist der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einer hydrophilen Oberfläche klein und deren Oberflächenenergie hoch.

Daher können durch Kontaktwinkelmessungen Erkenntnisse über die Oberflächenenergie der festen Phase gewonnen werden. Bekannte Methoden zur Bestimmung von Kontaktwinkeln sind die Wilhelmy-Platten-Methode oder die Messung am sitzenden Tropfen (sessile drop-Methode). Bei der hier verwendeten Methode der Kontaktwinkelmessung am sitzenden Tropfen wird die Kontur eines auf einer Oberfläche sitzenden Wassertropfens mittels einer

Kamera von der Seite aufgenommen. Hierfür kann das Abbild des Tropfens in der Seitenansicht als Kreissegment mit dem Radius der Tropfenkontaktfläche $r = R \sin \Theta$ und der Höhe des Tropfens $h = R(1 - \cos \Theta)$ angesehen werden. R stellt hier den Radius des aus dem Kreissegment extrapolierten Kreises dar. Somit gilt für den Kontaktwinkel

$$\Theta = 2 \arctan\left(\frac{h}{r}\right).$$

Gleichung 16

Die Auswertung wird in der Regel durch eine geeignete Software durchgeführt.

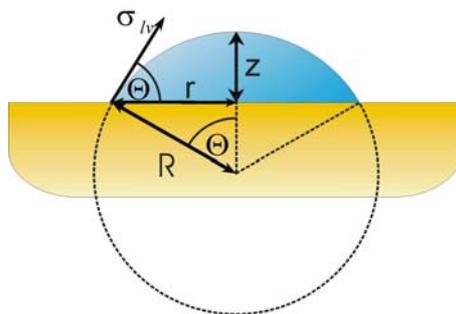


Abbildung 22 Berechnung des Kontaktwinkels über die Kugelsegment-Methode.

3 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung bestand in der Entwicklung von Mikrosensoren, welche mit Hilfe von μ CP hergestellt werden sollten. Zum einen sollten Sensoren für elektrochemische Untersuchungsmethoden wie z.B. die Cyclovoltammetrie hergestellt und untersucht werden. Diese sollten aus interdigitierender Arbeits- und Gegenelektrode sowie einer integrierten Referenzelektrode bestehen. Mehrere dieser Dreielektrodenanordnungen sollten ein Array bilden, so daß ein Einsatz für parallele Untersuchungen z.B. in der kombinatorischen Chemie ermöglicht wird. Besonderer Entwicklungsbedarf bestand in der Herstellung geeigneter integrierter Dünnschicht-Referenzelektroden. Schließlich sollte die sensorische Charakterisierung durch cyclovoltammetrische Untersuchungen an Modellsystemen erfolgen, indem an der Arbeitselektrode ablaufende Redox-Prozesse durch die Aufnahme von Strom-Potentialkurven untersucht werden sollten.

Eine wesentliche Aufgabe bestand darin, das Verfahren des μ CP (auch mit dem Hintergrund einer beginnenden industriellen Nutzung dieser neuen Technik) zu optimieren. So sollten grundlegende Erkenntnisse über die Möglichkeiten zur effizienten Entfernung der organischen Monoschichten, aber auch zur Verringerung von Defekten in den durch μ CP hergestellten Mikrostrukturen gewonnen werden.

Zum zweiten sollte ein neuartiger Adsorptionssensor entwickelt werden, der es ermöglicht, Adsorptionsisothermen der Bildung von Monoschichten aus Thiolen auf Metalloberflächen aufzunehmen, um daraus Informationen über die Schichtbildungskinetik zu gewinnen. Die Funktionsweise eines derartigen Sensors würde auf der Änderung des elektrischen Widerstands dünner Goldschichten infolge der Thioladsorption beruhen. Die Detektion durch Widerstandserhöhung kann (nach der Fuchs-Sondheimer-Theorie) durch zusätzliche Streuung der Elektronen durch das Adsorbat erfolgen.

Eingesetzt werden sollte der Adsorptionssensor zur Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Oligoethylenglycol-terminierter Thiole, welche zur Erzeugung von Oberflächen mit biorepulsiven Eigenschaften eingesetzt werden, bezüglich ihrer Adsorptionsgeschwindigkeit auf Goldoberflächen.

Von besonderer Bedeutung war die Untersuchung von Alkanthiolen, wie sie auch für das μ CP verwendet werden. Insbesondere galt es, ein Modell zu entwickeln, nach dem die Adsorption über geeignete Mechanismen beschrieben und die erhaltenen Daten schließlich ausgewertet werden können, um Informationen über die Kinetik der Adsorption zu erhalten. Das neue Sensor-Prinzip könnte entscheidend zu der Aufklärung des noch immer kontrovers diskutierten Mechanismus der Adsorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen beitragen.

4 Durchführung und Diskussion der Ergebnisse

Zunächst wurden Grundmuster in Form strukturierter Goldfilme auf Glassubstraten für die Herstellung sowohl von CV-Sensoren als auch von Adsorptionssensoren zur Detektion von Thiolen auf Goldoberflächen durch μ CP und naßchemisches Ätzen (gemäß 2.3) hergestellt.

4.1 Herstellung von Grundmustern für Sensoren durch Mikrofabrikation

Am Anfang der Forschungsarbeiten stand die Festlegung der Designs und die Herstellung der Masken für die Photolithographie. Die Strukturen wurden mittels eines AutoCAD-Programms in Form von Umrissen gezeichnet. Durch hochauflösenden Photoplot (minimale Strichbreite $20\ \mu\text{m}$), durch den die Umrisse der Strukturen schwarz gefüllt wurden, wurden Transparentfolien hergestellt.

4.1.1 Design und Funktion des CV-Sensors

Die CV-Sensoren wurden in einer Drei-Elektroden-Anordnung konzipiert, welche je eine interdigitierende Arbeits- und Gegenelektrode (AE und GE) sowie eine integrierte Referenzelektrode (RE) vorsah (Abbildung 23), und entsprach somit einem miniaturisierten System, wie es in Abbildung 10 dargestellt ist und für die CV verwendet werden kann.

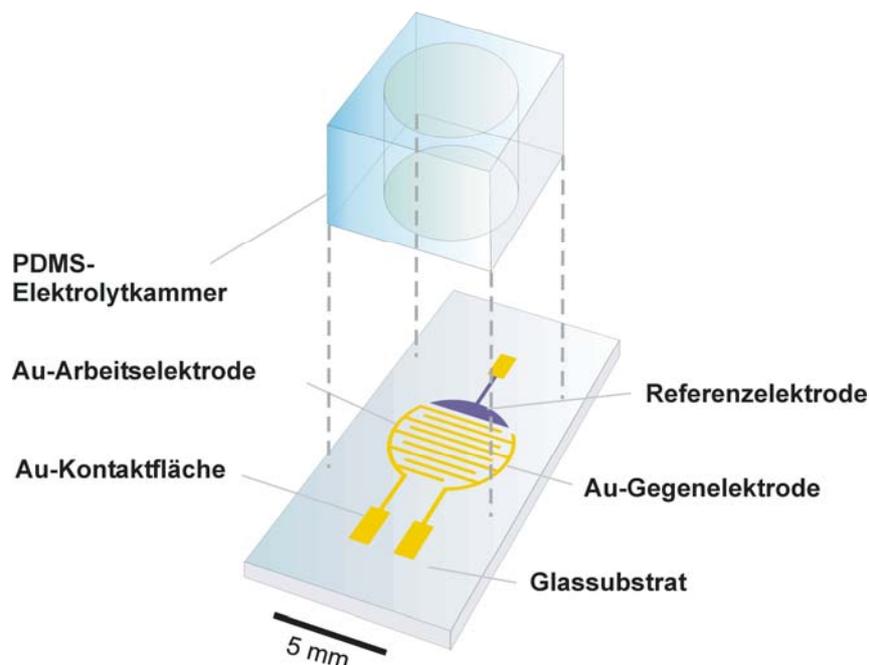


Abbildung 23 Schematische Darstellung eines Drei-Elektroden-Sensors mit PDMS-Elektrolytkammer für die CV.

Die Grundfläche des sensorisch aktiven Bereiches war kreisförmig mit einem Durchmesser von 5 mm. Die Breite und der Abstand der einzelnen Elektrodenkämme betrug jeweils 50 μm , wahlweise 20 μm . Ein Kreissegment (abgetrennt durch eine Sehne) von etwa 2 mm^2 Fläche war für die integrierte Referenzelektrode vorgesehen, welche nachfolgend in Form einer Dünnschicht-Ag/AgCl-Referenzelektrode realisiert wurde. Alle drei Elektroden einer Drei-Elektroden-Anordnung konnten in einer Elektrolytkammer eingesetzt werden. Zunächst wurden Einzelsensoren hergestellt, später bildeten insgesamt 16 dieser Drei-Elektroden-Anordnungen ein Array (2×8) im Raster von 9 mm und waren somit an die Abmessungen an konventionelle Mikrotiterplatten angepaßt. Die Elektroden konnten durch Leiterbahnen und Kontaktflächen angeschlossen werden. Die Kontaktflächen waren zunächst im Raster von 2,54, später von 1,27 mm angeordnet, angepaßt an kommerziell erhältliche Kantensteckverbinder, wie sie auch für Steckkarten in Computern verwendet werden.

Die (elektrochemischen) Eigenschaften von Mikroelektroden ändern sich im Vergleich mit denen makroskopischer Elektroden (siehe auch 2.4).^{42,43} Redox-Cycling an interdigitierenden Mikroelektroden kann durch eine Mehrfachdetektion von redox-aktiven Teilchen eine Signalverstärkung ermöglichen (Abbildung 24).⁴¹ Werden derartige Elektroden für die Cyclovoltammetrie eingesetzt, haben diese veränderten Eigenschaften zur Folge, daß z.B. die Vorschubgeschwindigkeit infolge des schnelleren Stofftransports zur Elektrodenoberfläche erhöht werden kann. Außerdem wird die Hysterese im Cyclovoltammogramm geringer.

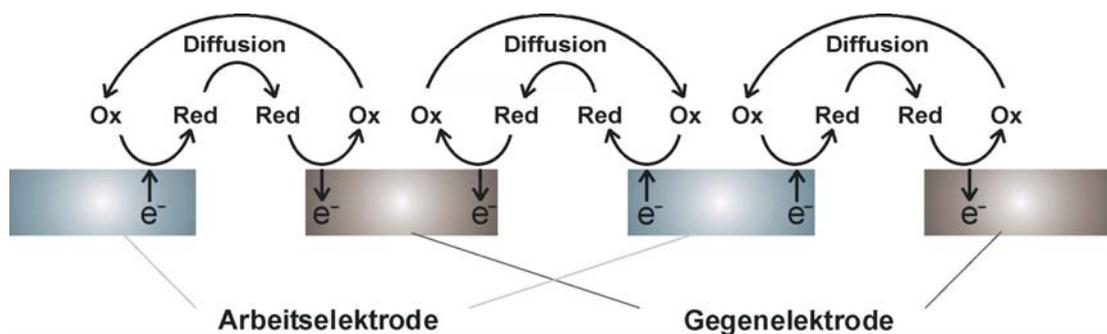


Abbildung 24 Redox-Cycling an interdigitierenden Mikroelektroden.

Zusätzlich wurden in allen Designs in den Zwischenräumen der funktionalen Flächen Quadrate eingefügt, welche im späteren Stempelprofil in Form von Stützen mit quadratischer Auflagefläche eine Deformation des Stempels bei der Überbrückung größerer interstruktureller Distanzen verhindern sollten. In Abbildung 25 ist das in AutoCAD gezeichnete Original-Design des CV-Sensors gezeigt. Da die kleinsten Strukturen im μm -Bereich liegen, sind diese hier graphisch nicht aufgelöst.

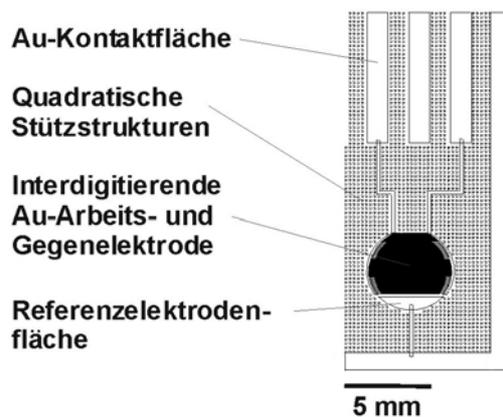


Abbildung 25 In AutoCAD gezeichnetes Original-Design des CV-Sensors.

4.1.2 Design und Funktion des Adsorptionssensors

Im Gegensatz zu bekannten resistiven Sensormaterialien wie halbleitendem Titandioxid oder Zinndioxid, deren Bulkmatereialeigenschaften sich in Abhängigkeit der zu erfassenden chemischen Parameter ändern, kann der Widerstand auch durch Effekte an der Oberfläche dünner elektrisch leitender Schichten verändert werden. Elektrische Leitfähigkeit bzw. der Widerstand von Metallen kann nach Fuchs und Sondheimer durch Streuung von Elektronen durch die Atomrümpfe im Metallgitter beschrieben werden (Abbildung 26a).⁵⁵ Im Falle dünner Metallfilme, deren Schichtdicke in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen in diesem Metall (für Gold 80 nm)⁵⁶ liegt, machen sich die an der Oberfläche des Metallfilm befindlichen Streuzentren (Abbildung 26b) durch einen gegenüber der Bulksubstanz erhöhten Widerstand bemerkbar. Tatsächlich sind beide Grenzflächen relevant: die Phasengrenze, die den Metallfilm einer Lösung oder einem Gas exponiert und die Grenzfläche zum Substrat. Nur die erste erfährt durch die Adsorption von Molekülen eine Veränderung. (Genaugenommen tritt dieses Phänomen der Streuung an der Phasengrenze auch bei der Bulksubstanz auf, ist aber durch das geringere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen vernachlässigbar.) Ein auf der Oberfläche des dünnen Metallfilms gebundenes Adsorbat bewirkt durch zusätzliche Streueffekte (Abbildung 26c) eine weitere Widerstandserhöhung, auf der das sensorische Prinzip dieses Sensors zur Detektion der Adsorption von Thiolen auf Goldoberflächen beruht.^{56,57}

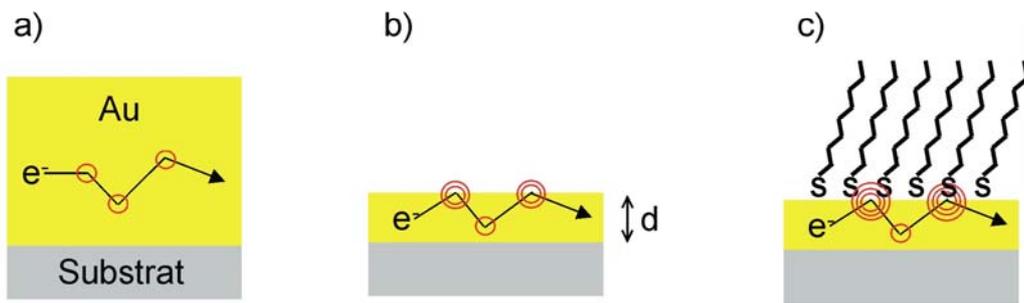


Abbildung 26 Streuung von Elektronen in Bulk-Gold (a), in dünnen Goldfilmen (b) und in dünnen mit einem Adsorbat (hier ein Thiolat-SAM) beschichteten Goldfilm (c).

Ein Sensorfeld zur Detektion von Thioladsorption auf Goldoberflächen bestand aus einer mäandrierenden Goldleiterbahn, welche den sensorisch aktiven Bereich darstellte (Abbildung 27). Jeweils vier dieser Sensorfelder waren in dem Aufbau nebeneinander angeordnet.

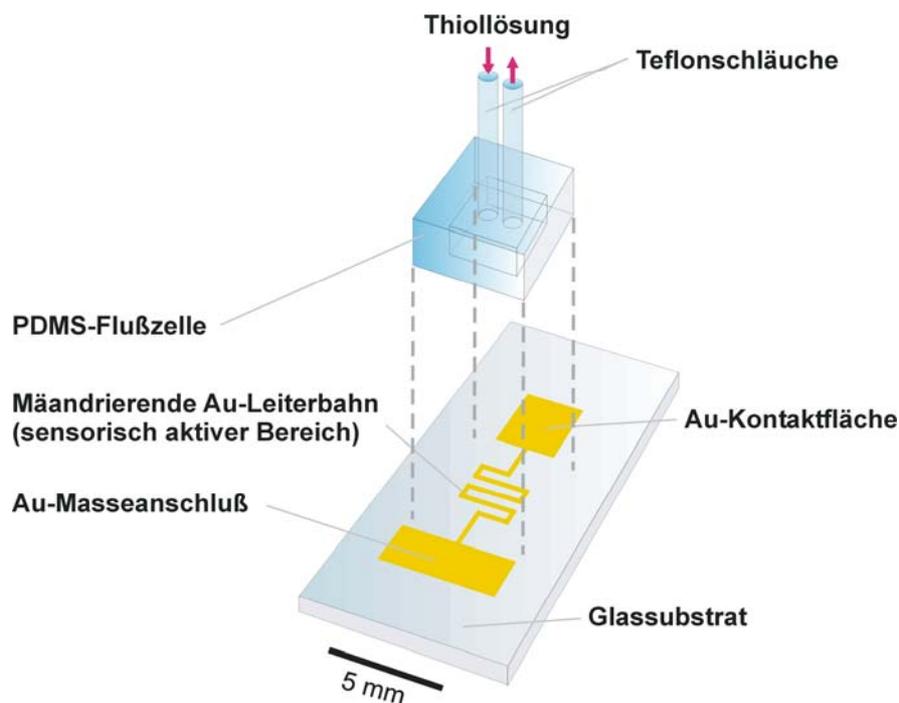


Abbildung 27 Schematische Darstellung eines Sensorfeldes zur Detektion der Adsorption von Thiolen auf Gold.

Die Breite des mäandrierenden Goldfilms und der Abstand zwischen den einzelnen Windungen betrug $20\ \mu\text{m}$. Die Länge der Leiterbahn ergab sich zu $89\ \text{mm}$. Bei einer Schichtdicke in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen in Gold ($80\ \text{nm}$) würde der zu erwartende Widerstand im Bereich einiger $\text{k}\Omega$ liegen. Der Grund für

die Wahl eines Designs, welches aufgrund der Geometrie des elektrischen Leiters einen möglichst hohen absoluten Widerstand erzeugen würde, lag darin begründet, daß so eine geringe relative Änderung des Widerstands auch eine große absolute Änderung des Widerstands bewirken würde. Daraus würde eine höhere Empfindlichkeit des Sensors resultieren. Außerdem würden Vier-Punkt-Widerstandsmessungen trotz z.B. unbekannter bzw. nicht konstanter Kontaktierungswiderstände aufgrund des hohen Widerstands des Sensorfeldes nicht notwendig sein. Läge der Widerstand des sensorisch aktiven Bereiches in der selben Größenordnung wie z.B. Widerstände unbekannter Größe durch die Kontaktierung oder die Widerstände der Zuleitungen, würden diese Einflüsse zu einem erhöhten Fehler des Sensorsignal führen. Für die Kontaktierung der vier Sensorfelder durch Kantensteckverbinder im Raster von 2,54 mm waren Leiterbahnen und je eine Kontaktfläche sowie ein gemeinsamer Masseanschluß vorgesehen. Die Thiollösung konnte durch eine Spritze über einen Teflonschlauch in eine PDMS-Flußzelle, an deren Boden sich die sensorisch aktiven Bereiche befanden, injiziert werden. In Abbildung 28 ist das in AutoCAD gezeichnete Original-Design der Adsorptionssensor-Einheit mit vier Sensorfeldern gezeigt.

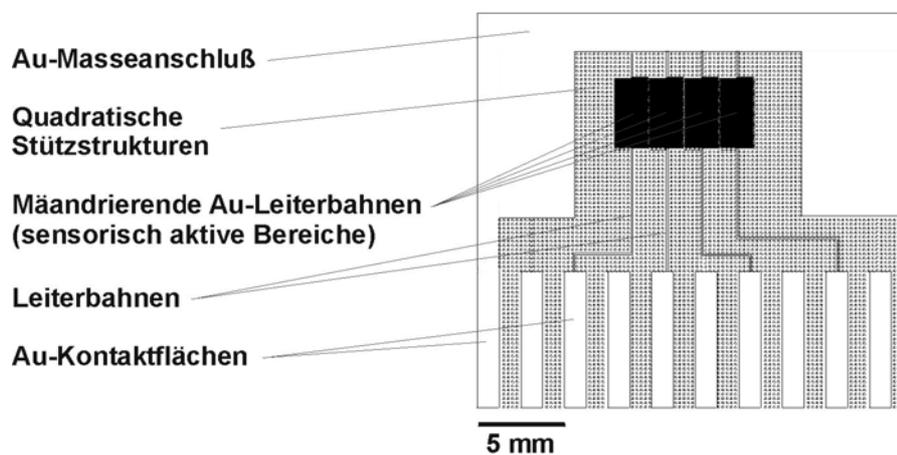


Abbildung 28 In AutoCAD gezeichnetes Original-Design der Adsorptionssensor-Einheit mit vier Sensorfeldern.

4.1.3 Photolithographische Herstellung der Abgußvorlagen zur Herstellung von Stempeln für μ CP

In einem konventionellen photolithographischen Prozeß wurden Abgußvorlagen zur Herstellung von Stempeln für μ CP für beide Sensor-Typen hergestellt. Die photolithographischen Arbeiten wurden in einem Reinraum-Labor der Klasse 100 durchgeführt. Als Substrate dienten Silizium-Wafer beliebiger Orientierung (sie sollten später

nicht gebrochen werden) und frei von Polierfehlern, da eine plane, glatte Oberfläche vorhanden sein mußte. Die Wafer wurden mit einem Negativ-Photolack (SU-8) auf Epoxidharzbasis (Abbildung 29) durch Aufschleudern beschichtet.

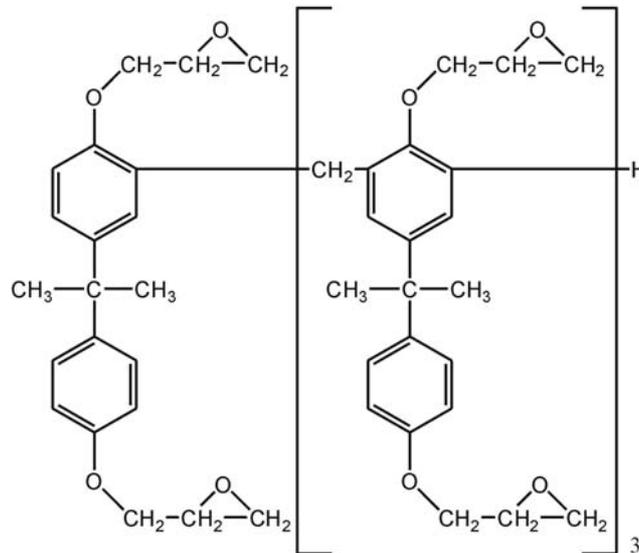


Abbildung 29 Strukturformel von SU-8-Photolack-Präpolymer.

Nachdem das Lösungsmittel abgedampft war (bei etwa 95°C) und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde (die Glasübergangstemperatur des Photolacks beträgt etwa 55°C), wurde das Epoxidharz durch eine Maske mit UV-Licht belichtet, wodurch aus einem Photoinitiator (ein Triarylsulfoniumsalz) Säure freigesetzt wurde. Während erneuten Erhitzens über die Glasübergangstemperatur wurde das Epoxidharz polymerisiert. Anschließend wurden die nicht polymerisierten Bereiche in einem Entwicklerbad ((1-Methoxy-2-propyl)-acetat) gelöst, um schließlich einen sogenannten Master als Abgußvorlage für die Stempelherstellung zu erhalten (siehe Abbildung 30 bzw. auch Abschnitt 2.1.2). Somit entstand ein dreidimensionales Profil, welches die im Maskendesign schwarz gefüllten Bereiche als

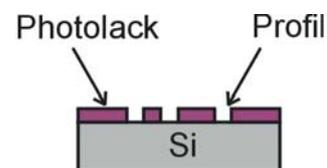


Abbildung 30 Master als Abgußvorlage für die Stempelherstellung.

Vertiefungen im Profil enthielt. Die Profiltiefe wurde während des Aufschleuderns des Photolacks auf den Wafer über die Rotationsgeschwindigkeit und –dauer eingestellt und durch Profilometrie überprüft. Der einstellbare Bereich der Schichtdicke wird durch den Lösungsmittelanteil des Photolacks, der die Viskosität bestimmt, begrenzt. Für den Photolack

SU-8 10 ergab sich die in Abbildung 31 dargestellte Abhängigkeit der Schichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit nach 15 s Rotationsdauer. Im Bereich von etwa 1 μm (4000 U/min) bis 35 μm (1000 U/min) konnte die Schichtdicke d über die Rotationsgeschwindigkeit r gemäß $d = -0,009r + 38,3$ eingestellt werden (Abbildung 31). Bei der Herstellung der Abgußvorlage wurde die Lackschichtdicke entsprechend der geforderten Profiltiefe (siehe Abschnitt 4.1.4) des Stempel eingestellt.

Tabelle 3 SU-8-Photolackschichtdicke bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten während des Aufschleuderns.

Rotationsgeschwindigkeit r [U/min]	Schichtdicke d [μm]
1000	33
1400	25,9
1500	20,8
1600	23
2500	15
3000	12,9
3300	11,7
4000	1,1

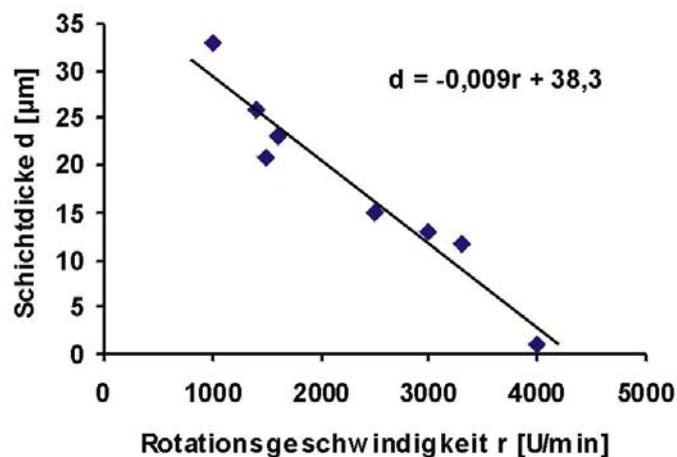


Abbildung 31 Abhängigkeit der SU-8-Photolackschichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit.

Besondere Aufmerksamkeit kam der genauen Einhaltung der durch den Hersteller vorgegebenen Prozedur der Lackbehandlung, insbesondere der angegebenen Temperaturen und Zeitdauern der einzelnen Schritte zu. Abschließend wurde die Qualität der Strukturen mit

einem optischen Auflichtmikroskop überprüft. Häufig auftretende Mängel und ihre Ursachen werden nachfolgend in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 Häufig auftretende Mängel und ihre Ursachen beim Belichten und Entwickeln von Strukturen aus SU-8-Photolack.

Mangel	Ursache	Kommentar
Unerwünschte Lackreste	Überbelichtung, unzureichende Entwicklung, zu altes Entwicklungsbad	
Unzureichende Lackhaftung	Verunreinigte Waferoberfläche, Unterbelichtung	Insbesondere bei dicken Lackschichten
Keine senkrechten Lackflanken	Über- oder Unterbelichtung	Insbesondere bei dicken Lackschichten
Verhältnis von Strukturbreiten zu Strukturabständen entspricht nicht denen der Maske	Abstand der Maske zur Photolackoberfläche vorhanden	Meist in Verbindung mit nicht senkrechten Lackflanken und schlechter Auflösung der Kantenstruktur
Defekte durch Staub	Bedingt durch das Arbeitsumfeld	
Sprünge im Lack	Zu hohe Backtemperaturen und schnelle Temperaturänderungen	In Verbindung mit schlechter Lackhaftung Ablösen einzelner Bereiche der Strukturen
Schlechte Auflösung der Kantenstruktur	Schlechte Qualität der Masken, Abstand der Maske zur Photolackoberfläche vorhanden	

Zur schnellen Überprüfung des Ergebnisses des photolithographischen Prozesses wurden bereits beim Entwurf der Maske Teststrukturen integriert.

Die Abgußvorlagen wurden nun zur Herstellung der Stempel für das μ CP genutzt.

4.1.4 Herstellung der Stempel für μ CP

Die Herstellung der Elastomer-Stempel erfolgte nicht mehr unter Reinraumbedingungen, sondern in normaler Laboratmosphäre. Um das Ablösen des Stempels vom Master zu erleichtern, wurde die Oberfläche der Abgußvorlage aus der Gasphase mit 1,1,2,2-Tetrahydroperfluorooctyltrichlorsilan beschichtet, wodurch dieser durch den fluorierten Alkylrest eine Teflon-ähnliche Oberflächeneigenschaft verliehen wurde. Zur Herstellung der Abgüsse wurde Poly(dimethylsiloxan)-Präpolymer (PDMS) eingesetzt, welches in einer Platin-

katalysierten Reaktion über Vinylgruppen (-SiCH=CH₂) und Hydrosilylgruppen (-SiH) quervernetzt wurde (Abbildung 32).

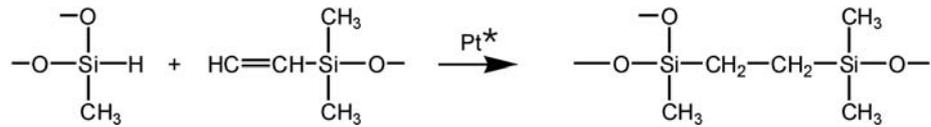


Abbildung 32 Quervernetzung von PDMS-Präpolymer durch Hydrosilylierung.

Es besitzt eine geringe Oberflächenenergie (ca. $21,6 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$), ist weitgehend chemisch inert, und schrumpft beim Aushärten um ca. 1 % und ist somit leicht aus der Gußform abzulösen. Außerdem ist es relativ flexibel, so daß es sich in gewissen Grenzen nicht vollständig planaren Oberflächen anzupassen vermag.

Bei der Herstellung der Abgußvorlage war zu beachten, daß das Aspektverhältnis (Verhältnis von Strukturhöhe zu lateraler Dimension) durch entsprechende Vorgabe der Schichtdicke des aufgeschleuderten Photolacks richtig gewählt wurde. Das Verhältnis von Breite l zur Profiltiefe h sollte mit $l/h \geq 0,2$ und der Abstand d zur Profiltiefe h mit $d/h \leq 20$ eingehalten werden (Abbildung 33), da es sonst zu Deformationen des elastischen Stempels während des μCP gekommen wäre.^{16,58} Die Breite l und der Abstand d waren durch die Abmessungen und Abstände der Leiterbahnen bzw. interdigitierenden Kämmen der Elektroden vorgegeben, wodurch sich über die oben angegebenen Verhältnisse auch der Bereich für die Profiltiefe des Stempels ergibt. Tatsächlich wurden Profiltiefen von etwa $10 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ für Strukturgrößen von $20 \mu\text{m}$ (Breite und Abstand der mäandrierenden Leiterbahn des Adsorptionssensors) bis $50 \mu\text{m}$ (Breite und Abstand der interdigitierenden Mikroelektroden des CV-Sensors) verwendet.

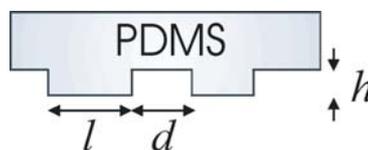


Abbildung 33 Profiltiefe h sowie Breite l und Abstand d der erhöhten Strukturen der PDMS-Stempel.

* Es handelt sich um eine durch den Hersteller (Dow Corning Corp.) nicht genau spezifizierte Pt-Koordinationsverbindung.

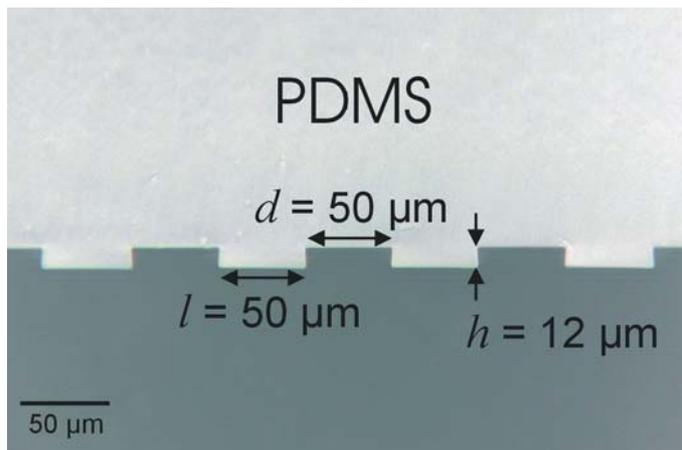


Abbildung 34 Lichtmikroskopische Querschnittsaufnahme eines Stempels für die Herstellung von CV-Sensoren (Ausschnitt aus dem Bereich der Interdigitalstrukturen).

In gewissen Grenzen können diese Werte durch die Verwendung von Abgüssen mit unterschiedlicher Elastizität des Profil- und des Vollmaterialbereichs überschritten werden.⁵⁹ So wurden versuchsweise Stempel mit härterem Profil (erhöhter Anteil des Vernetzungsmittels) und, um die Elastizität des Stempels insgesamt zu erhalten, mit weicherem Vollmaterial (niedrigerer Anteil an Vernetzungsmittel) in zwei Schritten gegossen (Abbildung 35). Für die hier verwendeten Strukturgrößen ergaben sich allerdings keine signifikanten Verbesserungen, so daß diese Variante nicht weiter angewendet wurde. Die verschiedenen PDMS-Abgüsse wurden nach dem Ablösen von den Abgußvorlagen zugeschnitten und standen für die Verwendung im μ CP zur Verfügung.



Abbildung 35 Kompositstempel aus PDMS unterschiedlicher Elastizität.

4.1.5 Präparation der Goldsubstrate

Als Substrat für die durch μ CP zu strukturierenden Goldfilme dienten einfache Glas-Objektträger, wie sie in der Mikroskopie verwendet werden, deren Kanten im 45°-Winkel angeschliffen waren, damit sie leichter in die Kantensteckverbinder geschoben werden konnten. Eine Reihe von Eigenschaften prädestinieren Glas als Substrat für die herzustellenden Sensoren: Es ist weitgehend chemisch inert, somit lassen sich die aufgetragenen Metallschichten durch μ CP und anschließende naßchemische Behandlung strukturieren und in weiteren Prozeßschritten zu den gewünschten Funktionseinheiten aufbauen, ohne daß das Substrat selbst eine physikalische oder chemische Veränderung

eingeht oder den Herstellungsprozeß stört. Für das μ CP ist insbesondere von Vorteil, daß es eine sehr glatte Oberfläche besitzt. Es ist ein elektrischer Nichtleiter, so daß es als isolierendes Substrat als Träger von Leiterbahnen und voneinander isolierten Elektroden dienen kann. Zudem besitzt es eine geringe Wärmeleitfähigkeit, wodurch temperaturbedingte störende Einflüsse für die Anwendung als Trägermaterial für Sensoren minimiert werden. Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt im Hinblick auf die Verwendung in industriellen Fertigungsprozessen ist, daß es kostengünstig zu beschaffen ist.

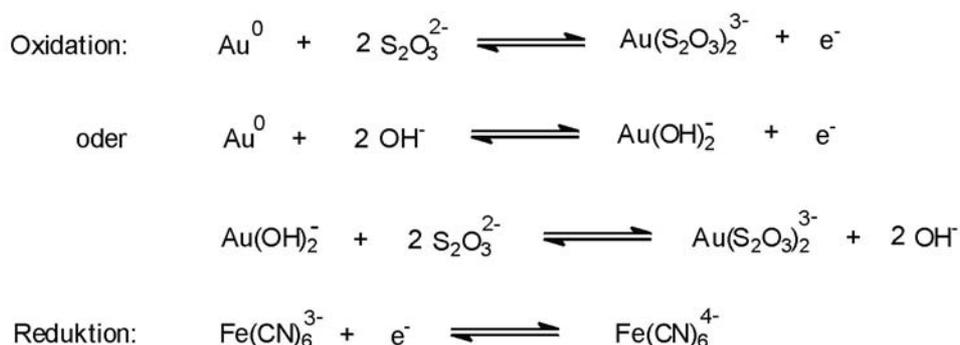
In einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage, wie sie schematisch in Abbildung 1 dargestellt ist, wurden gereinigte Objektträger zuerst mit Chrom (1,5 nm) als Haftvermittler und dann mit Gold in verschiedenen Schichtdicken, je nach dem späteren Verwendungszweck, bedampft. Chrom wurde als Haftvermittler ausgewählt, nachdem sich Titan bereits als weniger geeignet herausgestellt hatte. Es ließ sich nicht immer rückstandslos im nachfolgenden Ätzprozeß entfernen. Alternativ wurde und (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPS) als Haftvermittler eingesetzt. Die Präparation mit MPS erfolgte, indem dieses zunächst über Si-O-Gruppen auf dem Glassubstrat gebunden wurde.⁶⁰ Auch bei diesem System handelt es sich um eine selbstanordnende Monoschicht, wobei diese weniger geordnet ist, was unter anderem auf die Quervernetzung über die dreifach vorhandenen Methoxyfunktion zurückzuführen ist. Auf diesen nun SH-terminierten SAM wurde Gold aufgedampft, wobei die Bindung analog der Beschreibung in 2.2 über Thiolate erfolgt. Die Präparation erfolgte nicht reproduzierbar, da häufig nur eine schlechte Haftung auf dem Glas erreicht wurde. Da eine teilweise Hydrolyse des Silans stattfindet, diese aber nur bedingt steuerbar ist, hat der Wasseranteil im System einen wichtigen Einfluß.

Dem Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung wurde gegenüber der Kathodenzerstäubung (Sputtern) der Vorzug gegeben, weil sie Metallschichten von geringerer Rauigkeit erzeugt. Das Verfahren des μ CP erlaubt keine zu dicken Schichtdicken (< 200 nm), da sonst die Ätzzeit zu lang wird, und vermehrt Defekte in den Strukturen gebildet werden.²⁰ Andererseits darf die Goldschicht nicht dünner als 5 nm sein, da sonst die Leitfähigkeit durch einen nicht mehr geschlossenen Verband an Kristalliten in der Metallschicht beeinträchtigt würde, was sich sowohl auf Widerstandsmessungen an dünnen Schichten als auch auf nachfolgende galvanische Prozesse an den strukturierten Goldfilmen auswirken würde.⁵⁶ Außerdem bestünde für die Anwendung als Adsorptionssensor die Gefahr, daß Chromatome durch die zu dünne Goldschicht hindurchdiffundieren und die zu detektierenden Thiole nicht mehr auf einer reinen Goldoberfläche adsorbieren würden. Für die Anwendung in der CV wäre Chrom auf oder in den Goldelektroden ebenfalls störend, da es zum einen ein verändertes

Deckschichtdiagramm erzeugen könnte, zum anderen selbst als redoxaktives Teilchen in den Cyclovoltammogrammen auftreten würde oder in anderer Weise die untersuchten Redoxreaktionen stören könnte. Für die Herstellung der Mikroelektroden wurde eine Goldschichtdicke von 50 nm gewählt, für die Adsorptionssensoren zunächst 30 nm, später 25 nm.

4.1.6 Herstellung von strukturierten Goldfilmen durch μ CP und naßchemisches Ätzen

Zur Herstellung von Grundmustern, die für die letztendliche Herstellung der CV-Sensoren und der Adsorptionssensoren dienen sollten, wurden die in 4.1.4 beschriebenen PDMS-Stempel und die in 4.1.5 beschriebenen goldbedampften Glassubstrate verwendet. Zur Bildung aliphatischer SAMs, die als Ätzresist zur Strukturierung der Goldfilme dienen sollten, wurde Hexadecanthiol in ethanolischer Lösung eingesetzt, da dieses besonders gute SAMs mit relativ geringer Defektdichte bildet⁶¹ und zu einem niedrigen Preis kommerziell erhältlich ist. Als Ätzlösung wurde die von Whitesides et al. entwickelte wäßrige Lösung von Kaliumhydroxid, Natriumthiosulfat, Kaliumhexacyanoferrat(III) und Kaliumhexacyanoferrat(II) im Konzentrationsverhältnis 1 : 0,1 : 0,01 : 0,001 mol/l eingesetzt.^{34,62} Diese ätzt selektiv die freie Goldschicht, ohne die SAM-beschichteten Bereiche zu lösen. Die Reaktion wird wie in Reaktionsschema 2 dargestellt postuliert. Es wird angenommen, daß Thiosulfationen an Gold(I) koordinieren. Der Ätzzvorgang wird ermöglicht, da die Lage des chemischen Gleichgewichts durch den Überschuß an Thiosulfationen nach rechts verschoben wird.



Reaktionsschema 2 Mechanismus des Ätzens dünner Goldschichten.

In Abbildung 36 sind durch μ CP und anschließendes naßchemisches Ätzen hergestellte Grundmuster für die Herstellung von CV- bzw. Adsorptionssensoren gezeigt.

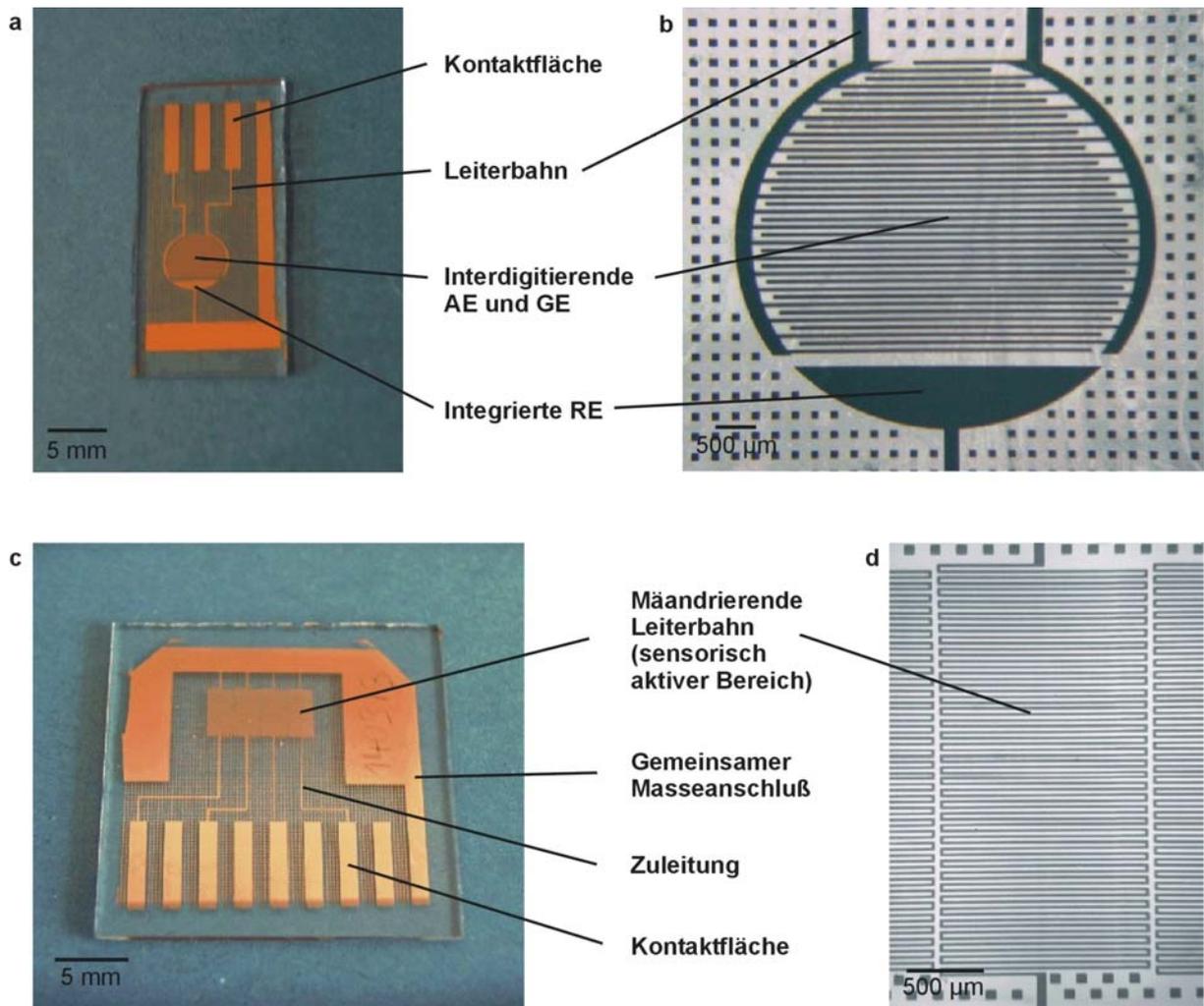


Abbildung 36 Durch μ CP hergestellte Grundmuster zur Herstellung von CV-Sensoren (a, lichtmikroskopische Aufnahme des mikrostrukturierten Bereiches der Elektroden b) und Adsorptionssensoren (c, lichtmikroskopische Aufnahme des mikrostrukturierten sensorisch aktiven Bereiches d).

Bedingt durch Defekte in den SAMs bzw. durch den Ätzprozeß wiesen die strukturierten Metallfilme Defekte unterschiedlicher Natur und Ursache auf, die im Folgenden diskutiert werden.

Durch Staub waren häufig Defekte von der Größe mehrerer zehn μm in Form unterbrochener Leiterbahnen oder Käme der Interdigitalelektroden festzustellen, wobei insbesondere häufig auftretende nahezu kreisrunde Defekte auffielen (Abbildung 37a). Die Ursache war die Kontamination der Goldoberfläche und/oder der PDMS-Stempel durch Staub aus der Laboratmosphäre. Im Mittelpunkt des markierten Defekts befindet sich ein Staubkorn, wodurch der Stempel an dieser Stelle die Goldoberfläche nicht berührte, sich somit kein SAM ausbilden konnte und demzufolge das Gold vollständig weggeätzt wurde. Ein Vergleich mit

einem zur Herstellung von CV-Sensoren verwendeten Stempel zeigte, daß sich die Staubpartikel im Profil des Stempels exakt an der entsprechenden (spiegelbildlichen) Stelle befanden (Abbildung 37b). Auch nach mehrmaliger Benutzung und Reinigung der Stempel im Ultraschallbad fanden sich die Defekte an exakt diesen Stellen wieder, was darauf schließen ließ, daß hauptsächlich die Stempel und nicht die Goldsubstrate verunreinigt waren. Entfernen ließen sich die im Profil feststehenden Partikel durch vorsichtiges Aufkleben und Abziehen von Tesafilm auf die trockenen Stempel, ohne daß die Stempel beschädigt oder durch den Klebefilm verunreinigt wurden.

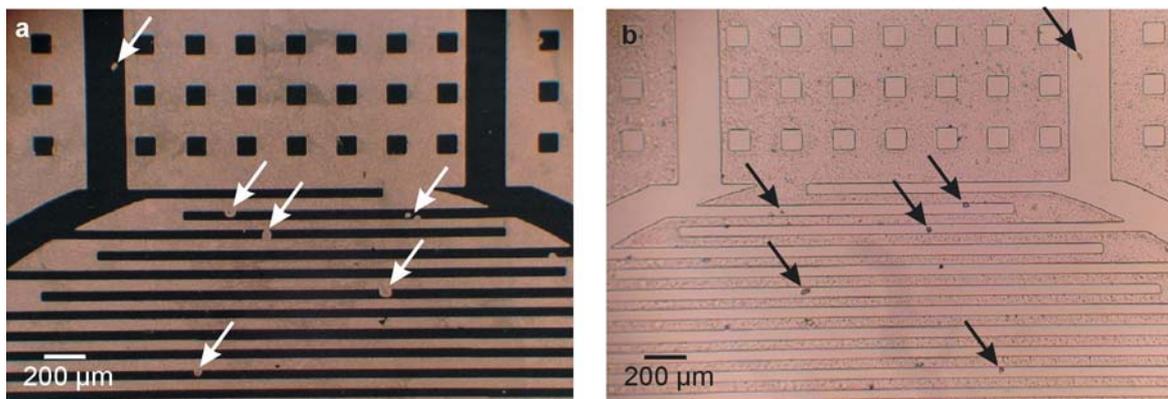


Abbildung 37 Lichtmikroskopische Aufnahmen durch Staub hervorgerufener Defekte in den geätzten Strukturen eines CV-Sensores (a, weiße Pfeile) und Staubpartikel im Stempelprofil eines Stempels für einen CV-Sensor (b, schwarze Pfeile).

Zur Vermeidung dieser Defekte wurde das Stempeln in einem Handschuhkasten, in dem quasi-Staub-frei gearbeitet werden konnte, durchgeführt. Der Handschuhkasten war so konstruiert, daß er permanent unter Pressluft-Überdruck stand, so daß von außen keine Staubpartikel eindringen konnten, obwohl die Anlage nicht vollständig geschlossen war. Die Handschuhe waren an den Fingerspitzen offen, damit mit Reinraum-Einweghandschuhen gearbeitet werden konnte, um Kontamination von Goldoberflächen durch Verschleppung des verwendeten Thiols zu vermeiden. Etwaige im Inneren der Anlage entstehende Partikel wurden entweder im Luftstrom ausgetragen oder fielen durch das Bodengitter auf dort befindliche Klebefolie. Versorgt wurde die Anlage durch über Aktivkohle gereinigte und gefilterte Pressluft. Eine gesonderte Druckluftpistole (Leichtmetall Blaspistole, Ewo) zur Reinigung der Substrate und Trocknen der PDMS-Stempel wurde mit gefiltertem Stickstoff aus einer Gasflasche betrieben.

Ein weiterer, nach dem Ätzen auftretender Mangel zeigte sich hauptsächlich bei älteren Substraten in Form von statistisch verteilten kleinen Löchern in der Goldschicht. Diese Defekte waren mit ca. 2 μm erheblich kleiner als die durch Staub verursachten Defekte und in ihrer Größe abhängig von der Ätzzeit. Der Grund für ihre Entstehung war, daß SAMs immer auch Defekte, hervorgerufen von der natürlichen Rauigkeit der Substrate und durch Fremdadorbate, besitzen, wie umfangreiche Untersuchungen zu Defektdichten und optimalen Bedingungen zur Herstellung von SAMs zeigten.⁶¹

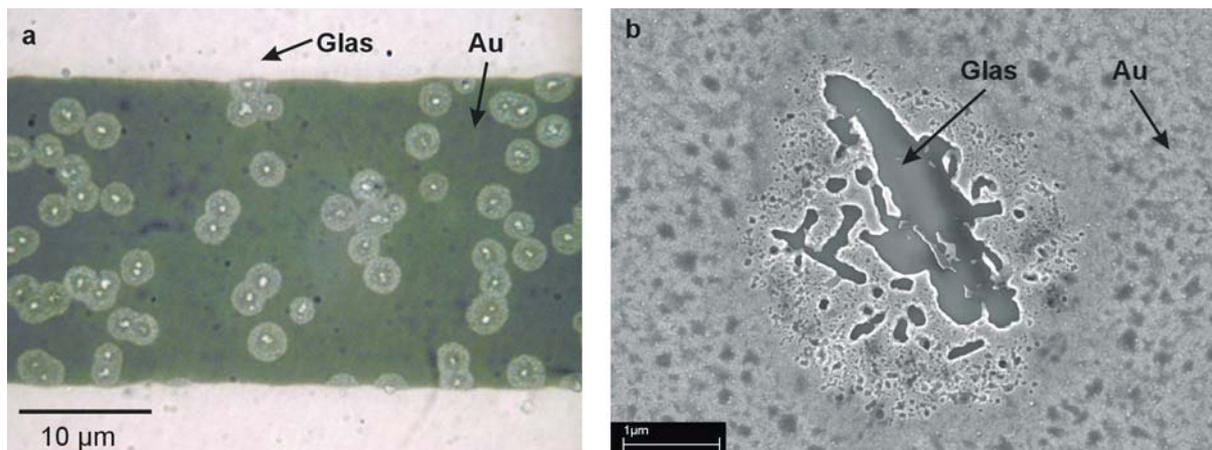


Abbildung 38 Lichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Aufnahme von Ätzdefekten in einer durch μCP hergestellten Au-Leiterbahn.

Durch den Zusatz von Octanol im Ätzbad konnte entgegen Erkenntnissen aus der Literatur keine signifikante Verbesserung erzielt werden. Octanol ist in der Lage, in den SAM zu interkalieren, ohne jedoch an den nichtbeschichteten Goldoberflächen zu adsorbieren.⁶³ Eine Vorbehandlung aus einer Beschichtung der Goldsubstrate für 10 min in einer ethanolischen Lösung von HDT und Entfernen des SAMs im Wasserstoffplasma führte schließlich zum Erfolg. Die Goldstrukturen wiesen keine durch den Ätz-Vorgang bedingten Defekte auf (Abbildung 39). Alkanthiole sind in der Lage, schwach gebundene Adsorbate und kleinste Partikel von der Substratoberfläche zu verdrängen.⁶⁴ Im Folgenden wurden alle nicht frisch hergestellten Goldsubstrate vor dem μCP einer HDT/Wasserstoffplasma-Behandlung unterzogen. Bei frisch hergestellten Substraten (wenige Tage alt) war eine einfache Wasserstoffplasmabehandlung ausreichend.

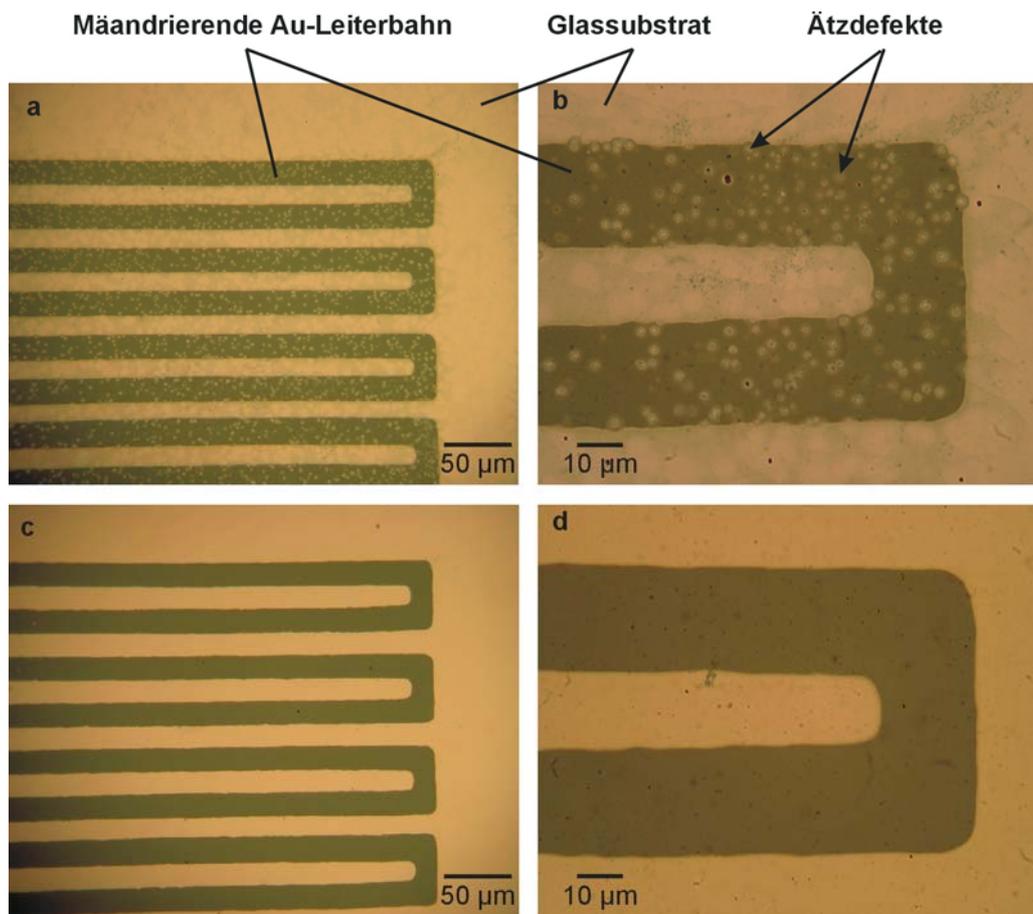


Abbildung 39 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ausschnitten mäandrierender Leiterbahnen von Adsorptionssensoren mit (a und b) und ohne (c und d) Reinigung der Goldsubstrate durch Beschichten mit HDT und Wasserstoffplasmareinigung.

Ähnlich den Ätzdefekten, wie sie durch Kontaminationen durch Staub verursacht wurden, traten kreisrunde Defekte auf, in deren Mitte sich kreisrunde Partikel befanden (Abbildung 41). Diese Partikel hatten immer die gleiche Größe und Form und befanden sich auch in den nicht durch den SAM beschichteten Bereichen.

Die Suche nach der Ursache ergab, daß diese punktförmigen Partikel sich auch auf den Substraten, bevor sie für das μ CP eingesetzt wurden, befanden. Erst durch das μ CP, bei dem der Stempel an dieser Stelle die Goldoberfläche nicht berührte, sich somit kein SAM ausbilden konnte, entstand der kreisförmige Hof um

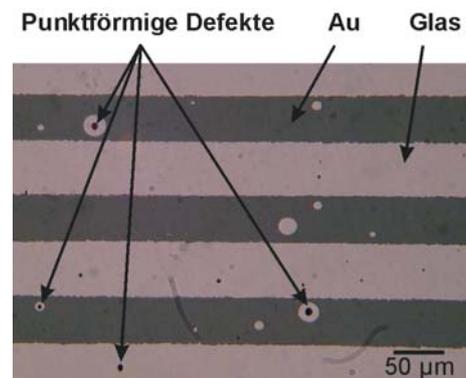


Abbildung 40 Lichtmikroskopische Aufnahmen von punktförmigen Defekten auf den Kämmen interdigitierender Elektroden eines CV-Sensors.

den Partikel, da das Gold vollständig weggeätzt wurde. Da sich die Partikel jedoch nicht auf Goldsubstraten mit MPS als Haftvermittler befanden, wurde vermutet, daß ein Fehler bei der Beschichtung mit Chrom die Ursache für diese Defekte war. Durch eine Reduzierung der Aufdampfrate des Chromhaftvermittlers von 10 Å/s auf 1 Å/s konnte die Bildung dieser Partikel, bei denen es sich wahrscheinlich um feine Tröpfchen aus Chrom gehandelt hat, vermieden werden.

Tabelle 5 Häufig auftretende Mängel und ihre Ursachen bei der Herstellung von Grundmustern aus mikrostrukturierten Au-Filmen zur Sensorherstellung durch μ CP und anschließendes naßchemisches Ätzen.

Mangel	Ursache	Maßnahme
Abweichungen vom CAD-Design	Fehler in Maske, Abgußvorlage oder Stempel; Deformation der Stempel während des μ CP	
Größere Ätzdefekte (10 bis 100 μ m)	Kontamination durch Staub	Nutzung eines Handschuhkastens
Kleinere Ätzdefekte (2 bis 6 μ m)	Kontamination durch kleinste Staubteilchen oder Fremdadsorbate	Beschichten mit HDT und Wasserstoffplasmareinigung
Punktförmige Defekte (2 bis 10 μ m)	Zu schnelles Aufdampfen des Chrom-Haftvermittlers	Aufdampfrate ca. 1 Å/s

Es kann zusammengefaßt werden, daß sich Grundmuster zur Herstellung von Sensoren reproduzierbar durch μ CP und anschließendes naßchemisches Ätzen herstellen ließen, nachdem Maßnahmen zur Vermeidung von Strukturdefekten eingeführt wurden, wie Stempeln unter staubfreien Bedingungen im Handschuhkasten, Beschichten älterer Goldsubstrate mit HDT und Reinigung im Wasserstoffplasma und der Nutzung von Chrom als Haftvermittler, aufgedampft mit verringerter Aufdampfrate.

4.2 Entfernung der Monoschichten im Wasserstoffplasma

Der Frage nach Möglichkeiten zur effizienten Entfernung von Monoschichten, hier aus aliphatischen Thiolen, kam entscheidende Bedeutung zu, da die SAMs nur für den Strukturierungsprozeß während des μ CP die Goldoberfläche bedecken sollten. Für weitere Anwendungen der durch μ CP hergestellten Sensoren, z.B. für elektrochemische

Untersuchungen oder Untersuchungen des Adsorptionsprozesses eben dieser Thiole auf den strukturierten Goldfilmen, war es notwendig, diese vollständig zu entfernen.

Bekanntere Methoden zur Entfernung von organischen Monoschichten sind die Behandlung in Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid-Lösung (konzentrierte H_2SO_4 /30%iges H_2O_2 , 3:1),⁶⁵ elektrochemische Reduktion,⁶⁵ UV-Photooxidation,⁶⁶⁻⁷¹ Ozonolyse,^{72,73} Thermodesorption,⁷⁴⁻⁷⁶ und Entfernen durch Plasma.⁷⁷⁻⁸¹ Die ersten beiden Methoden sind naßchemische Prozesse, die wiederum die Gefahr der Verunreinigung durch die eingesetzten Reagenzien oder Spüllösungen in sich bergen. Bei der Verwendung stark oxidierender Säuren besteht, wie eigene Versuche ergaben, außerdem die Möglichkeit, daß Haftvermittler zwischen Glassubstrat und Goldschicht, wie Chrom, Titan oder organische Moleküle, geschädigt werden und sich die Goldschicht ablöst. Auch das Entfernen der organischen Schicht durch Photooxidation oder Ozonolyse erfordert einen zusätzlichen Arbeitsschritt, in dem die Oxidationsprodukte von der Oberflächen herunter gespült werden müssen.^{70,71,82} Eine Alternative stellt die Entfernung der Schichten durch Plasma dar. Neben den drei klassischen Aggregatzuständen kann man den Plasmazustand als vierten Aggregatzustand betrachten. Ein Plasma besteht aus teilweise ionisiertem Gas, genauer aus dem Elektronengas, dem Ionengas und dem Neutralgas. Zusätzlich existieren noch die Photonen des emittierten Lichtes. Die Anregung von Plasmen verschiedener Prozeßgase kann durch kapazitive Anregung, d.h. durch Anlegen eines ausreichend starken elektromagnetischen Wechselfeldes zwischen zwei Kondensatorplatten, oder durch induktive (elektrodenlose) Anregung erfolgen. In diesem Fall wird ein Wechselstrom durch eine Anregungsspule geleitet und induziert im Gas ein elektrisches Feld, wodurch bei geeigneter Anregungsfrequenz und entsprechendem Druck des Prozeßgases das Plasma gezündet wird. Im Gegensatz zu inertem Prozeßgas, z.B. Argon, handelt es sich bei Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma um reaktive Gase, welche mit Fragmenten der schichtbildenden Moleküle gasförmige Reaktionsprodukte bilden können.⁸³ Da diese Produkte in den meisten Fällen mit dem Durchfluß des Prozeßgases entfernt werden können, bedarf es keiner weiteren (naßchemischen) Nachreinigung. Zudem machen der geringe apparative und finanzielle Aufwand bei der Anschaffung sowie sehr geringe Betriebskosten und Ausbleiben zu entsorgender Abfälle die Methode sehr attraktiv.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entfernung von HDT-Monoschichten sowie der Einfluß auf das Goldsubstrat im Plasma mit Sauerstoff und Wasserstoff als Prozeßgas untersucht. Die Monoschichten wurden durch vollflächiges Stempeln mit einem Planstempel aus PDMS analog dem Vorgehen beim μCP erzeugt. Um Kontaminationen aus den PDMS-Planstempeln, z.B. durch nicht vernetzte PDMS-Oligomere, auszuschließen, wurden die Stempel über Nacht

im Soxhlet-Extraktor mit Ethanol extrahiert. Zur Oberflächencharakterisierung wurden röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS), Rasterelektronenmikroskopie (STM), Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. So sollte zunächst die vollständig gebildete Monoschicht und nach dem Plasmaprozeß eventuell verbliebene Fragmente aus den Monoschichten oder Kontaminationen nachgewiesen werden. Naturgemäß ist es im Umkehrschluß problematisch, nachzuweisen zu wollen, daß keine Verunreinigungen vorhanden sind, weil sie nicht nachgewiesen werden können. Unter Berücksichtigung einer begrenzten Nachweisbarkeit (durch praktisch alle Oberflächencharakterisierungsmöglichkeiten) wurde davon ausgegangen, daß die organischen Moleküle rückstandslos entfernt wurden, wenn diese oder deren Fragmente durch mehrere Nachweismethoden nicht nachgewiesen werden können.

Über XPS läßt sich das Vorhandensein bestimmter Elemente nachweisen sowie deren chemische Umgebung bestimmen. Für den Nachweis von HDT-Monoschichten durch XPS kann entweder das Element Kohlenstoff oder das Element Schwefel herangezogen werden.

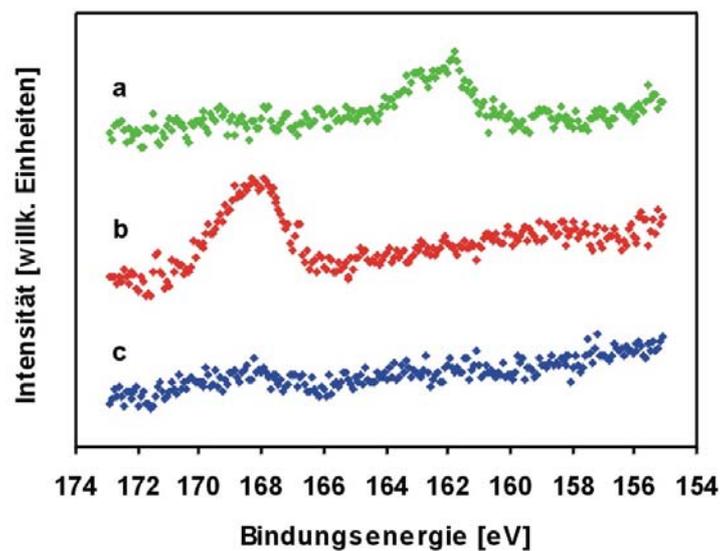


Abbildung 41 Photoelektronenspektren im Bereich des S 2p-Signals vor der Plasmabehandlung (a), nach Sauerstoff- (b) und Wasserstoffplasmabehandlung (c).

Da die Thiole über das Schwefelatom auf der Goldoberfläche gebunden sind, wurde nur das Schwefelsignal im Photoelektronenspektrum zur Auswertung herangezogen, um die vollständige Entfernung der Thiolate nachzuweisen. Die in der Schichtfolge darüber befindlichen Kohlenstoffatome sollten auf jeden Fall durch die Plasmabehandlung entfernt worden sein, was durch Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden sollte.

Betrachtet wurde die Intensitätsveränderung des S 2p Signals (als Summe des $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Signals) in Abhängigkeit von der Plasmabehandlungszeit. Vor der Plasmabehandlung wurde bei 162 eV das S 2p Signal des Thiolats auf der Goldoberfläche detektiert (Abbildung 41a). Sowohl während der Behandlung im Sauerstoff- als auch im Wasserstoffplasma verringerte sich die Intensität des S 2p Signals (Abbildung 41b und c). Bereits während der ersten fünf Sekunden war der größte Teil der Monoschicht entfernt worden.

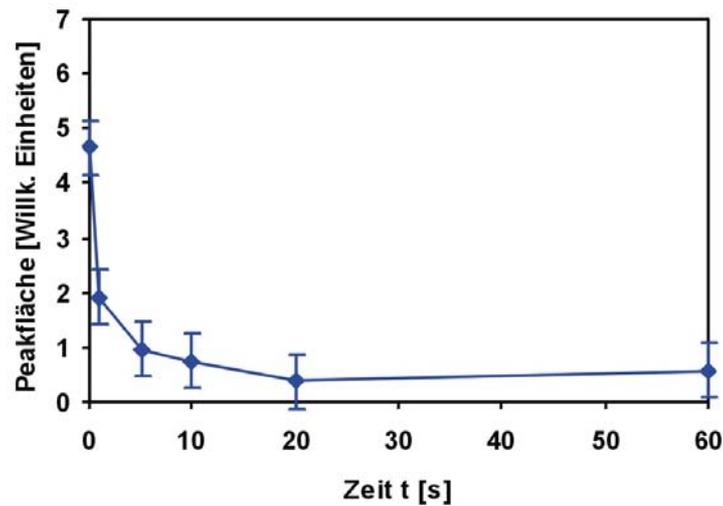


Abbildung 42 Intensität des S 2p-Signals nach Wasserstoffplasmabehandlung eines Hexadecanthiolat-SAMs.

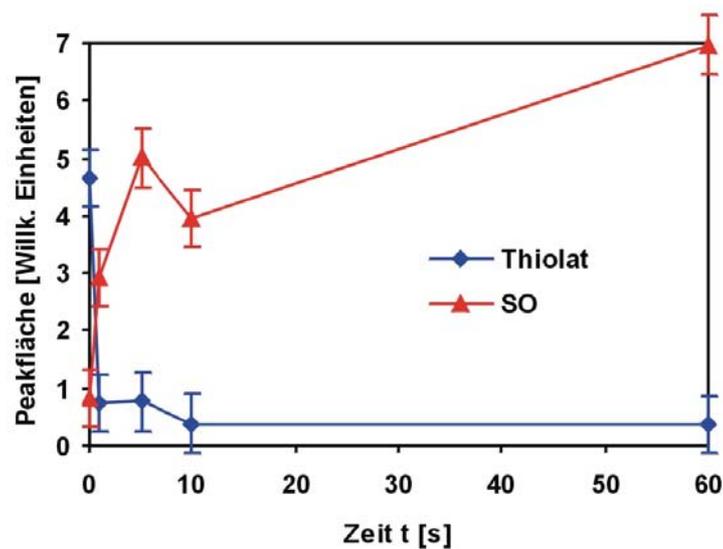


Abbildung 43 Intensität des S 2p-Signals nach Sauerstoffplasmabehandlung eines Hexadecanthiolat-SAMs.

Allerdings wurde lediglich durch die Wasserstoffplasmabehandlung eine Goldoberfläche erhalten, die frei von Schwefelatomen war (Abbildung 41c, Abbildung 42). Im Spektrum aufgenommen nach der Sauerstoffplasmabehandlung waren dagegen im Bereich von 166 – 170 eV deutlich Signale von Schwefelatomen erkennbar (Abbildung 41b, Abbildung 43). Vermutlich handelte es sich hier um Sulfonat und/oder Sulfat, welche unter den oxidativen Bedingungen aus den Thiolaten gebildet wurden und nicht im Prozeßgasstrom entfernt werden konnten.^{69,82}

Im Gegensatz zur XPS, welche elementspezifisch ist, wird durch Ellipsometrie alles Material auf der Goldoberfläche, welches sich in den optischen Eigenschaften (genauer: dem Brechungsindex) des umgebenden Mediums (hier von Luft) unterscheidet, erfaßt. Es wurde das in Abschnitt 2.6.1 vorgestellte Dreischichtmodell (Gold/organische Schicht/Luft) und ein komplexer Brechungsindex von $\tilde{n}_1 = 1,45$ angenommen. Für den Realteil n_1 wurde ein Brechungsindex von 1,45 für aliphatische Kohlenwasserstoffe angenommen. Der Imaginärteil k ist Null, da die Substanz total transparent ist. Die Schichtdicke der durch einen PDMS-Planstempel analog dem μ CP hergestellten Monoschicht wurde zu 22 Å bestimmt und stimmt exakt mit dem von Bain et al. bestimmten Wert für aus Lösung hergestellte HDT-Monoschichten überein.¹¹⁰ Im Wasserstoffplasma wurde die Monoschicht innerhalb von 40 s vollständig entfernt, die aus den Messungen bestimmte Schichtdicke betrug 0 Å (Abbildung 44).

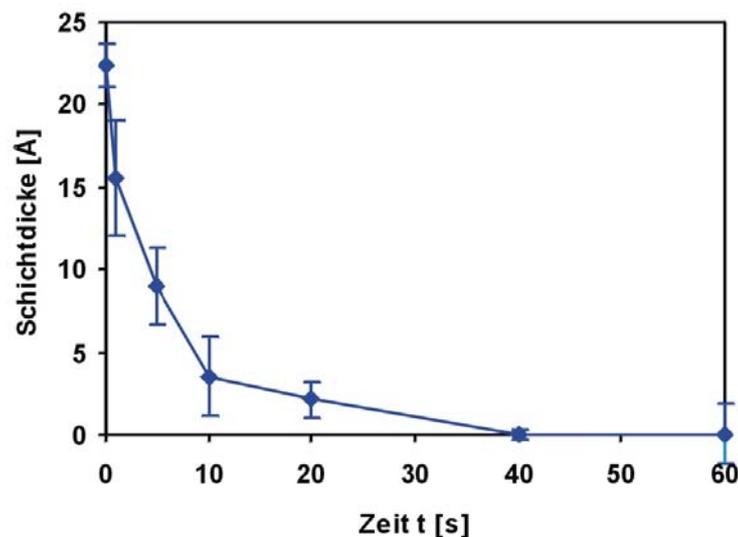


Abbildung 44 Durch Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke nach Wasserstoffplasmabehandlung eines Hexadecanethiolat-SAMs.

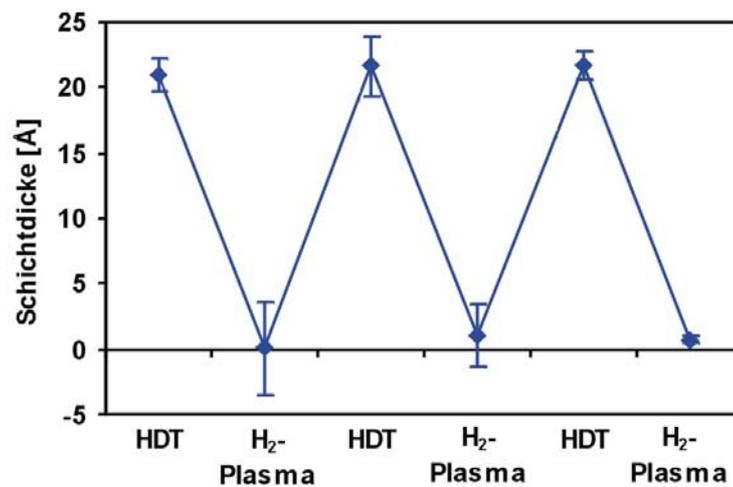


Abbildung 45 Durch Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke nach wiederholter Schichtbildung und Wasserstoffplasmabehandlung eines Hexadecanthiolat-SAMs.

Ein dreifach wiederholtes Beschichten und Entfernen der Monoschicht im Wasserstoffplasma (60 s) bestätigte, daß die Monoschicht vollständig entfernt und erneut eine Monoschicht mit reproduzierbarer Schichtdicke auf demselben Substrat aufgebracht werden konnte (Abbildung 45).

Im Gegensatz dazu konnten nach der Sauerstoffplasmabehandlung mit Hilfe des Dreischichtmodells keine physikalisch sinnvollen Werte für die Schichtdicke der (teilweise) entfernten Monoschichten ermittelt werden. Anstatt eines erwarteten Wertes zwischen Null und 22 Å wurden Werte von ca. 30 Å bestimmt. Eine erneute Beschichtung dieser Substrate mit HDT und Messung der Schichtdicke ergaben physikalisch nicht sinnvolle Werte um 75 Å für die Monolage. Es lag die Vermutung nahe, daß es sich hier nicht, wie unter Verwendung des Dreischichtmodells angenommen, um eine Veränderung der Schichtdicke der organischen Schicht, sondern um eine Veränderung der optischen Eigenschaften des Goldsubstrates durch Oxidation gehandelt hat. Daher wurden XPS- und Ellipsometrieuntersuchungen an nicht beschichteten Goldsubstraten nach einer Sauerstoffplasmabehandlung durchgeführt und diese mit den Ergebnissen von unbehandelten Proben verglichen. (Beide Proben wurden zuvor im Wasserstoffplasma gereinigt.) Neben dem Au 4f Signal bei 84,0 eV (angegeben ist das intensivere Signal) des elementaren Goldes, welches so zur Referenzierung festgelegt wurde, war zusätzlich ein weiteres Signal bei 85,7 eV vorhanden, welches nach Literaturerkenntnissen einem instabilen Goldoxid Au₂O₃ zuzuordnen ist.⁸⁴⁻⁸⁷ Eine

Auswertung der Integrale relativ zu denen des O 2p Signals bei 530,0 eV ergab ein Atom-Verhältnis von Gold zu Sauerstoff von 38 zu 62 und bestätigte somit die angenommene Stöchiometrie.

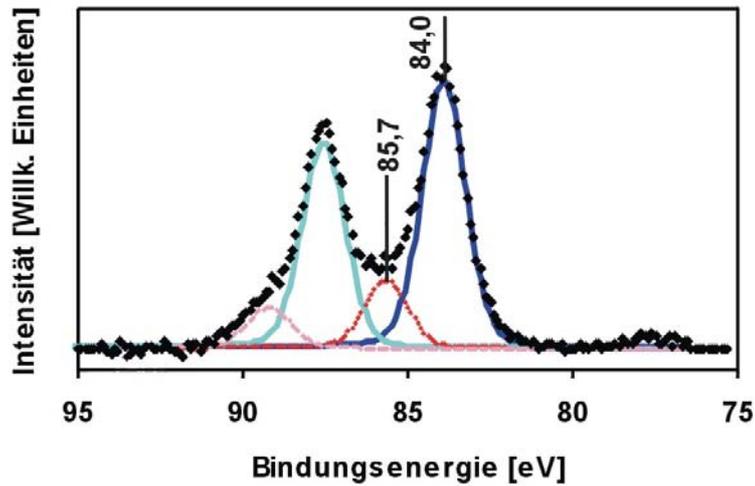


Abbildung 46 Au 4f-Signale nach Sauerstoffplasmabehandlung einer Goldoberfläche.

Für die Ellipsometrie wurde ebenfalls ein Dreischichtmodell (Gold/Goldoxid/Luft) mit einem komplexen Brechungsindex für Goldoxid von $\tilde{n}_1 = 3,24 - 1,09k$ angenommen.⁸⁸ Es zeigte sich, daß bereits nach wenigen Sekunden eine Goldoxidschicht von ca. 13 Å gebildet wurde (Abbildung 47).

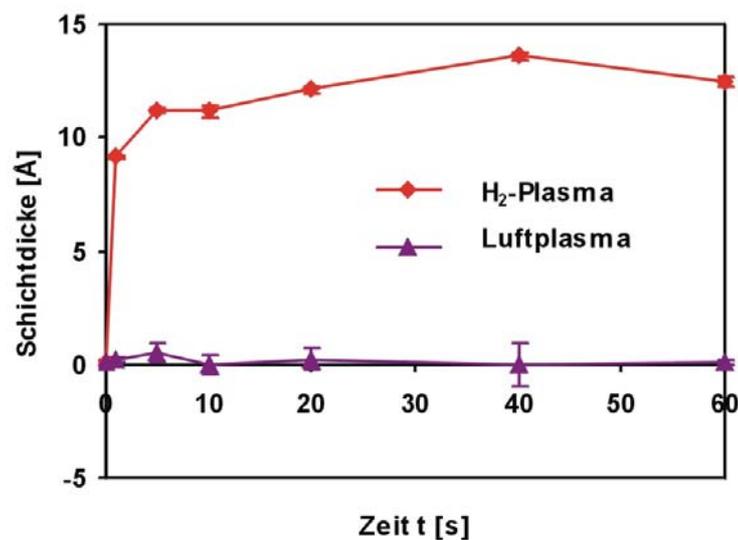


Abbildung 47 Durch Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke von Goldoxid nach Sauerstoff- und Luftplasmabehandlung auf einer Goldoberfläche.

In der Literatur wurden bereits Goldoxidschichtdicken von 40 Å, die im Sauerstoffplasma erhalten wurden, beschrieben, wobei vermutet wird, daß es sich wie oben beschrieben um instabiles Au_2O_3 handelt. Interessanterweise fand während der Behandlung im Luftplasma keine Bildung dieser Oxidschicht statt (Abbildung 47).

Kontaktwinkelmessungen, mit denen die Benetzungseigenschaften von Wasser ermittelt wurden, ergaben für die gestempelten Monoschichten fortschreitende Kontaktwinkel von 105° bis 110° , wie sie auch in der Literatur angegeben werden.⁸⁹ Nach der Sauerstoffplasma-behandlung sank der Kontaktwinkel innerhalb von etwa 20 s auf 0° ab, während sich der Wert nach der Wasserstoffplasmabehandlung etwa 70° näherte und ebenfalls nach etwa 20 s konstant blieb (Abbildung 48). Theoretisch müßte der Kontaktwinkel von Wasser auf reinen Metalloberflächen bei 0° liegen. Die in der Literatur angegebenen Kontaktwinkel für Wasser auf reinen Goldoberflächen schwanken jedoch stark zwischen $< 5^\circ$ and 90° .⁹⁰⁻⁹² Der Grund für die unterschiedlichen Werte konnte nicht aufgeklärt werden. Vermutlich physisorbieren sofort nach der Plasmabehandlung Kohlenwasserstoffe oder andere Verbindungen aus der Laborluft. (Da dies sowohl nach den Plasmabehandlungen vor der Aufnahme der Substratwerte als auch nach dem Entfernen der Monoschichten geschieht, ist dies anhand der Ellipsometriemessungen nicht erkennbar gewesen.) Die niedrigen Werte nach der Sauerstoffplasmabehandlung lassen sich durch die Bildung von hydrophilem Goldoxid und/oder hydrophile Oxidationsprodukte (z.B. Sulfat) erklären. Auch ist denkbar, daß organische Moleküle wiederum durch das Goldoxid oxidiert werden.

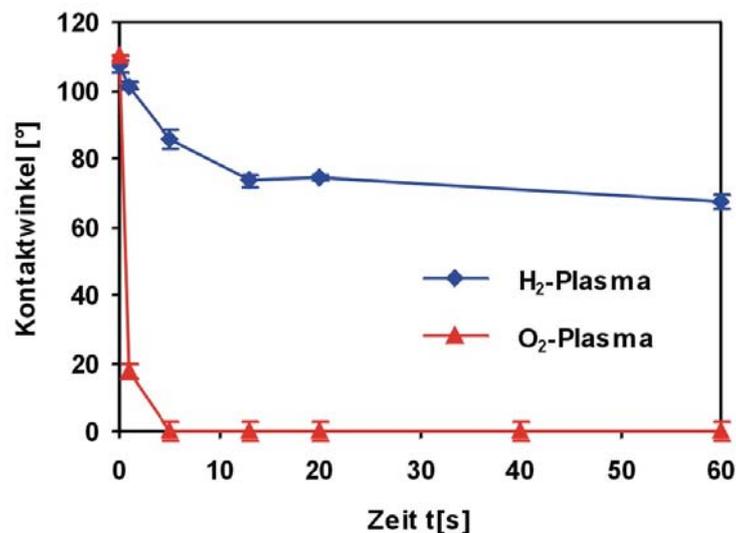


Abbildung 48 Kontaktwinkelmessungen nach Wasserstoff- und Sauerstoffplasma-behandlung eines Hexadecanhiolat-SAMs.

Als letztes wurde der Frage nachgegangen, ob das Entfernen der organischen Monoschichten durch Plasmen einen Einfluß auf die Topologie der Goldsubstrate haben würde. Daher wurden rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zu Ermittlung der Oberflächenrauigkeit an Plasma-behandelten Substraten durchgeführt. Beispielsweise könnten die im Wechselfeld der verwendeten Anregungsspule oszillierenden Ionen Atome oder Atomverbände (ähnlich wie bei der Kathodenzerstäubung) von der Oberfläche abtragen oder eine Rekristallisation hervorrufen. In Abbildung 49 sind repräsentative STM-Bilder von Goldoberflächen vor der Beschichtung mit HDT (a) und jeweils nach Beschichtung und 20 s Behandlung im Sauerstoff- (b) und Wasserstoffplasma (c) gezeigt. Der optische Eindruck vermittelt zunächst keine auffälligen Unterschiede zwischen den Aufnahmen. Die zugehörigen, aus den Aufnahmen errechneten RMS-Werte, die eine Aussage über die Rauigkeit machen, zeigen vor und nach der Beschichtung und Entfernen der Monoschicht in den Plasmen keine signifikanten Veränderungen (Tabelle 6). Lediglich eine leichte Tendenz zu niedrigeren Werten ist sowohl bei den Scans mit 5µm als auch mit 1µm Kantenlänge zu erkennen. Bei der Bewertung der Daten über die Rauigkeit ist allerdings zu beachten, daß es auf die betrachtete Größenordnung ankommt. So kann durchaus eine veränderte Rauigkeit auf atomarer Ebene (verursacht die die Plasmabehandlung) vorliegen, die bei der Betrachtung der Rauigkeit in der Größenordnung mehrerer hundert nm (wie sie bereits bei der nicht im Plasma behandelten Goldschicht durch das Aufdampfen vorliegt) nicht erfaßt wird.

Tabelle 6 Aus STM-Daten erhaltene RMS (Root Mean Square) Rauigkeits-Werte einer Goldoberfläche vor HDT-Beschichtung und Plasmabehandlung nach HDT-Beschichtung und 20 s Sauerstoffplasma- bzw. Wasserstoffplasmabehandlung.

	Fläche [µm ²]	RMS [nm]
Vor Plasmabehandlung	25	25,6
	1	4,0
Sauerstoffplasma	25	8,6
	1	1,5
Wasserstoffplasma	25	11,9
	1	3,7

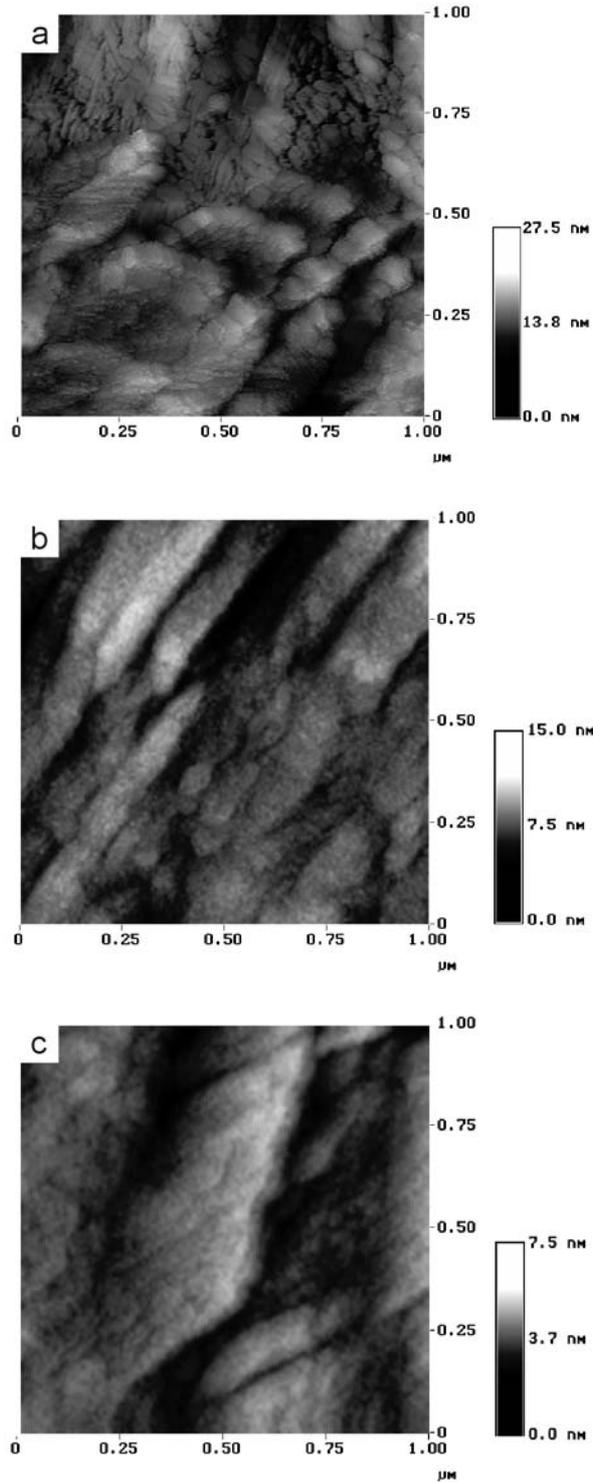


Abbildung 49 Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer Goldoberfläche vor HDT-Beschichtung und Plasmabehandlung (a, Spannung 400 mV, Tunnelstrom 900 pA, Scan Rate 3 Hz). STM-Aufnahmen nach HDT-Beschichtung und 20 s Sauerstoffplasma- (b, Spannung 400 mV, Tunnelstrom 900 pA, Scan Rate 2 Hz) bzw. 20 s Wasserstoffplasmabehandlung (c, Spannung 400 mV, Tunnelstrom 1200 pA, Scan Rate 2 Hz).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Wasserstoffplasma in der Lage ist, durch μ CP hergestellte HDT-Monoschichten rückstandsfrei zu entfernen, so daß die durch naßchemisches Ätzen mikrostrukturierten Goldfilme weiterverwendet werden können. Die Behandlung im Sauerstoffplasma hingegen führte zur Oxidation der Goldoberfläche und hatte Kontaminationen durch nichtflüchtige Schwefeloxidverbindungen zur Folge.

4.3 Verbesserung der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Kontaktflächen

Da die für das Verfahren des μ CP und naßchemischen Ätzens verwendeten Metallschichten keine Schichtdicken > 100 nm zuließen (und im Fall der Anwendung als Adsorptionssensor im Bereich von nur weniger als 80 nm liegen sollten), wiesen die strukturierten Metallschichten nur eine geringe mechanische Widerstandsfähigkeit auf. Da sie mittels Kantensteckverbindern kontaktiert werden sollten, mußten die Kontaktflächen der Sensoren durch eine geeignete Methode der Metallisierung verdickt werden, um sie widerstandsfähiger zu machen. Im Gegensatz zur Elektronenstrahlverdampfung, die mit erheblichem apparativen und finanziellen Aufwand verbunden ist, stellt die elektrochemische Abscheidung von Metallen, oft als Galvanik bezeichnet, eine einfache und kostengünstige Methode der Metallisierung dar. Daher wurde sie nach Möglichkeit für den weiteren Aufbau der Sensoren (auch im Hinblick auf eine spätere Anwendung in industriellen Fertigungsprozessen) angewendet. Zur Verdickung der Kontaktflächen der Sensoren durch elektrochemische Abscheidung von Gold wurde ein kommerzielles Goldbad verwendet. Da das abgeschiedene Gold 2% Cobalt enthielt, war es härter als reines Gold. Die Kontaktierung erfolgte über die Fläche, die den gemeinsamen Masseanschluß bildete (Abbildung 50). Bedingt durch den erheblich höheren Widerstand über die Sensorfelder (einige $k\Omega$) war die Stromdichte und somit die abgeschiedene Masse an Gold geringer als an der Kontaktfläche des gemeinsamen Masseanschlusses.

Die so verdickten Kontaktflächen (Abbildung 51) boten trotz sichtbarer Kratzer, hervorgerufen durch die Kontaktierung durch die Kantensteckverbinder, ausreichenden Kontakt für mehrfache Kontaktierungen durch wiederholtes Hineinschieben und Herausziehen der Sensor-Chips aus den Kantensteckverbindern.

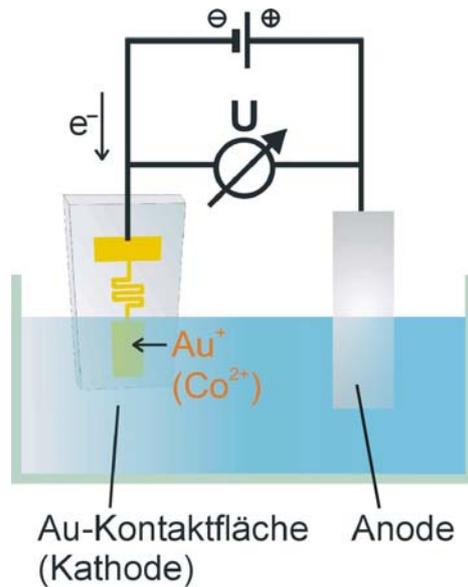


Abbildung 50 Zwei-Elektroden-Anordnung zur elektrochemischen Abscheidung von Gold zur Verdickung der Kontaktflächen der Sensoren.

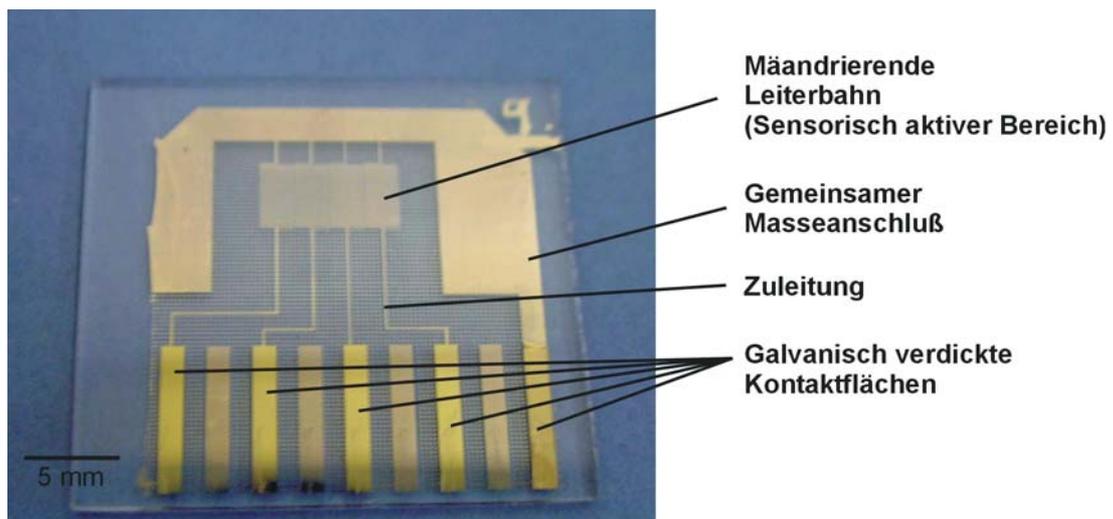


Abbildung 51 Adsorptionssensor-Chip mit galvanisch verdickten Kontaktflächen.

Um einen höheren Durchsatz an prozessierten Einheiten und eine homogene Abscheidung des Goldes zu erreichen, wurde im folgenden für die Herstellung aller Sensor-Grundmuster bereits vor dem naßchemischen Ätzen ein ca. 1 mm breiter Streifen an der unteren Kante des Objektträgers mit Tesa-Film abgeklebt. Nach dem Ätzen waren dadurch alle Kontaktflächen leitend miteinander verbunden (Abbildung 52a). Nach der galvanischen Abscheidung des Goldes wurde der (dünnere) Kontaktstreifen an der Unterkante wiederum durch Ätzen entfernt (Abbildung 52b). Erst danach wurde der Objektträger in die einzelnen Sensor-Einheiten zerteilt.

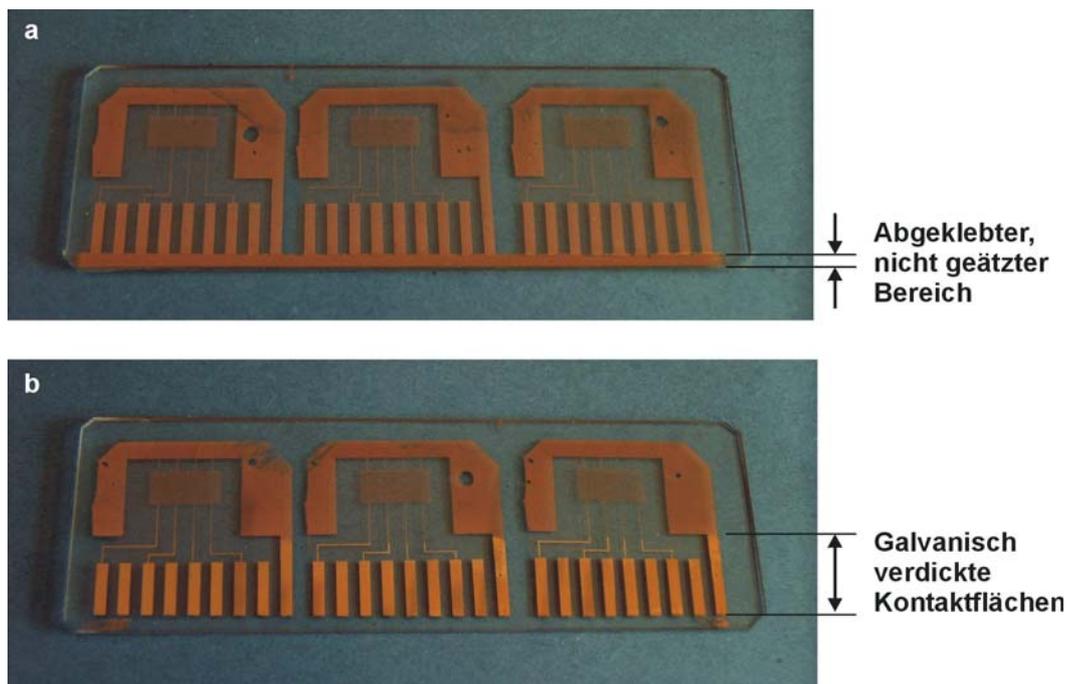


Abbildung 52 Kontaktflächen mit nicht geätztem Kontaktierungsbereich (a) und galvanisch verdickte Kontaktflächen (b) von Adsorptionssensor-Chips.

Nachdem die Herstellung der Grundmuster, die Entfernung der als Ätzresist für das μ CP fungierenden SAMs und die Verbesserung der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Kontaktflächen für alle Sensor-Grundmuster gleichermaßen geltend abgehandelt wurden, werden nachfolgend die Weiterentwicklung, sensorische Charakterisierung und Anwendung des CV-Sensors und des Adsorptionssensors getrennt behandelt.

4.4 Herstellung der Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode für den CV-Sensor

Als Referenzelektrode wurde eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode ausgewählt, eine gängige Elektrode zweiter Art, die als kommerziell erhältliche makroskopische Referenzelektrode häufig eingesetzt wird. Durch Herstellung einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode in der Drei-Elektroden-Anordnung durch elektrochemische Abscheidung von Silber (Abbildung 53a) und anschließender teilweiser elektrolytischer Oxidation von Silber zu Silberchlorid (Chloridierung, Abbildung 53b) wurde der CV-Sensor fertiggestellt (Abbildung 54).

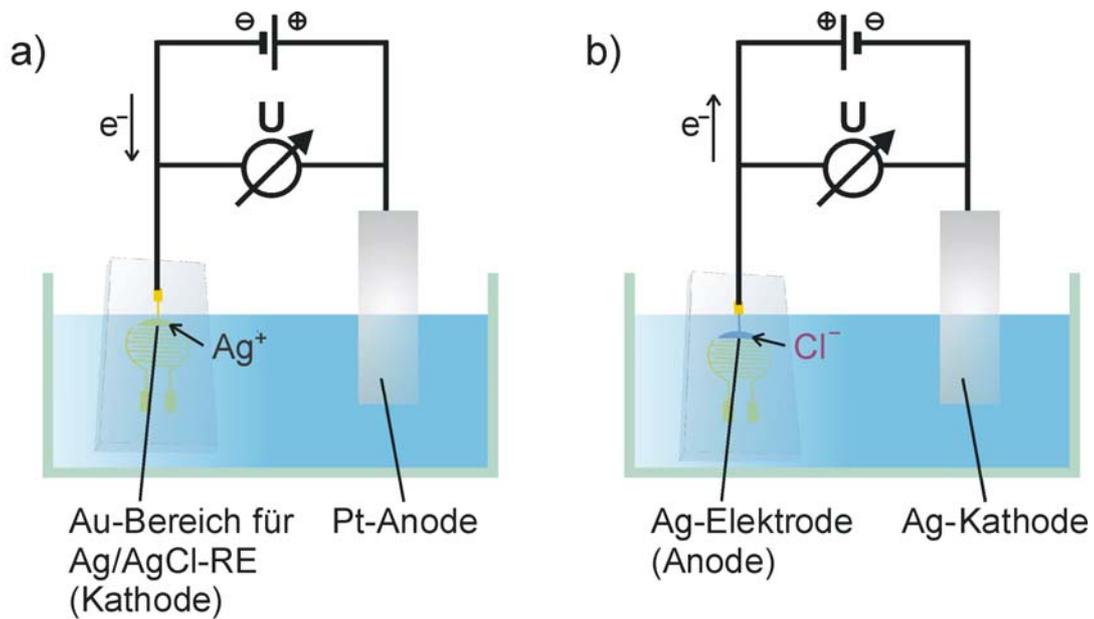


Abbildung 53 Herstellung einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode durch elektrochemische Abscheidung von Silber (a) und anschließender teilweiser elektrolytischer Oxidation von Silber zu Silberchlorid (Chloridierung, b).

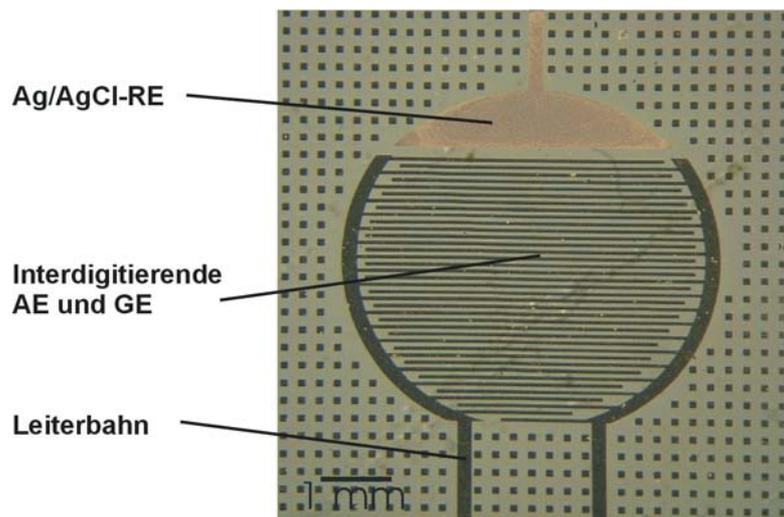


Abbildung 54 CV-Sensor mit integrierter Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Das Silber wurde aus einer Silbercyanid-haltigen wässrigen Lösung in einer Zwei-Elektroden-Anordnung mit einer Platinanode und dem vorgesehenen Bereich des strukturierten Goldfilms als Kathode abgeschieden. Das Ergebnis der Silberabscheidung wurde mittels rasterelektronenmikroskopischer Querschnittsaufnahmen kontrolliert (Abbildung 55a).

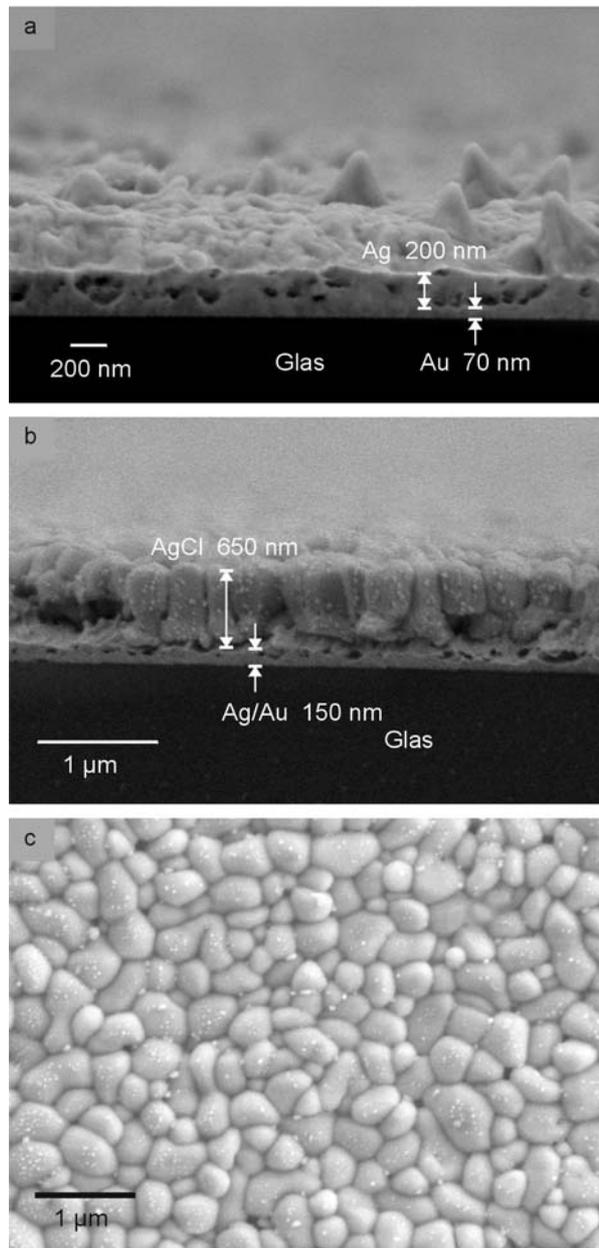


Abbildung 55 Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen einer elektrolytisch abgeschiedenen Ag-Schicht (a), einer durch Chloridierung hergestellten Ag/AgCl-Schicht (b) sowie einer AgCl-Oberfläche (c).

Nach 30 s Silberabscheidung bei einer Stromdichte von ca. 75 mA/cm^2 betrug die Schichtdicke ca. 200 nm. Die Zeitdauer der Chloridierung mußte so gewählt werden, daß einerseits ein geschlossener und haltbarer Überzug aus Silberchlorid entstand, andererseits aber die Silberschicht nicht vollständig zu Silberchlorid oxidiert wurde. Einen ersten Hinweis über die Vorgänge während der Chloridierung lieferte die Aufzeichnung des geflossenen Stroms. Nach ca. 60 s fiel der Stromfluß auf Null ab (Abbildung 56), was entweder auf einen

geschlossenen und somit nicht mehr leitfähigen Überzug aus Silberchlorid oder auf eine vollständige Umsetzung des Silbers zu Silberchlorid schließen ließ.

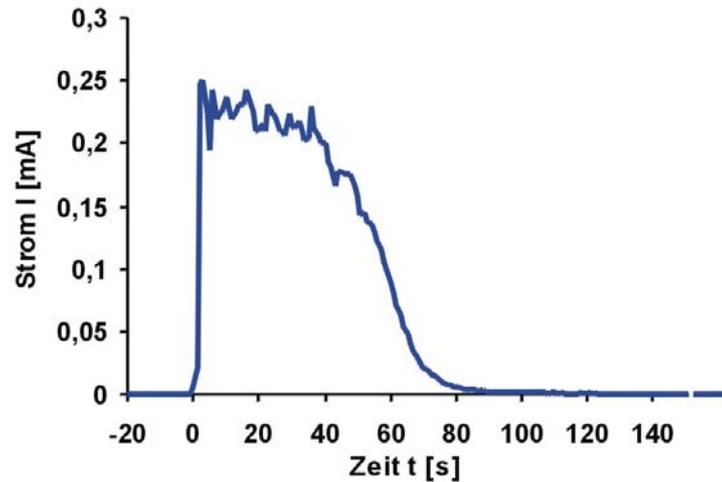


Abbildung 56 Stromfluß während der Chloridierung zur Herstellung einer integrierten Ag/AgCl-Referenzelektrode

Klarheit brachten erneut rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen, die die letztere Annahme bestätigten. Bei einem Silberchloridüberzug, der durch Elektrolyse über 10 s bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 entstand, wurde eine Silberchloridschichtdicke von 650 nm ermittelt (Abbildung 55b). Die verbleibende Silberschichtdicke betrug noch etwa 80 nm. Eine Elektrolysezeit von 1 s zeigte nur eine geringe Umsetzung zu Silberchlorid bei fast vollständiger Erhaltung der Silberschicht. Für die weitere Herstellung der Silber/Silberchloridreferenzelektroden wurde die Elektrolysezeit auf 5 s eingestellt, da davon auszugehen war, daß dies eine optimale Restschichtdicke des Silbers und einen geschlossenen haltbaren Überzug aus Silberchlorid ergeben würde.

Im Gegensatz zur gängigen Praxis der Lagerung von makroskopischen Silber/Silberchloridreferenzelektroden, die in destilliertem Wasser erfolgt, führte diese Form der Lagerung zur Auflösung des Silberchloridüberzuges. Dies konnte damit erklärt werden, daß die Löslichkeit des schlecht löslichen Silberchlorids immer noch $1,9 \text{ mg/l}$ beträgt und auf einer Fläche von ca. 2 mm^2 bei einer Schichtdicke von ca. $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ nur $6 \text{ }\mu\text{g}$ Silberchlorid vorhanden waren (Dichte von AgCl mit $5,6 \text{ g/cm}^3$ angenommen). (Anders als in Abbildung 54 dargestellt, waren die ersten Referenzelektroden nur im Bereich des Kreissegmentes mit Ag/AgCl beschichtet.) Das Volumen des destillierten Wassers betrug ca. 5 ml, worin etwa $10 \text{ }\mu\text{g}$ Silberchlorid gelöst werden konnten, was zur vollständigen Auflösung der Dünnschicht-

Ag/AgCl-Mikroelektrode führte. Auch die Lagerung in gesättigter Kaliumchloridlösung führte zu einem teilweisen Auflösen des Silberchlorids. In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche war das Ablösen ganzer Silberchloridkristalle zu sehen (Abbildung 57).

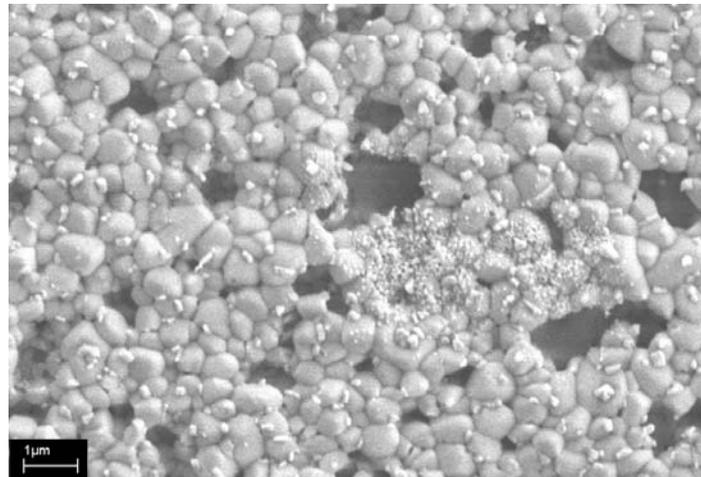


Abbildung 57 REM-Aufnahme der Oberfläche einer Silber/Silberchloridreferenzelektrode eines in gesättigter KCl-Lösung gelagerten CV-Sensors.

Entgegen der Annahme, daß der gleichionige Zusatz die Löslichkeit senken würde, kam es offensichtlich zu einer verbesserten Löslichkeit infolge der Bildung löslicher Silberkomplexe (z.B. Kaliumdichloroargentat(I)), so daß die Entscheidung schließlich zugunsten einer trockenen Lagerung ausfiel. Die Lagerung erfolgte außerdem unter Lichtausschluß, da unter Lichteinfluß eine Färbung von hellgraulila bis schwarzlila zu beobachten war. Dies läßt sich durch eine photochemische Reaktion zu elementarem Silber erklären, analog den Vorgängen in der Photographie. Auch während der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bildeten sich unmittelbar während der Exposition im Elektronenstrahl kleine knollenähnliche Gebilde auf den Silberchloridkristallen (Abbildung 58).

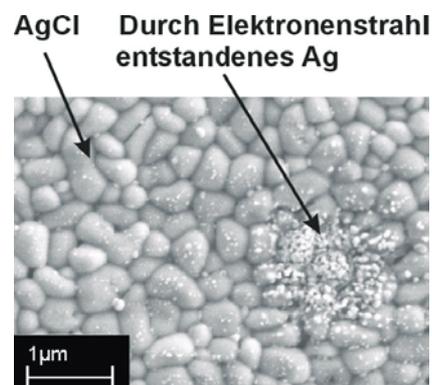


Abbildung 58 REM-Aufnahmen einer Silberchloridüberzüge mit knollenähnlichen Silberpartikeln.

4.5 Bestimmung des Referenzpotentials der Silber/Silberchloridreferenzelektrode

Das Potential der integrierten Silber/Silberchloridreferenzelektrode wurde in Kaliumchloridlösung (1 M) gegen eine makroskopische kommerzielle Silber/Silberchloridreferenzelektrode mit internem Elektrolyten (3 M Kaliumchlorid, separiert durch ein Diaphragma) gemessen (Abbildung 59). Über eine Meßdauer von 40 h war das Potential mit einer Schwankung von ca. ± 5 mV stabil.

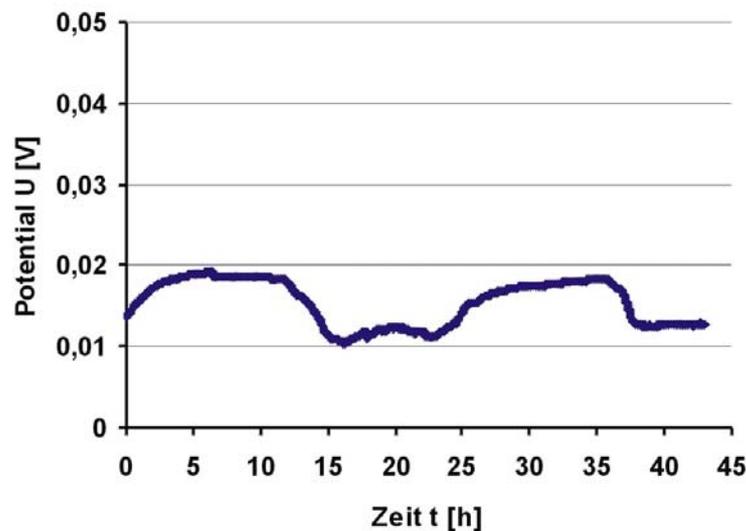


Abbildung 59 Potential einer integrierten Ag/AgCl-Referenzelektrode (1 M KCl) vs. eine makroskopische Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl).

Die Abweichung der Potentialdifferenz der gleichartigen Elektroden von Null war auf die unterschiedlichen Kaliumchloridkonzentrationen zurückzuführen. Entsprechend der Nernstschen Gleichung ergibt für das Potential einer Silber/Silberchloridelektrode der Chloridionenkonzentration $c = 3 \text{ mol/l}$ ein Potential $E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - 0,059V \log a_{\text{Cl}^-} = 0,1941 \text{ V}$. Das Standardelektrodenpotential beträgt $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} = 0,2223 \text{ V}$ und die Aktivität ist $a = c \cdot \gamma$, wobei der Aktivitätskoeffizient γ als eins angenommen wird. Es ergibt sich so rechnerisch zwischen der einmolaren und der dreimolaren Kaliumchloridlösung eine Potentialdifferenz von 28 mV, welche im Bereich der beobachteten Potentialdifferenz von ca. 15 mV liegt. Interessanterweise war eine Schwankung mit einer Periodizität von 24 Stunden zu

beobachten, was entweder auf eine Temperaturschwankung oder auf einen Einfluß des Tageslichts hindeutet.

Alternativ zur Verwendung der integrierten Silber/Silberchloridreferenzelektrode als Quasi-Referenzelektrode, was bedeutet, daß die Arbeits- und Gegenelektrode sowie elektrochemisch zu untersuchenden Teilchen sich in demselben (Kaliumchlorid-haltigen) Elektrolyten befinden wie die Silber/Silberchloridreferenzelektrode, kann eine Membran zur Trennung eingesetzt werden. Diese entspricht dem Diaphragma bei kommerziellen makroskopischen Elektroden und macht den Elektrolyten, der die redoxaktiven Teilchen enthält, unabhängig vom Elektrolyten der Referenzelektrode. Getestet wurde ein Überzug aus Agarose-Gel, hergestellt aus Agarose und einer einmolaren Kaliumchloridlösung, der auf die Referenzelektrode aufgebracht wurde (Abbildung 60).

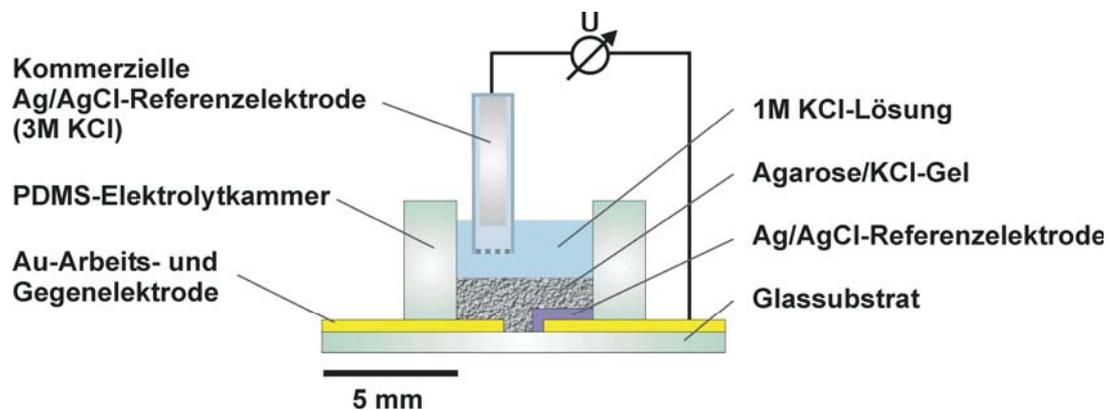


Abbildung 60 Meßaufbau zur Bestimmung des Potentials einer Silber/Silberchloridreferenzelektrode mit einer Membran aus Agarose-Gel.

Das Referenzelektrodenpotential war identisch mit dem in Kaliumchloridlösung bestimmten. In der Literatur sind derartige Systeme bereits beschrieben.⁹³ Durch den Einsatz von Membranen wird eine verbesserte Langzeitstabilität des Referenzpotentials erreicht.⁹³ Für die nachfolgenden CV-Experimente wurden die Silber/Silberchloridreferenzelektroden ausnahmslos als Quasi-Referenzelektroden verwendet, was bedeutet, daß keine Agarose/KCl-Membran verwendet wurde und die zu untersuchende Lösung immer auch 1 M Kaliumchlorid enthielt.

4.6 Charakterisierung der CV-Sensoren an einem Modell-Redox-System

Als Modellsystem zur Charakterisierung der Eigenschaften des CV-Sensors wurde ein Ferro-/Ferricyanid-System gewählt, da es sich um ein gut untersuchtes, reversibles Redoxsystem handelt. Zunächst wurden Cyclovoltammogramme einer wässrigen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) (5 mM) mit Hilfe eines kommerziellen CV-Gerätes aufgenommen (Abbildung 61a). Das Redoxpotential des Ferro-/Ferricyanid-Systems konnte zu 270 mV (vs. kommerzielle Ag/AgCl-Referenzelektrode, 3 M KCl) bestimmt werden. Nacheinander wurden die makroskopischen Elektroden (eine rotierende Scheibenelektrode aus Gold, eingesetzt als Arbeitselektrode, eine Platingegenelektrode und eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode, 3 M KCl) gegen die Mikroelektroden des CV-Sensors ausgetauscht, so daß von dem kommerziellen Gerät schließlich nur noch der Potentiostat selbst in Kombination mit den Mikroelektroden genutzt wurde. Zunächst wurden Einzelsensoren wie in Abbildung 54 gezeigt verwendet, indem sie über die Stecker kontaktiert und in die Elektrolytlösung getaucht wurden, so daß die interdigitierenden Kämmen von AE und GE sowie der untere Teil der RE eintauchten. Der Vergleich der Cyclovoltammogramme zeigte zunächst, daß das Cyclovoltammogramm aufgenommen mit den interdigitierenden Mikro-Goldelektroden des CV-Sensors als Arbeits- bzw. Gegenelektrode und makroskopischer Referenzelektrode ebenfalls ein Redoxpotential von 270 mV für das Ferro-/Ferricyanid-System aufwies, die Signalintensität (also der Strom) jedoch größer war (Abbildung 61b). Die maximale Stromdichte des Oxidationspeaks lag bei der rotierende Scheibenelektrode (Fläche $3,1 \text{ mm}^2$) bei $1,6 \text{ mA/cm}^2$ und bei der interdigitierenden Mikroelektrode (Fläche $5,6 \text{ mm}^2$) bei $1,9 \text{ mA/cm}^2$. (Da die CV-Sensor-Chips in die Analytlösung eingetaucht wurden, wurden zur Berechnung der Elektrodenoberfläche zusätzlich zu den $4,0 \text{ mm}^2$ der Interdigitalstrukturen noch $1,6 \text{ mm}^2$ Oberfläche der Zuleitungen gerechnet. Diese waren bei späteren Messungen in den PDMS-Kammern nicht zu berücksichtigen.) Somit waren die erzielten Stromdichten der interdigitierenden Mikroelektroden zwar höher als die der makroskopischen Goldelektrode, dies konnte aber auch z.B. durch Kontaminationen auf der mehrfach verwendeten makroskopischen Elektrode und einer damit verbundenen Verringerung der effektiven Elektrodenoberfläche begründet gewesen sein. Die Mikroelektroden hingegen wurden – ermöglicht durch schnelle, kostengünstige und reproduzierbare Herstellung größerer Stückzahlen durch μCP – jeweils nur für eine Messung verwendet, um Kontaminationen durch Lagerung und/oder vorangegangene CV-Messungen auszuschließen. Der symmetrische Kurvenverlauf (also gleiche Teilstromdichten für den Oxidationspeak wie für den Reduktionspeak) auch nach mehreren hintereinander durchgeführten Durchläufen deuteten

auf einen vollständig reversiblen Redoxvorgang hin. Nach dem Austausch der Referenzelektrode zeigte sich ein in seiner Potentiallage um etwa 60 mV verschobenes Cyclovoltammogramm, welches aber die gleiche Stromdichte und Reversibilität wie das gegen die kommerzielle Referenzelektrode gemessene aufwies (Abbildung 61c). Die Abweichung in der Potentiallage lässt sich wie oben beschrieben durch die unterschiedliche Kaliumchloridkonzentration erklären.

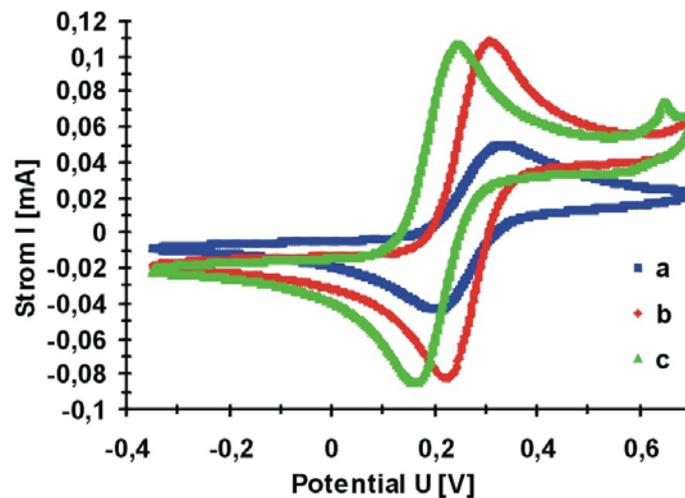


Abbildung 61 Cyclovoltammogramme wäßriger Lösungen von Kaliumhexacyanoferrat(II) (5 mM) aufgenommen mit kommerziellen makroskopischen Elektroden (AE, GE, RE in 3 M KCl, a), interdigitierenden Mikro-Goldelektroden des CV-Sensors (AE, GE) und makroskopischer RE in 3 M KCl (b) und CV-Sensor mit Mikro-Goldelektroden sowie integrierter Referenzelektrode (AE, GE, RE in 1 M KCl, c). (Jeweils der 10. Scan ist gezeigt.)

Mehrfach hintereinander durchgeführte Durchläufe (Scans) mit dem CV-Sensor mit Mikro-Goldelektroden sowie integrierter Referenzelektrode zeigten jedoch eine Drift des Sensorsignals (Abbildung 62). Das ermittelte Redoxpotential verschob sich über 1000 Durchläufe um -110 mV (bestimmt über die Potentiallagen des Oxidationspeaks). Dies bedeutete, daß entgegen der bereits durch statische Potentialmessungen nachgewiesenen Stabilität der integrierten Dünnschicht-Ag/AgCl-Referenzelektrode ihr Potential während des Einsatzes in der CV bei wiederholten Durchläufen nicht stabil war.

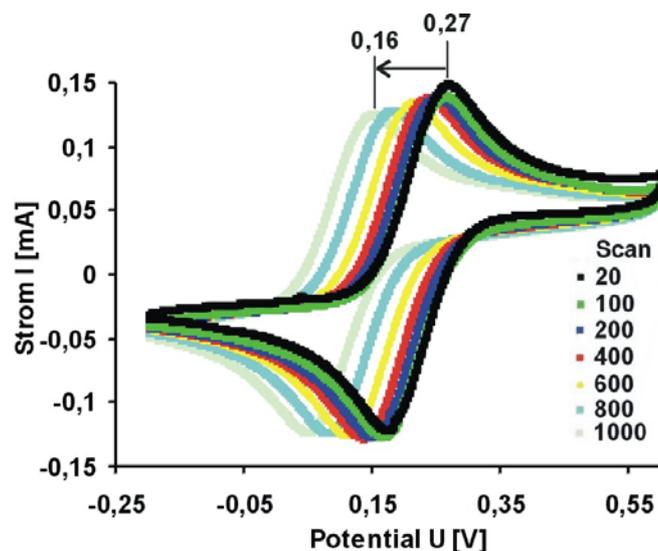


Abbildung 62 Cyclovoltammogramme mehrfach hintereinander durchgeführter Potentialdurchläufe in Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösungen (5 mM in 1 M KCl) aufgenommen mit einem CV-Sensor mit integrierter Referenzelektrode zeigten eine negative Drift des Sensorsignals bezüglich der Potentiallage.

Als mögliche Ursache wurde eine Korrosion der als Haftvermittler für die Goldschicht eingesetzten Chromschicht vermutet. Diese könnte die Drift durch Bildung eines Lokalelementes mit der Gold- und/oder der Silberschicht und Korrosion an den durch den Ätzprozeß exponierten Stellen am Rand der Strukturen sowie an durch das Ätzen bedingten Defektstellen verursacht haben. Um dieses zu vermeiden, wurde die Referenzelektrodenherstellung dahingehend modifiziert, daß nach dem Ätzen der Grundmuster zunächst eine Goldschicht auf der Fläche abgeschieden wurde, auf der später die Silberschicht aufelektrolysiert wurde. Somit wurde ausgeschlossen, daß die Chromschicht mit der Silberschicht und der Elektrolytlösung in Kontakt kommen konnte. Außerdem wurde der Bereich, der als Referenzelektrode dienen sollte bis kurz vor die Kontaktierungsfläche elektrolysiert, so daß keine Goldfläche des Referenzelektrodenbereiches während des Eintauchens mit der Analytlösung in Kontakt kommen konnte (Abbildung 63).

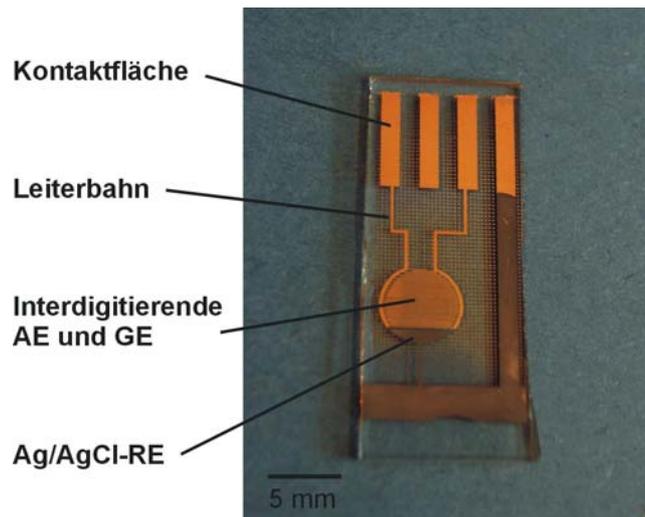


Abbildung 63 CV-Sensor-Chip mit Ag/AgCl-Referenzelektrode nach modifizierter Herstellungsart.

Erneute mehrfach hintereinander durchgeführte Durchläufe zeigten über 1000 Scans eine konstante Potentiallage des Redoxpotentials und eine hohe Reproduzierbarkeit der cyclovoltammetrischen Messung an diesem Modellsystem (Abbildung 64).

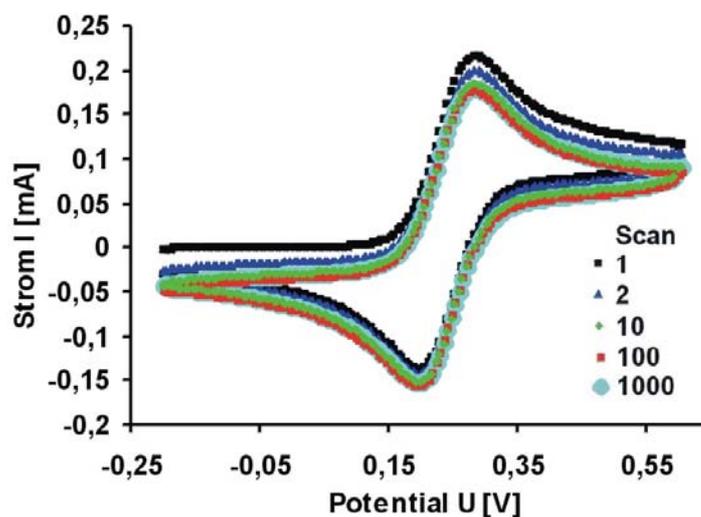


Abbildung 64 Cyclovoltammogramme mehrfach hintereinander durchgeführter Potentialdurchläufe in Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösungen (5 mM in 1 M KCl) aufgenommen mit einem CV-Sensor mit integrierter Referenzelektrode nach modifizierter Referenzelektrodenherstellung.

Da die CV-Sensoren in größerer Stückzahl durch μ CP hergestellt werden sollten, war die Reproduzierbarkeit der CV-Messungen verschiedener Sensoren und somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Sensoren von großem Interesse. In Abbildung 65 sind drei repräsentativ ausgewählte Cyclovoltammogramme des bereits oben verwendeten Ferro-/Ferricyanid-Systems zu sehen, welche praktisch ununterscheidbar sind und somit

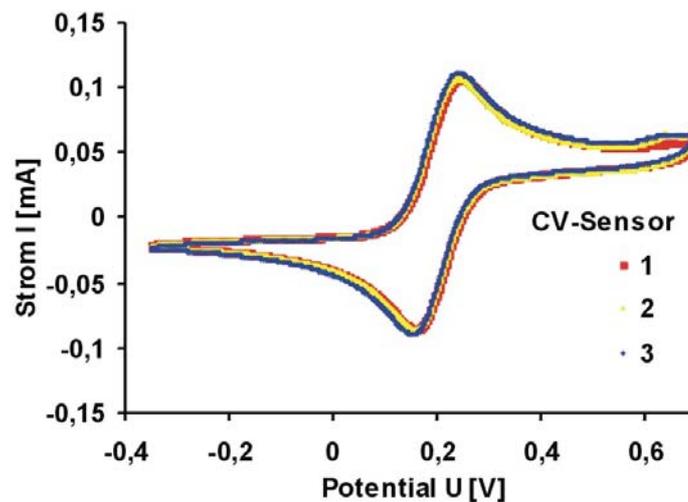


Abbildung 65 Cyclovoltammogramme von Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösungen (5 mM in 1 M KCl) dreier verschiedener CV-Sensoren (jeweils 10. Scan).

Um den Einfluß der Vorschubgeschwindigkeit auf die Cyclovoltammogramme zu ermitteln, wurde die Vorschubgeschwindigkeit zwischen 0,005 V/s und 8 V/s variiert (Abbildung 66). Grundsätzlich stieg die Signalintensität mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit an. Vorschubgeschwindigkeiten von 0,005 V/s bis 0,1 V/s erwiesen sich als zu gering, da die Stromdichte, also auch die Signalintensität sehr gering waren. Als günstige Vorschubgeschwindigkeit wurde für alle CV-Experimente 1 V/s gewählt. Daß die Potentiallagen von Oxidations- und Reduktionspeak konstant blieben und somit die Differenz von Oxidations- und Reduktionspotential ebenfalls konstant blieb, bestätigte einen ungehemmten Ladungsdurchtritt im hier verwendeten Ferro-/Ferricyanid-System.

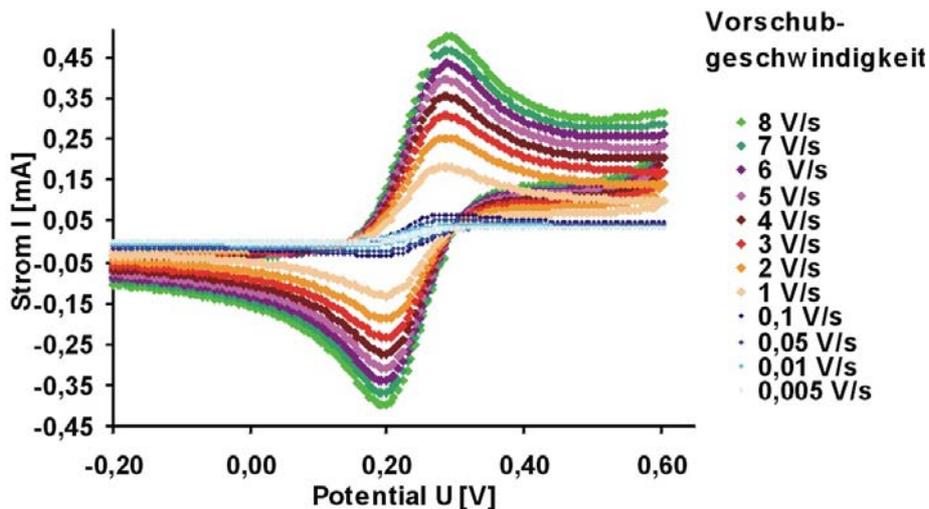


Abbildung 66 Cyclovoltammogramme von Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösungen (5 mM in 1 M KCl) aufgenommen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (jeweils 10. Scan).

Wenngleich die CV normalerweise nicht als quantitative Methode verwendet wird, wurde die Nachweisgrenze für das Ferro-/Ferricyanid-System durch Untersuchung einer Verdünnungsreihe von 0 M bis 0,45 mM Kaliumhexacyanoferrat(II) ermittelt (Abbildung 67). Bei einer Konzentration von 0,11 mM waren die Redoxpeaks noch ausreichend erkennbar, um eine Bestimmung des Redoxpotential vornehmen zu können. Die so ermittelte Nachweisgrenze entsprach etwa der des anfangs verwendeten kommerziellen makroskopischen Elektrodensystems.

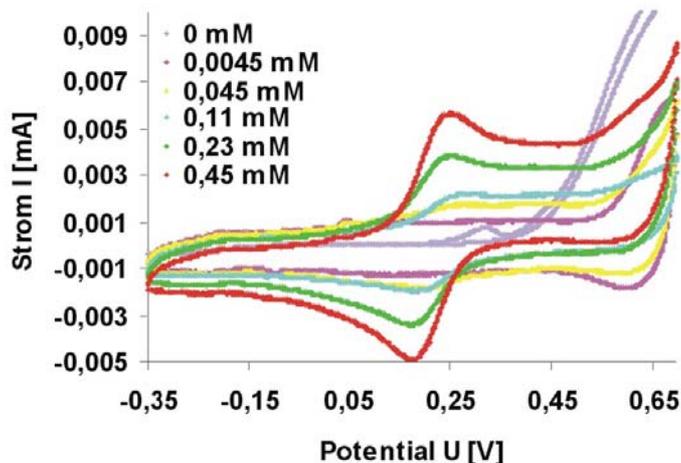


Abbildung 67 Cyclovoltammogramme einer Verdünnungsreihe von wässriger Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung in 1 M KCl (jeweils 10. Scan).

4.7 Platinierung von Mikroelektroden für die Anwendung in der CV

Alternativ zu Goldelektroden finden in der elektrochemischen Analytik Platinelektroden verbreitete Verwendung. Durch Aufbringen eines sogenannten Platinschwamms können Elektroden platinieren werden, wodurch sie eine um ein Vielfaches vergrößerte Oberfläche erhalten. Neben der Oberflächenvergrößerung, welche für verschiedene Anwendungen vorteilhaft ist, da sie der unerwünschten Polarisierung der Elektroden entgegenwirkt, würden sich gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.5 ein verändertes Deckschichtdiagramm und somit veränderte Cyclovoltammogramme ergeben. Die elektrolytische Abscheidung von Platin erfolgte aus einer Bleiacetat-haltigen Hexachloroplatinsäurelösung in einem Zwei-Elektroden-System auf einer der Interdigitalelektroden, die als Kathode angeschlossen war (Abbildung 68). Eine Platinelektrode diente als Anode.

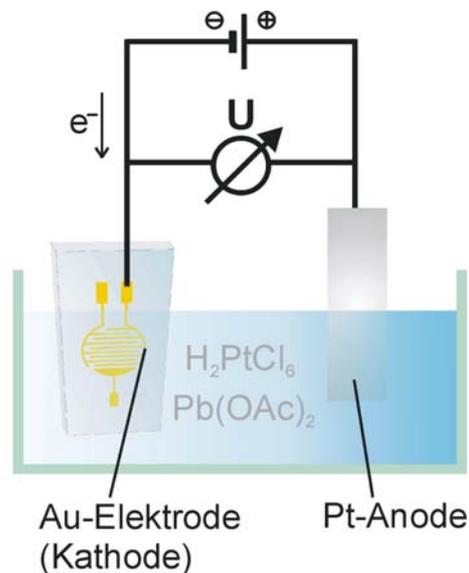


Abbildung 68 Zwei-Elektroden-Anordnung zur elektrochemischen Abscheidung von Platin.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten einen rauhen, grausilbernen Überzug (Abbildung 69b) auf den Elektrodenkämmen, welcher wie gewünscht aus einer Platinabscheidung mit sehr hoher Oberfläche gebildet wurde, wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegen konnten (Abbildung 70).

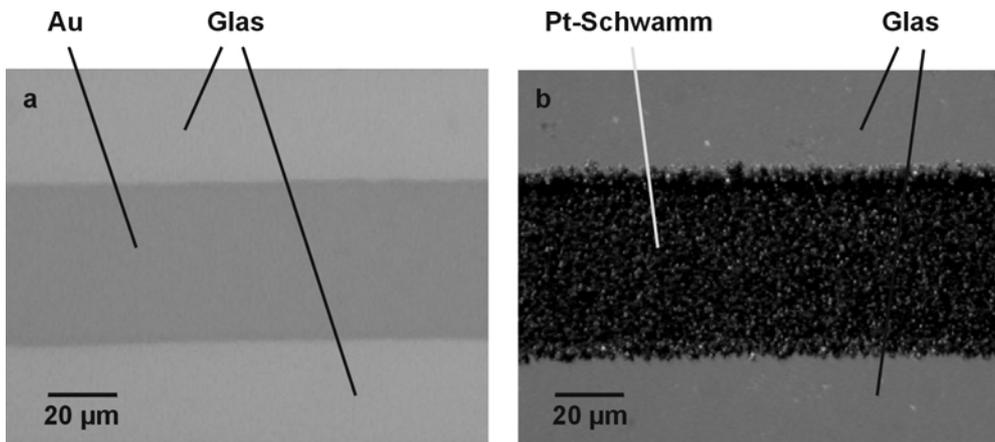


Abbildung 69 Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Au-Elektrodenkamms vor (a) und nach (b) der Platinierung.

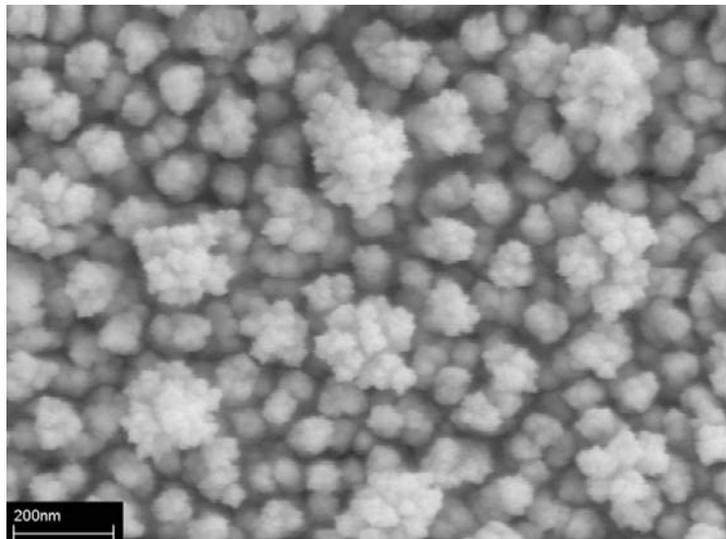


Abbildung 70 REM-Aufnahme von Platinschwamm auf einem Elektrodenkamm einer Interdigitalelektrode.

Um zu ermitteln, ob aus der Platinierung verbesserte Elektrodeneigenschaften hervorgehen würden, wurde die Platin-Interdigitalelektrode einmal als Arbeits- und einmal als Gegenelektrode (jeweils mit entsprechender Gold-Gegen- bzw. Arbeitselektrode) zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen in dem oben verwendeten Ferro-/Ferricyanid-System eingesetzt. Der Vergleich mit dem Cyclovoltammogramm, welches mit zwei Gold-Interdigitalelektroden aufgenommen wurde, zeigte, daß in allen drei Fällen der Oxidations- sowie der Reduktionspeak bei identischer Potentiallage und das entsprechende Redoxpotential bei ca. 0,2 V lag (vs. Ag/AgCl-RE in 1 M KCl) und somit in Übereinstimmung mit den bisher bestimmten Redoxpotentialen stand (Abbildung 71). Wie

erwartet zeigte sich ein verändertes Cyclovoltammogramm für den Fall der platinieren Elektrode als Arbeitselektrode, da sich dieses aus der Überlagerung des charakteristischen Deckschichtdiagramms von Platin und des Signals aus der Redoxreaktion des Ferro-/Ferricyanid-Systems ergibt. Bis auf eine etwas verringerte Signalintensität (trotz einer Vergrößerung der Gegenelektrodenoberfläche durch die Platinierung) sind die Cyclovoltammogramme bei der Verwendung einer Gold-Arbeitselektrode praktisch unbeeinflusst durch die Wahl der Gegenelektrode, da die Form im wesentlichen durch das Deckschichtdiagramm des Goldes bestimmt wird.

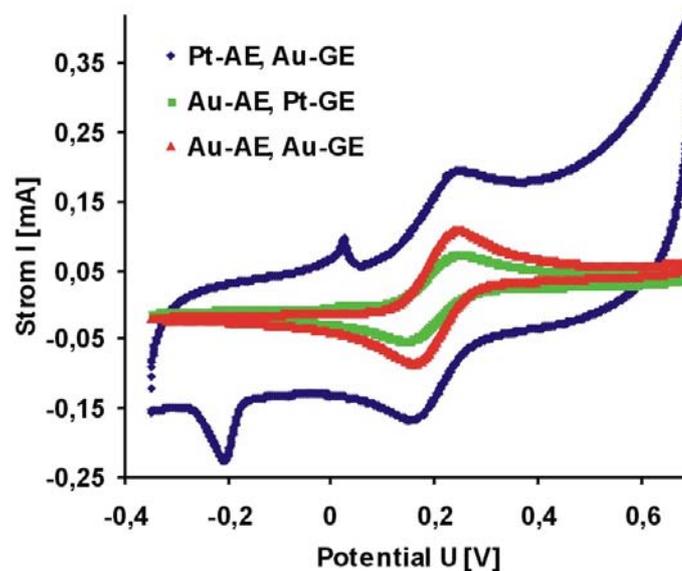


Abbildung 71 Cyclovoltammogramme von Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösungen (5 mM in 1 M KCl) mit platinierter Arbeits- bzw. Gegenelektrode im Vergleich mit Goldelektroden (jeweils 10. Scan).

Es konnte gezeigt werden, daß sich durch μ CP hergestellte Goldelektroden platinieren lassen und sie das charakteristische Verhalten von Platinelektroden bei CV-Experimenten aufweisen. Da bei Verwendung von Gold-Arbeitselektroden in einem weiten Potentialbereich Untersuchungen ohne störende Deckschichtströme durch den Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten durchgeführt werden können und eine Vergrößerung der Gegenelektrodenoberfläche durch Platinierung keine Vorteile bezüglich der Höhe der beobachteten Ströme bzw. der Signalintensität brachte, wurden im weiteren die unbehandelten Gold-Arbeits- und Gegenelektroden verwendet.

4.8 Herstellung eines CV-Sensor-Arrays

Nachdem die Verwendbarkeit der Einzelsensoren für die CV in Drei-Elektroden-Anordnung gezeigt werden konnte, wurde für weitere CV-Experimente ein CV-Sensor-Array, bestehend aus insgesamt 16 CV-Sensoren entsprechend der oben beschriebenen Methode hergestellt. Die Herstellungszeit pro Sensor konnte Dank der höheren Integrationsdichte (16 anstatt sechs Sensoren pro Substrat und Verringerung des Rasters für die Kontaktflächen von 2,54 mm auf 1,27 mm) etwa halbiert werden. Außerdem konnten nun CV-Untersuchungen an bis zu 16 Proben quasi-simultan durchgeführt werden. (De facto wurden sie in schneller Folge durchgeführt. Bei entsprechender elektronischer Ausstattung des Potentiostaten für einen Multiplexerbetrieb ist dies simultan möglich.⁹⁴) Im Unterschied zu den Einzelsensoren wiesen die Referenzelektroden für je vier Einheiten aus interdigitierenden Elektroden einen gemeinsamen Anschluß auf (Abbildung 72).

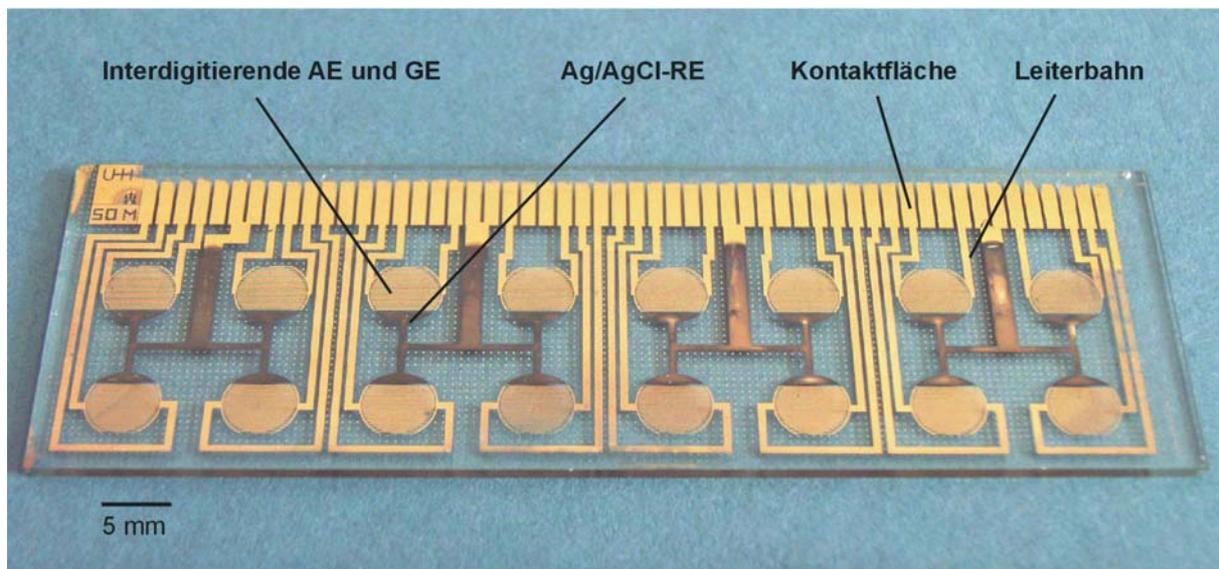


Abbildung 72 CV-Sensor-Array aus 16 Drei-Elektroden-Anordnungen, bestehend aus interdigitierenden Arbeits- und Gegenelektroden sowie Ag/AgCl-Referenzelektroden.

Um die zu untersuchende Elektrolytlösung aufnehmen zu können, wurden aus PDMS zylindrische Kammern von 5,4 mm Durchmesser und einem Volumen von 180 μL durch Spritzguß in einer Polypropylenform hergestellt. Insgesamt wurden 16 Kammern (2 \times 8) im Raster von 9 mm, angepaßt an das Array der 16 CV-Sensoren, aus einem Guß erhalten (Abbildung 73). Das PDMS wurde wie bei der Herstellung der Stempel in Abschnitt 4.1.4 verwendet, wobei die Form nicht vorher mit dem beschriebenen Silan beschichtet wurde, da die Adhäsion von PDMS an Polypropylen *per se* gering ist.

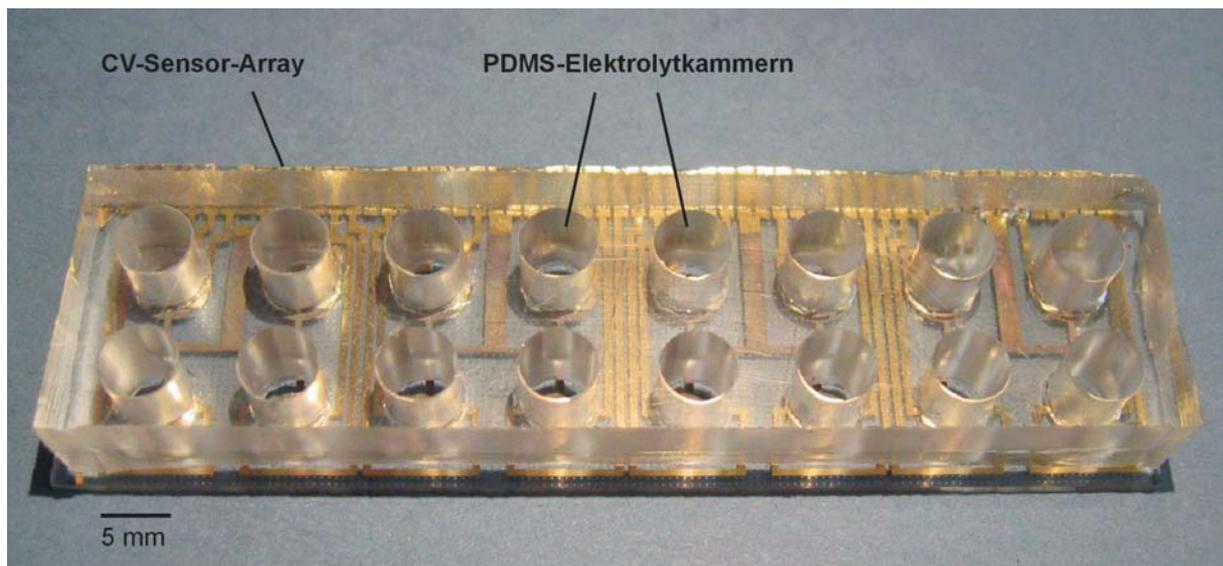


Abbildung 73 CV-Sensor-Array mit aufgesetzten PDMS-Kammern für die Aufnahme der Analytlösungen.

Um ein Auslaufen der Analytlösungen und ein Verrutschen der PDMS-Kammern auf dem Sensor-Array zu verhindern, wurde ein Aluminium-Fixierahmen, der die beiden Komponenten durch mäßiges Anziehen von Verschraubungen aneinander drückte, konstruiert (Abbildung 74). Die Analytlösungen konnten durch Bohrungen im Fixierahmen von oben in die PDMS-Kammern gegeben werden.

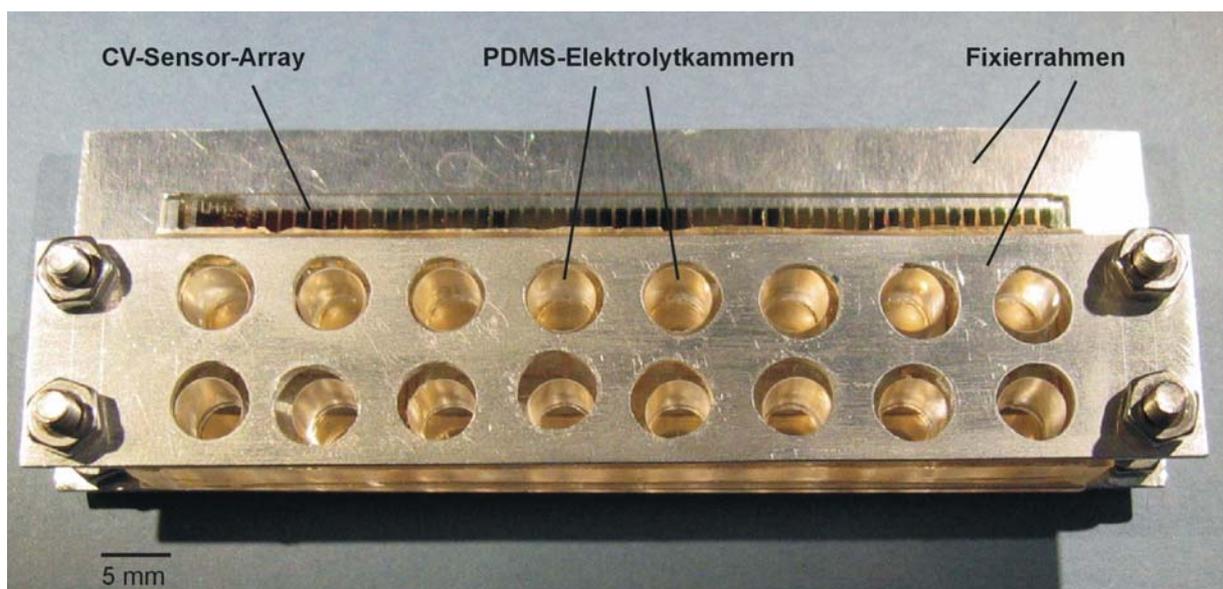


Abbildung 74 CV-Sensor-Array mit aufgesetzten PDMS-Kammern und Fixierahmen aus Aluminium.

Die CV-Sensor-Arrays wurden durch einen kommerziell erhältlichen Kantensteckverbinder kontaktiert. Dieser wurde längsseitig aufgesägt und nur eine Hälfte an eine Stativklemme fixiert. Mit dieser Vorrichtung wurden die verschiedenen Elektroden an das Meßgerät angeschlossen.

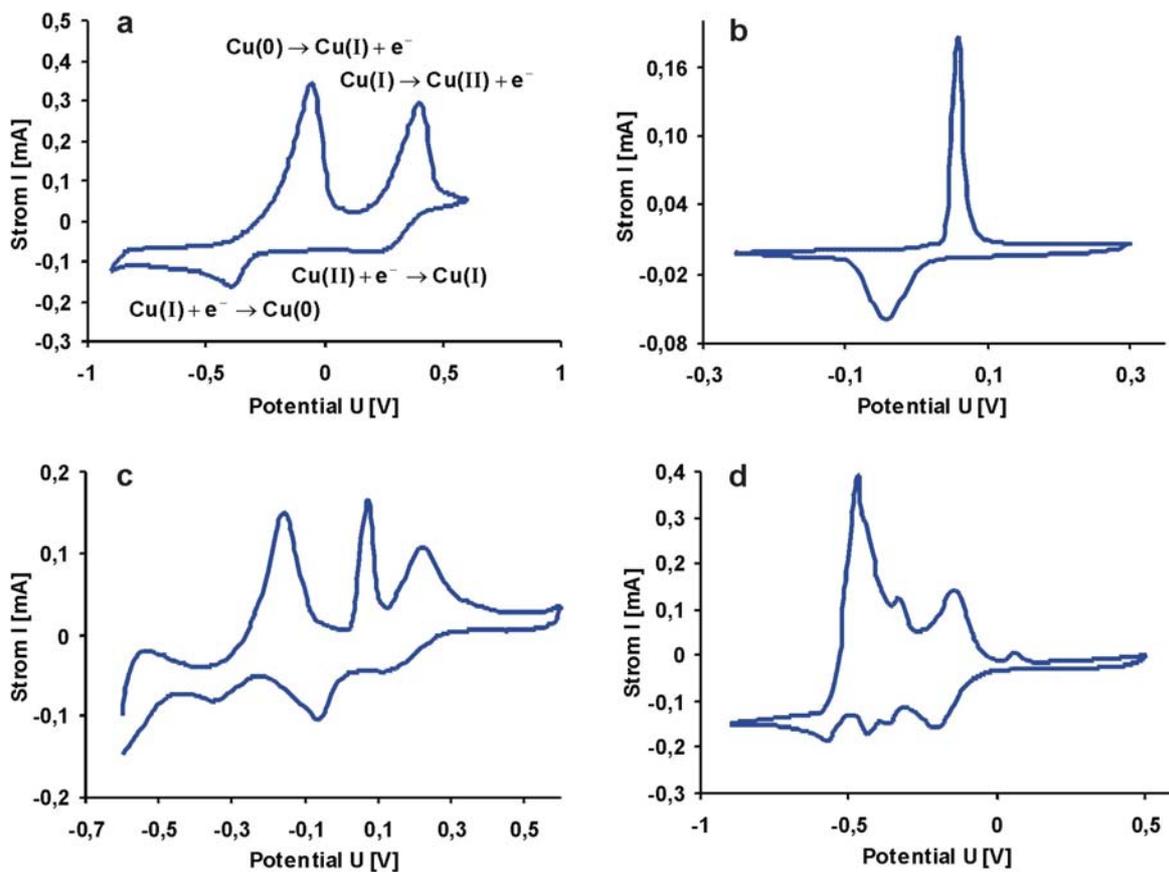


Abbildung 75 Cyclovoltammogramme einer 5 mM Kupfernitratlösung in 1 M KCl (a), einer 5 mM Cadmiumchloridlösung in 1 M KCl (b), einer gemischten Lösung aus 5 mM Kupferchlorid und 5 mM Cadmiumchlorid (c) und einer 2,5 mM Bleinitratlösung in 1 M KCl und 0,1 M Acetatpuffer (d).

Mit Hilfe dieses CV-Sensor-Arrays war es möglich, in kurzer Zeit bei geringem Analytlösungsvolumen CV-Experimente durchzuführen. Exemplarisch sind in Abbildung 75 Cyclovoltammogramme verschiedener Metallsalzlösungen, die mit einem CV-Sensor-Array aufgenommen wurden dargestellt. In Abbildung 75a ist ein Cyclovoltammogramm einer 5 mM Kupfernitratlösung in 1 M KCl gezeigt. Die Peaks können wie folgt zugeordnet werden:⁹⁵ Bei -0,15 V findet die Oxidation von Cu(0) zu Cu(I) und bei 0,23 V die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) statt. Bei 0,13 V findet zunächst die Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) und

bei -0,36 V schließlich die Reduktion zu Cu(0) statt. Abbildung 75b zeigt ein Cyclovoltammogramm einer 5 mM Cadmiumchloridlösung in 1 M KCl mit einem Oxidationspeak bei 0,058 V und einem Reduktionspeak bei -0,048 V. Auch in einer gemischten Lösung aus Kupferchlorid (5 mM) und Cadmiumchlorid (5 mM) können die Peaks entsprechend zugeordnet werden (Abbildung 75c). Die Interpretation eines Cyclovoltammogramms einer 2,5 mM Bleinitratlösung in 1 mM KCl und 0,1 M Acetatpuffer war nicht eindeutig möglich (Abbildung 75d). Ein intensiver Oxidationspeak trat bei -0,471 V und ein wesentlich schwächerer Reduktionspeak bei -0,567 V auf. Zwei weitere Oxidations- und Reduktionspeaks zu höheren Potentialen wurden Hydroxokomplexen des Bleis in der Lösung zugeordnet.⁹⁶

4.9 Verwendung des Adsorptionssensors zur Detektion der Adsorption von Thiolen auf Goldoberflächen

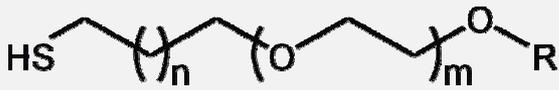
Die Adsorptionssensoren, deren Herstellung in Abschnitt 4.1 beschrieben wurde, wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. Henkel KGaA zur Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Oligoethylenglycol-terminierter Thiole in bezug auf die Adsorptionsgeschwindigkeit verwendet. Des Weiteren sollten sie eingesetzt werden, um einen Beitrag zur Ermittlung der Kinetik der Adsorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen zu leisten.

4.9.1 Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Oligoethylenglycol-terminierter Thiole in Abhängigkeit von ihrer Struktur

In medizinischen und biotechnologischen Anwendungen werden biorepulsive Oberflächen eingesetzt, um die Adsorption von Proteinen und/oder Zellen zu verhindern. Auch SAMs aus Oligoethylenglycol-terminierten Thiolen sind dazu in der Lage.⁹⁷⁻⁹⁹ Von J. Müller wurde im Rahmen seiner Diplomarbeit eine Substanzbibliothek von aliphatischen Oligoethylenglycol-terminierten Thiolen synthetisiert, um deren biorepulsive Wirkung in Abhängigkeit des molekularen Aufbaus zu ermitteln.¹⁰⁰ Die Thiole wiesen verschiedene Kettenlängen der Alkylketten, die die Brücken bildeten, und der Oligoethylenglycol-Einheiten, die hier die funktionalisierte Kopfgruppe darstellte, auf. Die funktionalisierte Kopfgruppe bestehend aus der Oligoethylenglycol-Einheit und dem Rest R entspricht der Kopfgruppe X in Abbildung 4. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde die Schichtbildungskinetik dieser Thiole in Abhängigkeit des molekularen Aufbaus mit Hilfe der Adsorptionssensoren untersucht. Es handelte sich um Alkanthiole mit einer Kettenlänge der Brücke von sechs bzw. elf Methylengruppen, welche wiederum je drei, sechs und ca. zwölf Ethylenglycoleinheiten

aufwiesen (Tabelle 7). Zusätzlich wurde eine Hydroxy-terminierte Verbindung (R = H) untersucht.

Tabelle 7 Oligoethylenglycol-terminierte Thiole mit unterschiedlich langen Brücken und Oligoethylenglycol-Einheiten.

							
n	4	4	4	9	9	9	9
m	3	6	12	3	6	12	3
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H

Die zur Untersuchung der Thiole (0,1 mM in Ethanol) durchgeführten Widerstandsmessungen an den Adsorptionssensoren wurden alle mit einem Multimeter, das mit zwei Multiplexer-Einschüben mit insgesamt 80 Anschlüssen ausgestattet war, durchgeführt. Somit konnten über dieses Meßgerät mehrere Widerstandsmessungen parallel durchgeführt und die Meßdaten in einen PC übertragen werden. Analog der Herstellung von PDMS-Kammern für den CV-Sensor wurden zu Herstellung der Flußzellen für den Adsorptionssensor PDMS-Abgüsse von Edelstahlformen gefertigt, indem die PDMS-Mischung in eine Polystyrol-Petrischale, in der sich eine Edelstahl-Gußform befand, gegeben wurde (Abbildung 76). Das PDMS wurde in analoger Weise wie schon zur Herstellung der Analyt-Kammern für die CV-Sensoren verwendet.

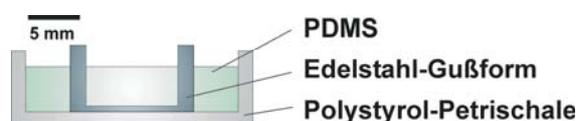


Abbildung 76 Schematische Darstellung des Abgießens einer PDMS-Flußzelle von einer Edelstahlform.

Um Kontaminationen aus den PDMS-Flußzellen, z.B. durch nicht vernetzte PDMS-Oligomere, auszuschließen, wurden die Flußzellen über Nacht durch Soxleth-Extraktion mit Ethanol gereinigt. Teflonschläuche dienten zum Ein- und Ausleiten der Thiollösung (Abbildung 77a). Die Widerstandssensoren wurden durch kommerziell erhältliche Kantensteckverbinder kontaktiert. Die zu untersuchende Lösung wurde in einer Einwegspritze aufgezogen, um sie in die Flußzelle injizieren zu können (Abbildung 74b). Allgemein bekannt

ist, daß der Widerstand von Metallen temperaturabhängig ist und somit die Gewährleistung einer konstanten Temperatur des Adsorptionssensors und der Flußzelle, des Steckers und schließlich der Thiollösung unabdingbar war. In einem Temperiermantel aus Glas wurden Thiollösung, Sensor, die mit reinem Ethanol gefüllte Flußzelle und Stecker so lange temperiert, bis der Widerstand konstant war. Erst dann wurde die Thiollösung injiziert.

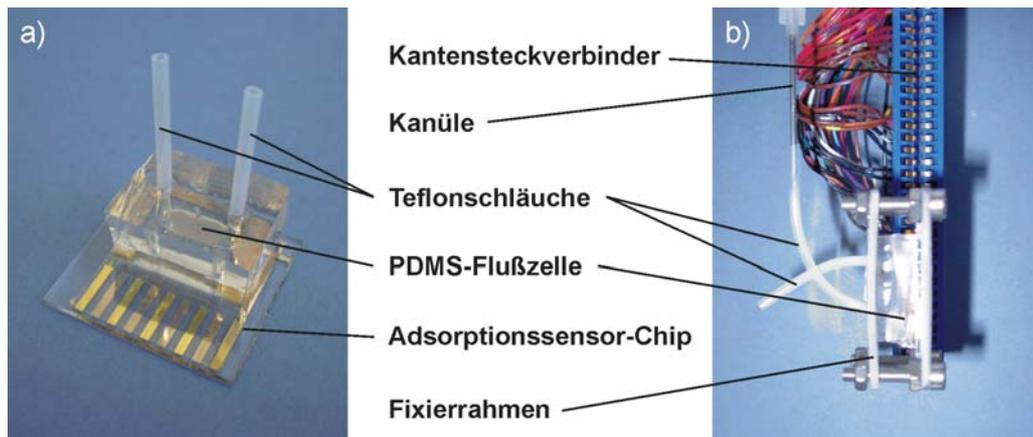


Abbildung 77 Adsorptionssensor-Chip mit aufgesetzter Flußzelle (a) und Meßaufbau für Widerstandsmessungen (b).

Es konnte zwar ein ansteigender Widerstand infolge der Injektion der Thiollösung beobachtet werden, die Verwendung der Flußzellen allerdings erwies sich aufgrund der geringen Analytvolumina als nicht brauchbar, da es insbesondere bei niedrigen Thiolkonzentrationen zu einer als nicht mehr konstant anzusehenden Konzentration und zu diffusionskontrollierter Adsorption kam. Eine Möglichkeit zur Umgehung dieses Problems wäre die Realisierung eines permanenten Durchflusses der Thiollösung durch die Flußzelle gewesen, wodurch sich allerdings wieder neue, auf die Adsorption der Thiole einflußnehmende Parameter, wie Geschwindigkeit und Turbulenz der Strömung ergeben hätten.¹⁰¹ Erschwerend kam hinzu, daß eine zuverlässige Temperierung des Aufbaus nicht möglich war. Die Entscheidung fiel auf die Verwendung von Bechergläsern, die mindestens 50 ml Lösung aufnehmen und in denen mit Hilfe von Magnetrührstäben schnell gerührt werden konnte (Abbildung 78). Zudem bot der Einsatz der Bechergläser eine bessere Möglichkeit der Temperierung aller Komponenten, da die Lösung direkt über die Glaswände im Wärmeaustausch mit der Temperierflüssigkeit stand und nicht wie im Falle der Verwendung von Flußzellen und Spritzen zur Aufnahme der Lösung mehrere getrennte Komponenten in einem luftgefüllten Raum temperiert werden mußten. Als Kontaktflüssigkeit zur Gewährleistung eines guten

Wärmeübergangs wurde Ethanol gewählt, wodurch sich gleichzeitig eine gesättigte Ethanoldampfphase über der Thiollösung bildete. Dadurch wurde ein Verdampfen des Ethanols als Lösungsmittel für die Thiole verhindert. Dies war weniger zur Konstanthaltung der Thiolkonzentration, als vielmehr zur Vermeidung der Temperaturveränderung durch die Verdampfungswärme notwendig. Um Widerstandsmessungen während der Adsorption von Thiolen durchzuführen, wurde der Stecker mit dem Sensor-Chip, gehalten durch eine Stativklemme, so in die Lösung eingetaucht, daß sich die sensorisch aktiven Bereiche vollständig in der Lösung befanden.

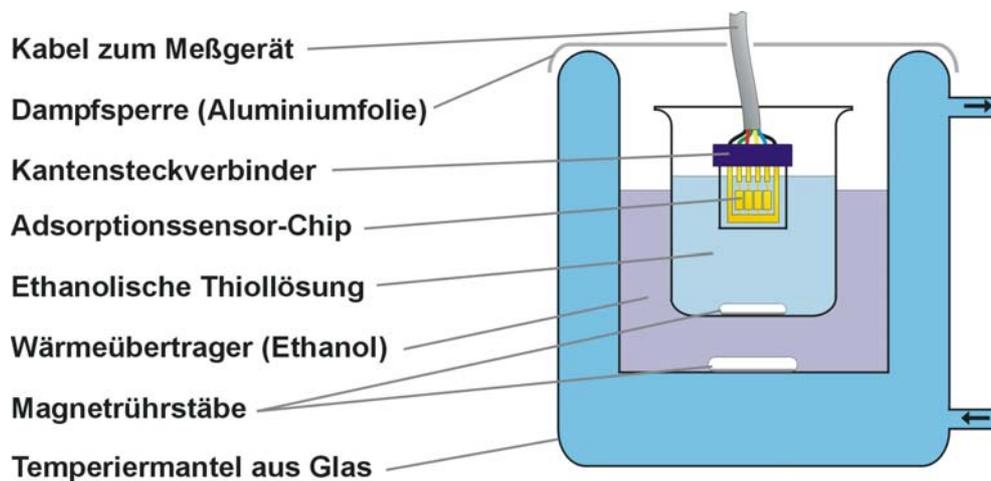


Abbildung 78 Schematische Darstellung eines Temperiermantel aus Glas mit Adsorptionssensor-Chip eingetaucht in eine ethanolische Thiollösung.

Vorweg wurde untersucht, ob es geeignetere Lösungsmittel gibt, aus denen die Adsorption der Thiole auf die Goldoberfläche erfolgen konnte. Das Lösungsmittel sollte die zu untersuchenden langkettigen aliphatischen Thiole gut lösen, selbst aber keinen Einfluß auf den sensorisch aktiven Bereich, z.B. durch Kontaminationen, haben. Zunächst wurde der Einfluß der Lösungsmittel Ethanol, Tetrahydrofuran und Chloroform auf das Sensorsignal untersucht, indem die Sensor-Chips nach einer Temperierungsphase in diese Lösungsmittel getaucht wurden. In allen Fällen war jedoch ein deutlicher Anstieg des Widerstands zu verzeichnen, was auf Adsorption von eventuell Schwefel-haltigen Verunreinigungen schließen ließ (Abbildung 79).

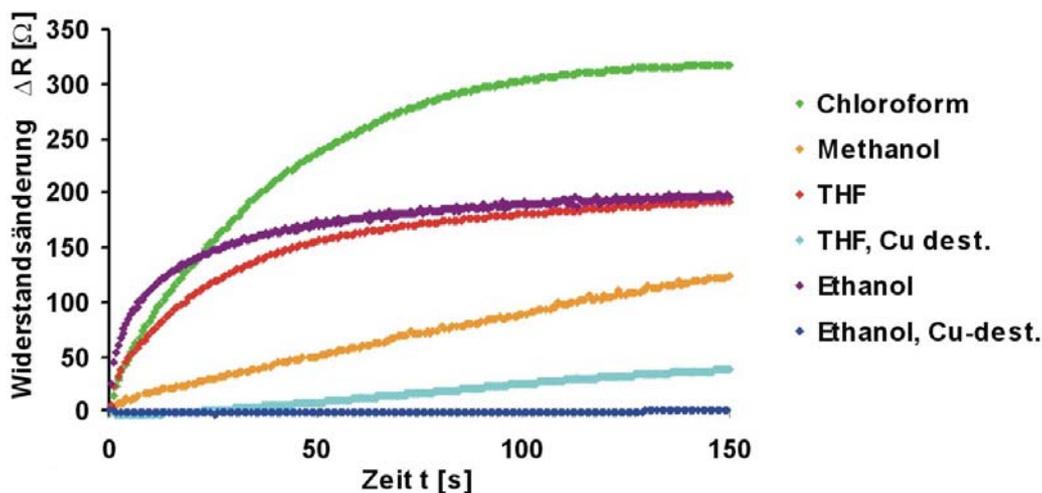


Abbildung 79 Widerstandsänderung je eines Adsorptionssensorfeldes nach Eintauchen in verschiedene Lösungsmittel.

Ethanol und Tetrahydrofuran wurden über Kupferpulver unter Rückfluß erhitzt und destilliert, da dieses in der Lage ist, viele Substanzen, die auf Metallen adsorbieren, zu binden.⁵⁶ Nach der Reinigung konnte einzig der Ethanol als gereinigt angesehen werden, da keine meßbare Veränderung des Widerstands nach Eintauchen des Sensors zu beobachten war (Abbildung 79). Da Ethanol ohnehin das gängigste Lösungsmittel zur Schichtbildung aliphatischer Thiolat-SAMs auf Metalloberflächen ist, wurde dieser in allen folgenden Experimenten als Lösungsmittel eingesetzt. Dieser Meßaufbau wurde nun zur Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Oligoethylenglycol-terminierter Thiole in bezug auf ihre Adsorptionsgeschwindigkeit auf Goldoberflächen eingesetzt. Die normierte Widerstandsänderung $\Delta R(t)/\Delta R_{350s}$ wurde erhalten, indem die zeitabhängige Widerstandsänderung $\Delta R(t)$ auf die Widerstandsänderung ΔR_{350s} nach 350 s normiert wurde. Eine qualitative Auswertung dieser Adsorptionsisothermen ergab, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß bei gleichbleibender Anzahl der Methylengruppen mit zunehmender Anzahl der Ethylenglycoleinheiten abnahm (für $n = 9$ Abbildung 80 und für $n = 4$ Abbildung 81). Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Bindung der Thiofunktion an das Goldsubstrat durch langsamere Diffusion des Moleküls und durch eine sterische Hinderung mit zunehmender Länge der Brücke und der Oligoethylenglycol-Kopfgruppe zunehmend behindert wird. Auffällig war, daß die Hydroxygruppen-terminierte Verbindung mit $R = H$ deutlich schneller adsorbierte, obwohl Kettenlänge bzw. Molekülmassen nur marginal geringer waren als die der entsprechenden Methylgruppen-terminierten Verbindung mit $R = CH_3$.

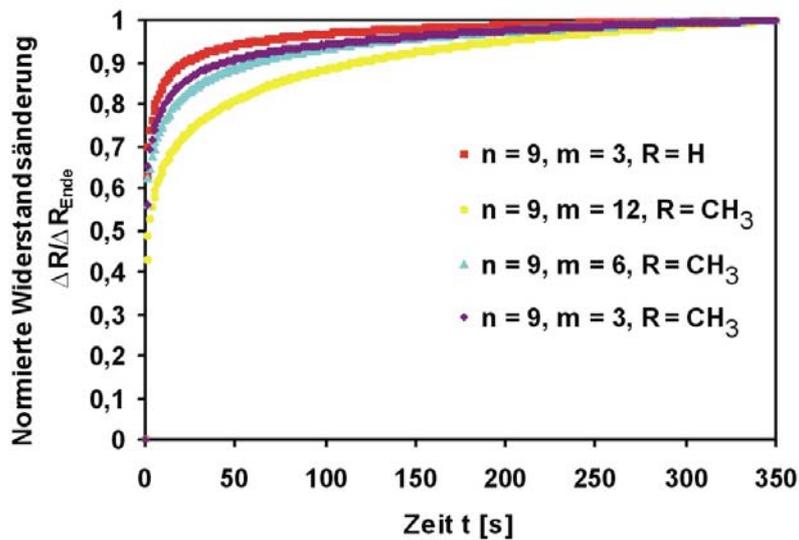


Abbildung 80 Normierte Adsorptionsisothermen Oligoethylenglycol-terminierter Thiole mit gleicher Kettenlänge der Brücke ($n = 9$) und variiertes Oligoethylenglycol-Einheit.

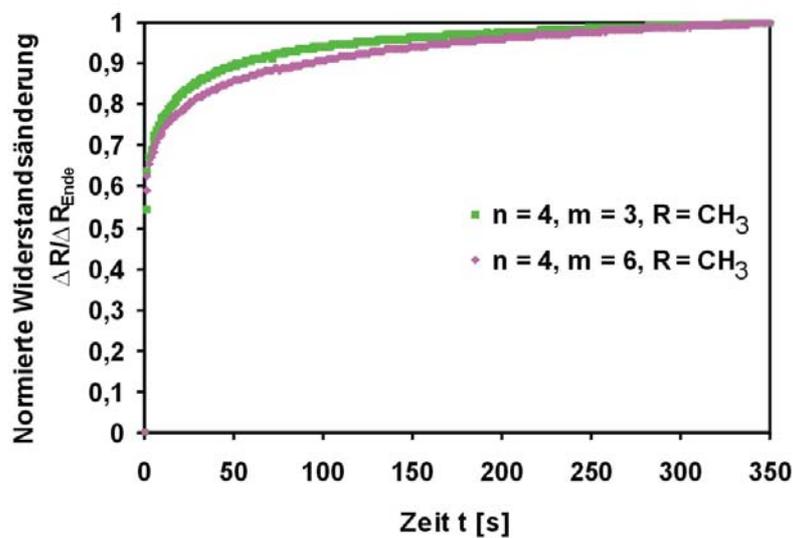


Abbildung 81 Normierte Adsorptionsisothermen Oligoethylenglycol-terminierter Thiole mit gleicher Kettenlänge der Brücke ($n = 4$) und variiertes Oligoethylenglycol-Einheit.

Bei gleichbleibender Anzahl der Ethylenglycoleinheiten (für $m = 3$ Abbildung 82 und für $m = 6$ Abbildung 83) hatte die Anzahl der Methylengruppen überraschenderweise kaum einen Einfluß auf die Adsorptionsgeschwindigkeit.

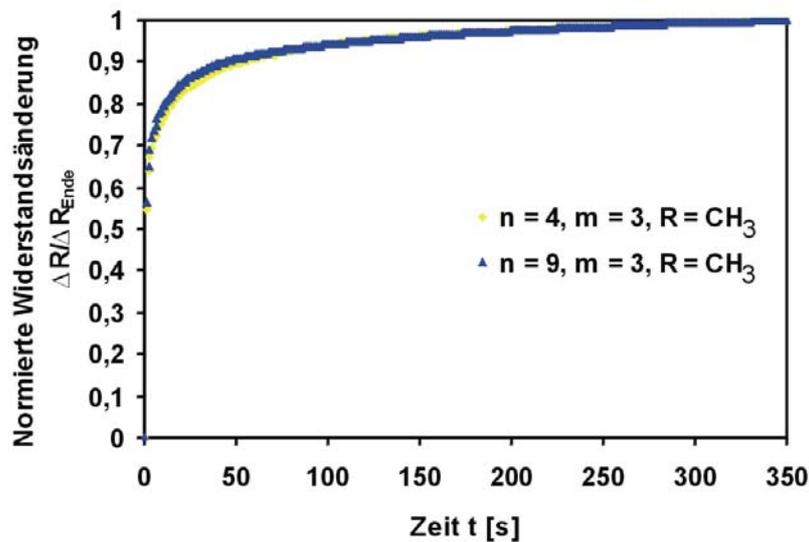


Abbildung 82 Adsorptionsisothermen Oligoethylglycol-terminierter Thiole mit gleicher Oligoethylglycol-Einheit ($m = 3$) und variierter Kettenlänge der Brücke.

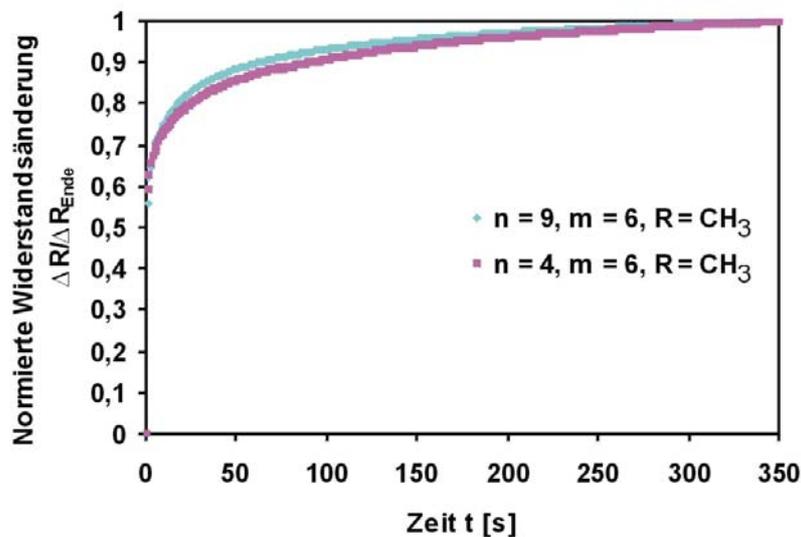


Abbildung 83 Adsorptionsisothermen Oligoethylglycol-terminierter Thiole mit gleicher Oligoethylglycol-Einheit ($m = 6$) und variierter Kettenlänge der Brücke.

Mit Hilfe der Adsorptionssensoren konnten durch qualitative Vergleiche von Widerstandsänderungen Rückschlüsse auf die Adsorptionsgeschwindigkeit verschiedener Oligoethylglycol-terminierter Alkanthiole gezogen werden. Um eine verlässliche quantitative Auswertung der Widerstandskurven vornehmen zu können, bedurfte es jedoch einiger grundlegender Optimierungen der Vorgehensweise. Es hatte sich gezeigt, daß am

Ende der Messungen nach 350 s die Widerstände noch nicht konstant waren, sondern weiter anstiegen. Also waren noch keine vollständigen Monoschichten gebildet worden. Normierungen dieser Widerstände waren nicht sinnvoll, da sie unbekannt und für die verschiedenen untersuchten Verbindungen sicher unterschiedlichen Bedeckungsgraden zuzuordnen waren. Eine Normierung mußte sinnvollerweise auf den für alle zu untersuchende Verbindungen gleichen Endwert bei vollständig gebildeter Monoschicht erfolgen, um verschiedene Messungen miteinander vergleichbar zu machen. Zusätzlich war es notwendig, den linearen Zusammenhang zwischen der Widerstandsänderung und dem Bedeckungsgrad nachzuweisen.

4.9.2 Charakterisierung des Adsorptionssensors zur quantitativen Auswertung von Widerstandsmessungen

Im folgenden wurde die Charakterisierung des Adsorptionssensors an ethanolischen HDT-Lösungen als Modellsystem für die Adsorption von Thiolen auf Goldoberflächen durchgeführt. Da sich der Aufbau aus gerührter Thiollösung in einem Becherglas in einem Glastemperiermantel als Prototyp bewährt hatte, wurde ein Temperiermantel zur parallelen Durchführung mehrerer Adsorptionsexperimente unter Berücksichtigung guter Temperierbarkeit und komfortabler Bedienbarkeit entwickelt. Bis zu sieben zu untersuchende Thiollösungen und Sensor-Einheiten wurden in Glaskolben temperiert, die sich wiederum in einem PMMA-Temperiermantel befanden (Abbildung 84). Durch Magnetrührstäbe konnten die kreisförmig über einem Magnetrührer angeordneten Lösungen gleichzeitig mit identischer Rührgeschwindigkeit gerührt werden. Für die Temperierung wurde ein Thermostat/Kryostat verwendet. Die Regelgenauigkeit des Thermostaten betrug $\pm 0,01^\circ\text{C}$, die Temperierflüssigkeitsmenge (Ethylenglycol/Wasser, 1:1) etwa 20 l. Aufgrund der hohen Regelgenauigkeit und der großen Wärmekapazität des Systems konnten Temperaturschwankungen als vernachlässigbar klein angesehen werden.

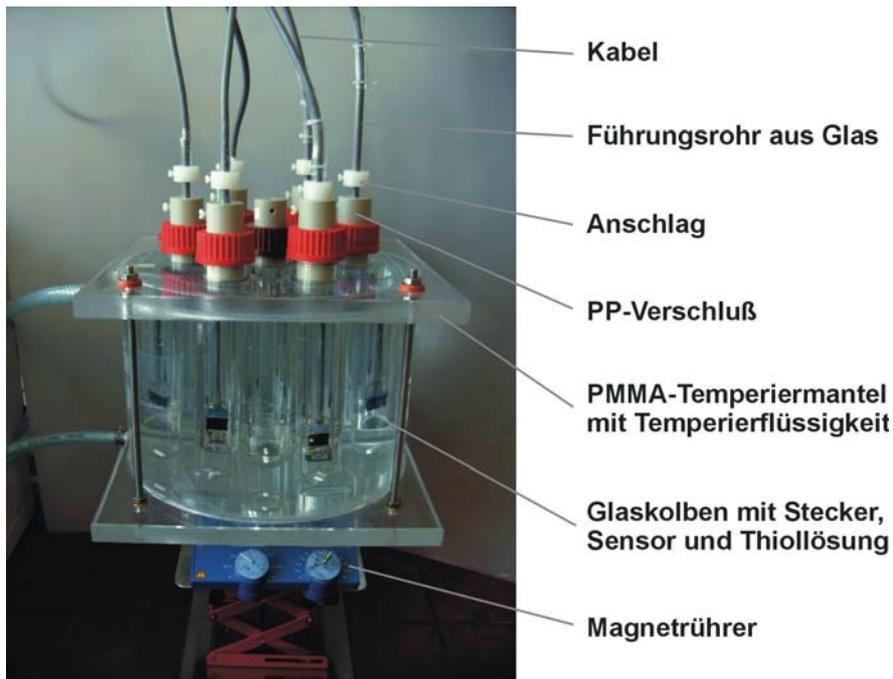


Abbildung 84 PMMA-Temperiermantel mit Widerstandssensoren in Glasröhren.

Die Widerstandssensoren wurden durch kommerziell erhältliche Kantensteckverbinder, kontaktiert und über ein Führungsrohr aus Glas, das durch einen speziell angefertigten Polypropylen-Verschluß geführt war, in die Glasröhren eingeführt. Um Kontaminationen aus dem Bereich der Lötstellen auszuschließen, wurden diese in Polyesterharz eingegossen. Polyesterharz zeichnet sich dadurch aus, daß es nur wenig Ethanol durch Quellen aufnimmt und dadurch auch die Gefahr der Kontamination durch die in Ethanol gelösten Thiole aus vorangegangenen Experimenten geringer ist. Außerdem beinhaltet es im Gegensatz zu handelsüblichen Epoxidharzen nicht selbst schon Schwefel-haltige Verbindungen. Durch Extraktion von ausgehärteten Polyesterharzproben und anschließenden Testmessungen mit den Adsorptionssensoren wurde nachgewiesen, daß aus dem Polyesterharz keine Kontaminationen hervorgingen. Die Temperierung des Sensor-Chips erfolgte, indem die untere Kante der Sensor-Chips gerade in die Lösung eintauchte, ohne daß diese bereits in Kontakt mit den sensorisch aktiven Bereichen kam (Abbildung 86a). Es wurde so lange temperiert, bis der Widerstand konstant war, in der Regel zwischen fünf und zehn Minuten. Um die Adsorption beginnen zu lassen, wurde der Stecker mit dem Sensor durch Lösen einer Halteschraube im PP-Verschluß bis zum Anschlag fallen gelassen, so daß die sensorisch aktiven Bereiche vollständig in die Lösung eingetaucht waren (Abbildung 86b).

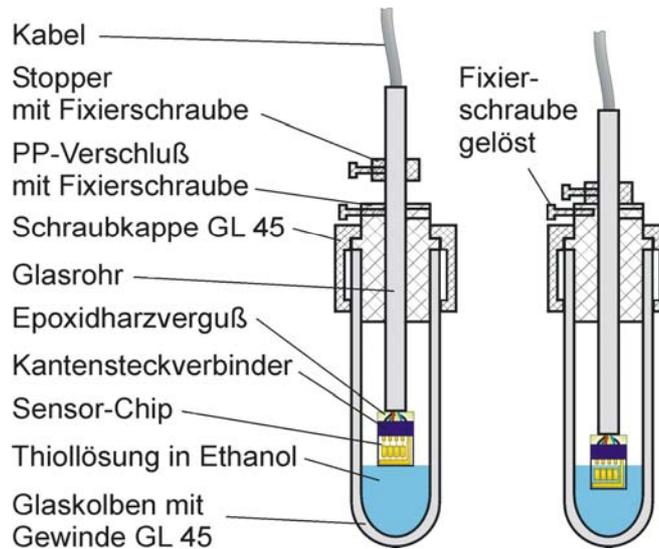


Abbildung 85 Schematische Darstellung des Aufbaus für Widerstandsmessungen an Adsorptionssensor-Chips.

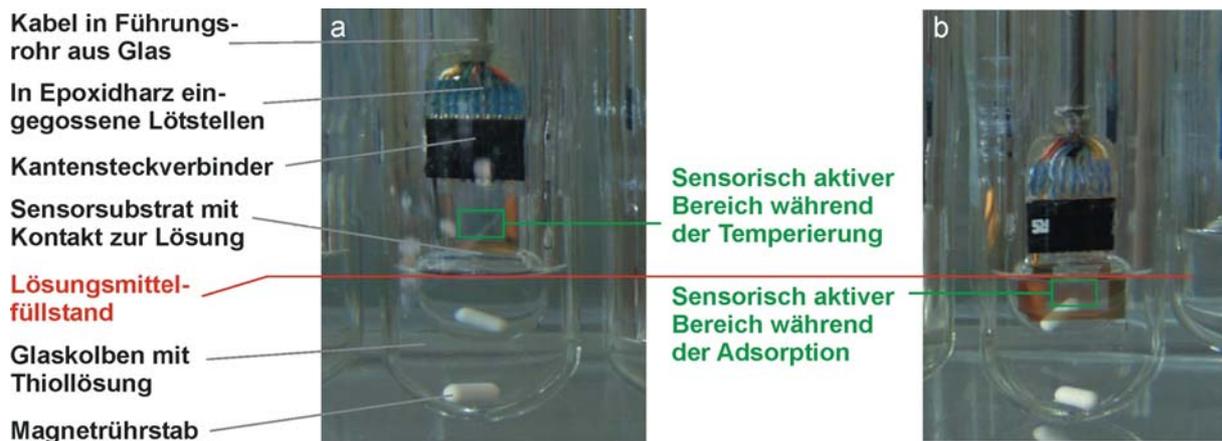


Abbildung 86 Position des Adsorptionssensors während der Temperierung (a) und während der Adsorption (b) im Glaskolben.

Erste Widerstandsmessungen zur Aufzeichnung des Sensorsignals nach Eintauchen in eine ethanolische HDT-Lösung zeigten eine deutliche Erhöhung des Widerstands um ca. 500 Ω innerhalb der ersten 200 s bei einer Schichtdicke der Sensorfelder von 30 nm (Abbildung 87). Die Kontrollmessung in reinem über Kupferpulver destilliertem Ethanol zeigte keine Widerstandserhöhung. Die geringfügige Erniedrigung des Widerstands um 17 Ω ist eventuell auf ein Herunterwaschen von schwach gebundenen Fremdadsorbaten aus der Laborluft oder durch eine noch nicht vollständige Temperierung zurückzuführen.

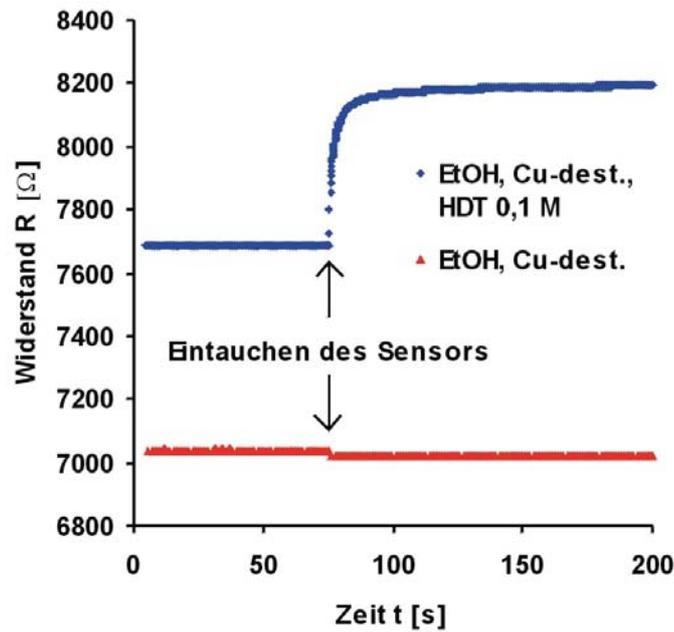


Abbildung 87 Widerstandsmessungen während des Eintauchens eines Sensorfeldes in Ethanol und in eine ethanolsche HDT-Lösung.

Die aufgenommenen Widerstandskurven zeichnen sowohl während der Temperierungsphase (Abbildung 88a) als auch bei fast vollständiger Bedeckung der Sensoroberfläche (Abbildung 88b) ein niedriges Signal/Rausch-Verhältnis aus. Ausgehend von einem Rauschen von $0,7 \text{ } \Omega$ und einer Sprunghöhe von etwa $500 \text{ } \Omega$ war es möglich, Widerstandsänderungen und (da diese wie nachfolgend gezeigt werden wird, direkt proportional zur Änderung des Bedeckungsgrades sind) somit Bedeckungsgradänderungen von $1,4 \cdot 10^{-3}$ Monolagen zu erfassen.

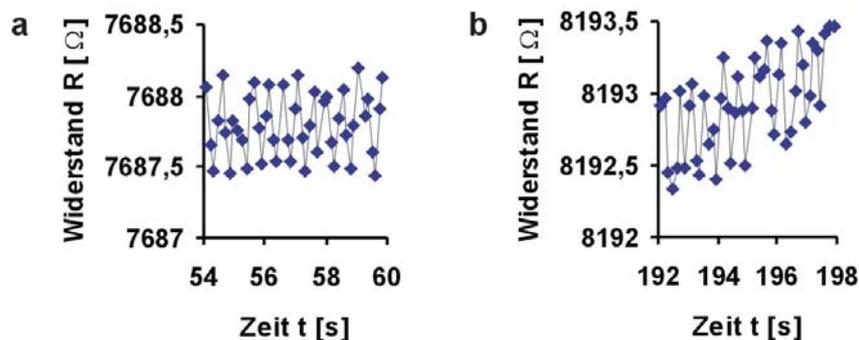


Abbildung 88 Ausschnitte aus der Widerstandskurve aus Abbildung 87 während der Temperierungsphase (a) und bei fast vollständiger Bedeckung der Sensoroberfläche (b).

Widerstandsmessungen an den vier in einem Aufbau integrierten Sensorfeldern lieferten reproduzierbare Sensorsignale (Abbildung 89) und zeigten dadurch, daß die Sensorfelder durch μ CP identisch bezüglich ihrer Fähigkeit, die Adsorption von Thiolen zu detektieren, gefertigt werden konnten.

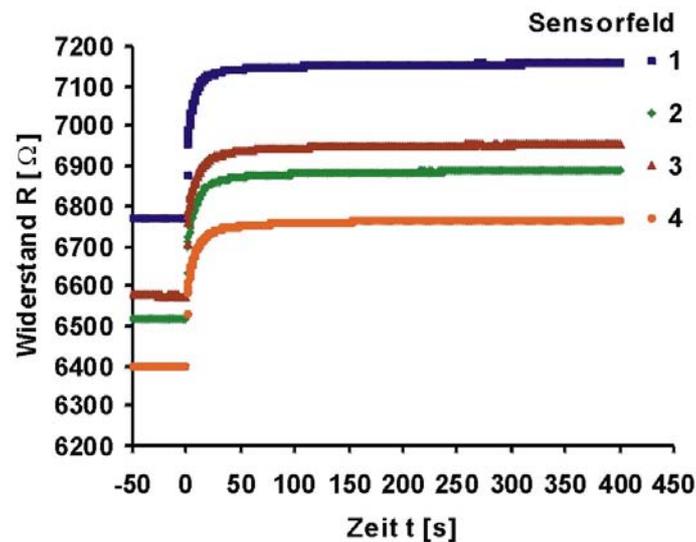


Abbildung 89 Widerstandsmessungen an vier integrierten Sensorfeldern.

Nach 400 s betrug die relative Änderung der vier Widerstände $5,75 (\pm 0,02) \%$ bei einer Schichtdicke der Sensorfelder von 30 nm (Tabelle 8). Die Abweichung der relativen Widerstandsänderung der Sensorfelder innerhalb eines Sensor-Chips war mit nur $\pm 0,02 \%$ vom Mittelwert der Widerstandsänderung von $5,75 \%$ sehr gering.

Tabelle 8 Widerstände an den vier Sensorfeldern eines Sensor-Chips.

Sensorfeld	Anfangswiderstand [Ω]	Endwiderstand [Ω]	Differenz der Widerstände ΔR [Ω]	Relative Widerstandsänderung [%]
1	6766	7156	390	5,77
2	6515	6888	373	5,72
3	6574	6953	379	5,77
4	6397	6765	368	5,75
			Mittelwert	5,75 ($\pm 0,02$)

Wiederholte Widerstandsmessungen an einem Sensorfeld zeigten reproduzierbare Meßkurven und bewiesen die Wiederverwendbarkeit der Sensoren nach Entfernen der Monoschichten im Wasserstoffplasma (Abbildung 90).

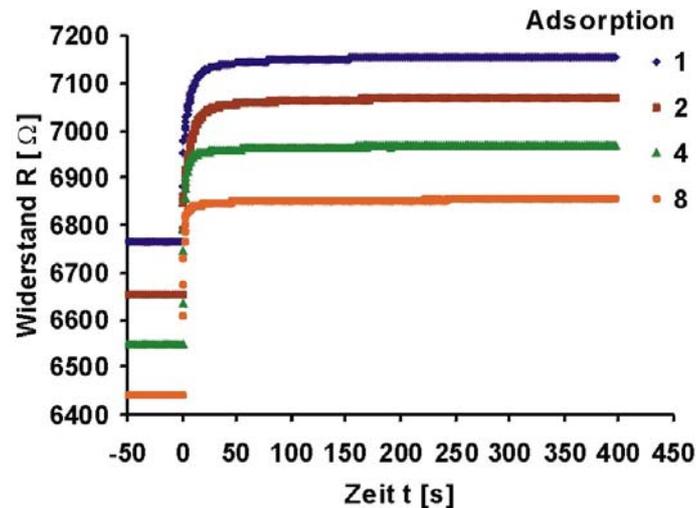


Abbildung 90 Wiederholte Widerstandsmessungen an einem Sensorfeld.

Die absoluten Anfangswiderstände sanken von 6766 Ω auf 6441 Ω vor der achten Messung (Abbildung 91a). Interessanterweise blieb die absolute Änderung der Widerstände ΔR (nach 400 s) durch die Thioladsorption nahezu konstant (Abbildung 91b), so daß die relative Änderung bezogen auf den Anfangswiderstand von 5,8 % auf 6,4 % anstieg (Tabelle 9). Die Veränderung des Widerstands könnte auf Rekristallisation während der Behandlung im Wasserstoffplasma zurückzuführen sein.

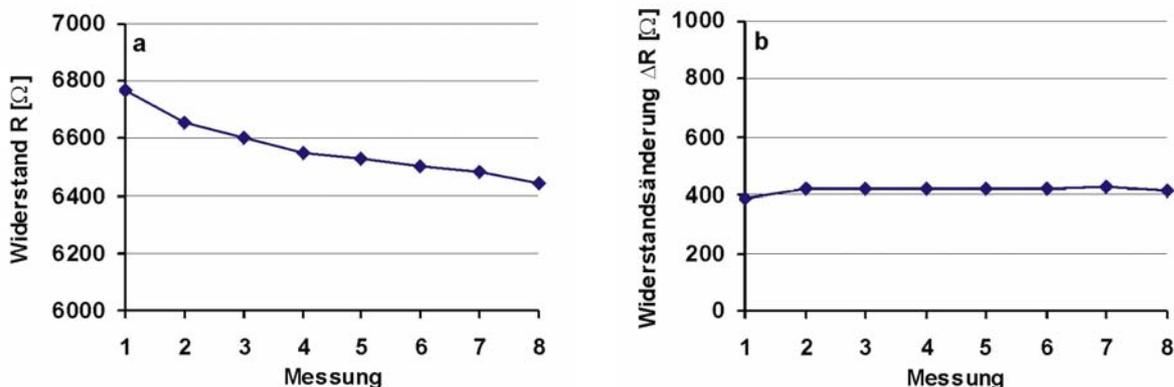


Abbildung 91 Widerstände (a) und Widerstandsänderungen (b) nach wiederholten Widerstandsmessungen an einem Sensorfeld.

Tabelle 9 Widerstände nach wiederholten Widerstandsmessungen an einem Sensorfeld.

Adsorption	Anfangs- widerstand [Ω]	End- widerstand [Ω]	Differenz der Widerstände ΔR [Ω]	Relative Widerstands- änderung [%]
1	6766	7157	390	5,77
2	6655	7071	416	6,25
3	6602	7021	419	6,35
4	6548	6968	420	6,41
5	6531	6953	422	6,46
6	6502	6925	423	6,51
7	6483	6910	427	6,59
8	6442	6854	412	6,4

Da prinzipiell die Verwendbarkeit der reproduzierbar durch μ CP hergestellten Sensoren nachgewiesen werden konnte, wurden nachfolgend größere Stückzahlen für die nachfolgenden Widerstandsmessungen zur Herstellung der Sensoren Substrate mit einer Goldschichtdicke von 25 nm verwendet, wodurch die Empfindlichkeit aufgrund der dünneren Goldschichtdicke erhöht wurde. Der Widerstand der Sensorfelder von 28 Sensoreinheiten (mit je vier Sensorfeldern) betrug durchschnittlich $8,4 (\pm 0,75)$ k Ω . Die Abweichung des Widerstands innerhalb einer Sensoreinheit betrug durchschnittlich $\pm 0,20$ k Ω . Die Abweichungen waren herstellungsbedingt, z.B. durch ungleichmäßiges Ätzen, Deformationen des Stempels oder durch Staub verursachte Defekte in den Leiterbahnen. In unterschiedlichen Chargen variierte der Widerstand durchaus bis zu ± 1 k Ω . Für die Messungen und Auswertung der Daten waren diese unterschiedlichen absoluten Werte nicht relevant, da relative Widerstandsänderungen ausgehend vom Anfangswiderstand und normiert auf den Endwert bei vollständiger Beschichtung (s.u.) betrachtet wurden. Diese Adsorptionssensor-Chips standen nun für Adsorptionsexperimente zur Verfügung.

Tabelle 10 Widerstände der Sensorfelder von 28 Sensoreinheiten mit einer Goldschichtdicke von 25 nm

Sensor-Einheit	Widerstand R [kΩ] für Sensorfeld				Standardabweichung der vier Sensorfelder R [kΩ]
	Nr.	1	2	3	
1	9,3	9,1	8,9	8,9	0,19
2	10,8	∞	10,7	10,3	0,26
3	8,7	8,2	8,4	8,3	0,22
4	∞	8,1	∞	8,0	0,07
5	8,3	8,2	∞	8,0	0,15
6	9,9	9,9	9,9	9,5	0,20
7	∞	∞	9,6	9,9	0,21
8	9,2	8,9	8,8	8,7	0,22
9	8,2	7,8	7,7	7,8	0,22
10	9,9	∞	∞	9,3	0,42
11	8,1	8,2	7,9	8,0	0,13
12	8,2	7,8	8,0	7,9	0,17
13	8,5	∞	8,3	7,8	0,36
14	8,4	8,2	8,1	8,0	0,17
15	9,0	8,7	8,5	8,5	0,24
16	7,9	7,8	7,8	7,7	0,08
17	6,5	∞	6,7	6,5	0,12
18	8,2	8,0	8,2	8,0	0,12
19	8,6	8,3	8,3	8,2	0,17
20	8,5	8,1	8,1	8,0	0,22
21	8,3	8,0	8,0	7,8	0,21
22	8,7	8,7	∞	8,6	0,06
23	8,2	8,0	8,0	8,0	0,10
24	8,2	8,0	∞	8,0	0,12
25	7,2	∞	∞	8,4	0,85
26	8,4	8,6	8,6	8,5	0,10
27	9,1	9,0	∞	8,8	0,15
28	8,3	8,1	∞	8,0	0,15

	R [kΩ]
Mittelwert aller Sensorfelder	8,42
Standardabweichung über alle Sensorfelder	0,75
Mittlere Standardabweichung der vier Sensorfelder	0,20

Um den Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und Bedeckungsgrad zu ermitteln, wurde versucht, Thiole zu adsorbieren und in situ die Widerstandsänderung und gleichzeitig die Schichtdicke durch Ellipsometrie zu bestimmen. Die Durchführung von Widerstandsmessungen und Ellipsometrieuntersuchungen erforderte unterschiedliche Dicken der Goldschicht: Die Goldschicht der Adsorptionsmessungen betrug 25 nm bzw. 30 nm und lag somit deutlich unter der mittleren freien Weglänge von 80 nm für Elektronen in Gold. Die Siliziumsubstrate für die Ellipsometrie wurden mit 200 nm Gold bedampft, da sämtliche Laserstrahlung, die die organische Monoschicht transmittiert und nicht von der Goldschicht reflektiert wird, sondern in diese hineingebrochen wird, absorbiert werden muß, damit das in Abbildung 19 dargestellte Dreischichtmodell Gültigkeit besitzt. Für den Fall einer dünneren Goldschicht hätte ein Vierschichtmodell mit Gold als weiterer Schicht und Glas anstatt des Goldes als Substrat eingeführt werden müssen (Abbildung 92). Es konnten also nicht ohne weiteres beide Untersuchungsmethoden auf demselben Goldsubstrat durchgeführt werden.

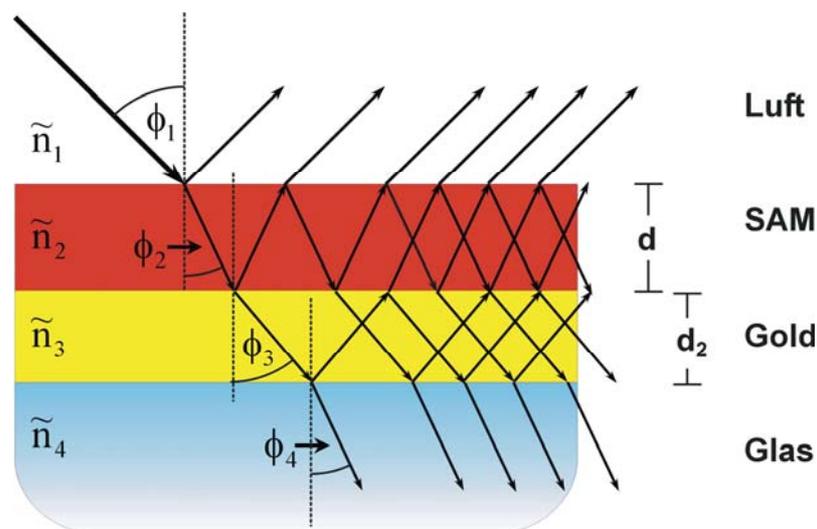


Abbildung 92 Mehrfachreflexion und -brechung an einem Vierschichtsystem.

Zunächst wurde versucht, Thiole aus der Gasphase in einer Kammer auf einem Adsorptionssensor und auf einem daneben liegenden Stück eines Siliziumwafers, das mit 200 nm Gold bedampft war, zu adsorbieren und simultan die Widerstandsänderung des Sensors und die Änderung der Schichtdicke der organischen Schicht auf dem Wafer zu bestimmen. Die so gemessenen Schichtdicken wiesen nach 24 h Werte um 30 Å auf, welche ein Indiz dafür waren, daß zusätzlich zu einer gebildeten Monoschicht Thiolmoleküle auf der bereits gebildeten Schicht physisorbierten (Abbildung 93). Unterstützt wurde diese Annahme durch die Beobachtung, daß sich die gemessene Schichtdicke nach mehrmaligem Spülen des

Substrats für wenige Sekunden mit Ethanol auf etwa 24 Å verringerte und etwa zu der für eine HDT-Monolage erwarteten Schichtdicke führte (Abbildung 94). Es ist plausibel, daß nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den aliphatischen Ketten der Thiole und der Thiolate des SAMs schwach gebundene (physisorbierte) Moleküle durch Ethanol heruntergewaschen werden konnten. Die stark gebundenen (chemisorbierten) Thiolate dagegen ließen sich durch mehrmaliges Spülen für wenige Sekunden mit Ethanol aus einer Spritzflasche nicht entfernen. Nachweisen ließe sich das Vorhandensein von Thiolen und Thiolaten durch XPS-Untersuchungen insbesondere der S 2p Signale, worauf an dieser Stelle jedoch verzichtet wurde, da dieser Nachweis nicht im Fokus der durchzuführenden Untersuchungen stand.

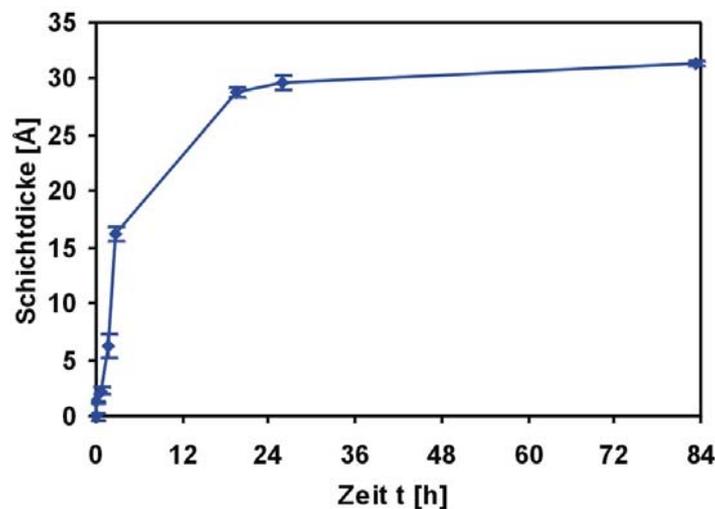


Abbildung 93 Durch Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke eines Hexadecanethiolat-SAMs während der Bildung aus der Gasphase.

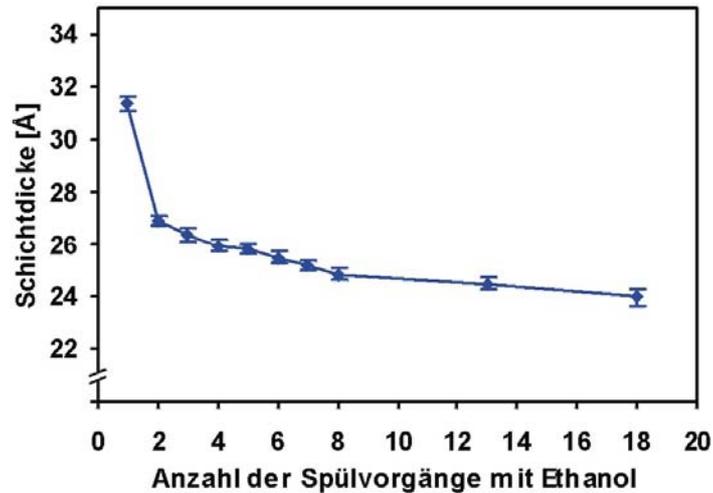


Abbildung 94 Durch Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke eines aus der Gasphase gebildeten Hexadecanthal-SAMs nach mehrmaligem Spülen des Substrats mit Ethanol .

Um die Schichtdicke unter den Bedingungen, unter denen auch die Adsorptionssensoren eingesetzt wurden, zu bestimmen, wurde eine Zelle für die in situ Ellipsometrie in Lösung entwickelt.¹⁰² Dies erforderte zum einen die Anpassung des in Abbildung 19 dargestellten Modells, indem für das umgebende Medium mit \tilde{n}_1 der Brechungsindex von Ethanol mit $\tilde{n}_1 = n - ik = 1,37$ eingesetzt wurde (Abbildung 95).

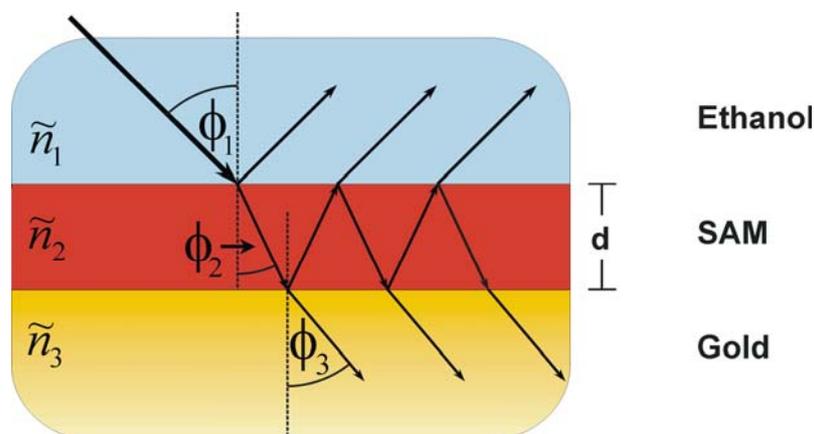


Abbildung 95 Mehrfachreflexion und –brechung an einem Dreischichtsystem mit Ethanol als umgebendem Medium.

Zusätzlich mußte gewährleistet sein, daß keine Phasendifferenzen durch die zweifache Brechung des Laserstrahls an den Scheiben der Zelle auftreten würde. Dies wurde ausgeschlossen, indem die Seitenwände der Zelle im 70° -Winkel zur Bodenfläche ausgerichtet waren und somit der Laserstrahl senkrecht auf die Fenster traf (Abbildung 96).

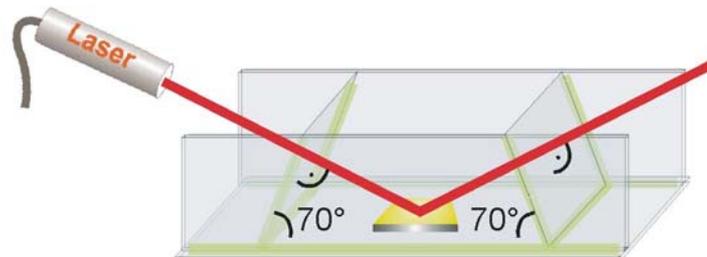


Abbildung 96 Schematische Darstellung einer Zelle für die in situ Ellipsometrie in Lösung.

In einem ersten Test wurde die Schichtdicke kontinuierlich zunächst auf einem mit 200 nm Gold beschichteten Siliziumsubstrat in reinem Ethanol gemessen und unter Rühren nach etwa 2 min einige Tropfen konzentrierter Thiollösung zugegeben.

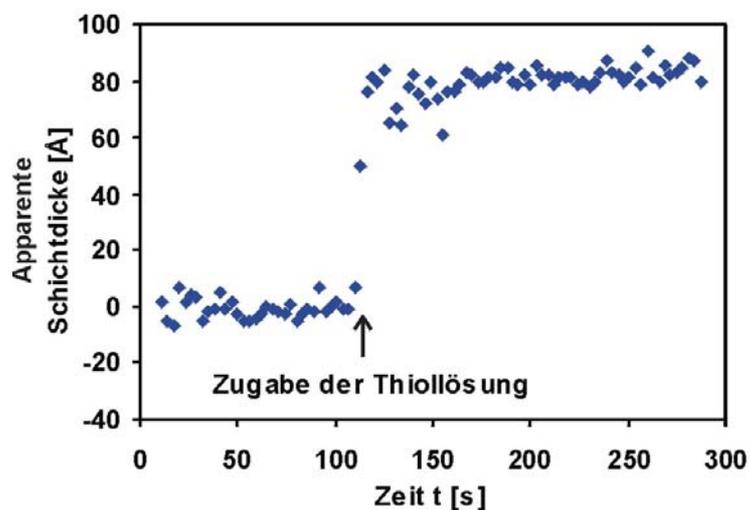


Abbildung 97 Durch in situ Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke eines Hexadecanthiolat-SAMs während der Bildung in ethanolischer Lösung.

Die Auswertung der so ermittelten Schichtdicken ergab jedoch eine starke Streuung der Meßwerte und eine Schichtdicke von etwa 80 \AA , die physikalisch nicht sinnvoll war (Abbildung 97). Wiederholte Messungen ergaben unterschiedliche, aber immer wesentlich

über dem erwarteten Wert von ca. 22 Å liegende Schichtdicken für die HDT-Monoschicht. Die Ursache der starken Streuung der Meßwerte lag darin begründet, daß die Genauigkeit der aus den Ellipsometriedaten errechneten Werten mit einer geringeren Differenz zwischen dem Brechungsindex der untersuchten Schicht mit \tilde{n}_2 (1,45 für HDT) und dem umgebenden Medium mit \tilde{n}_1 (jetzt 1,37 für Ethanol anstatt 1,0 für Luft) abnimmt. Auch können unterschiedliche Temperaturen bedingt durch Verdampfung des Ethanols an der Oberfläche der Zellen zu einem inhomogenen Brechungsindex innerhalb des Zellvolumens geführt haben. Die Ursache für die zu hohen Werte konnte nicht ermittelt werden, könnte jedoch durch eine nicht exakt im Laserstrahl ausgerichtete Zelle begründet gewesen sein.

Es stellte sich schließlich heraus, daß es auch möglich war, Ellipsometrieuntersuchungen auf Substraten mit nur 100 nm Schichtdicke des Goldes ohne störenden Einfluß des Glassubstrates durchzuführen. Eine Schichtdicke von 100 nm lag wiederum nur wenig über der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Gold von 80 nm, wodurch die Adsorption der Thiole mit geringerer, aber deutlich meßbarer Widerstandsänderung detektiert werden konnte. So war es möglich, an einem Adsorptionssensor-Chip in situ Widerstandsmessungen während der Schichtbildung in Lösung bis zu verschiedenen Bedeckungsgraden und anschließend ex situ an Luft Ellipsometrie zur Schichtdickenbestimmung durchzuführen. Um möglichst große absolute Widerstände und somit auch große absolute Widerstandsänderungen zu erhalten, wurden zwei Sensorfelder eines Sensor-Chips in Reihe angeschlossen, wodurch sich die Widerstände addierten. Ein Vergleich von Widerstandsmessungen und Ellipsometrieuntersuchungen auf einer den Sensorfeldern benachbarten Goldfläche nach unterschiedlichen Adsorptionszeiten ergab einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung der Schichtdicke und der Widerstandsänderung über den gesamten Bereich des Bedeckungsgrades (Abbildung 98). Die Gesamtwiderstandsänderung ΔR_∞ und die entsprechende Schichtdicke wurden nach vollständiger Bildung der Monoschicht nach 24 h bestimmt. Unter der Annahme, daß die durch Ellipsometrie gemessene Schichtdicke direkt proportional zum Bedeckungsgrad ist, ergibt sich für den Bedeckungsgrad $\Theta = \Delta R / \Delta R_\infty$.

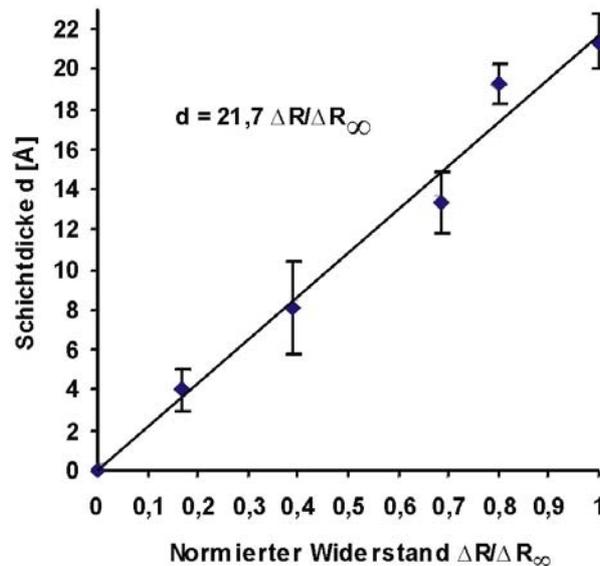


Abbildung 98 Durch Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken von HDT-Schichten vs. auf $\Delta R/\Delta R_\infty$ normierte Widerstandsänderungen zweier in Reihe geschlossener Sensorfelder (Goldschichtdicke 100 nm) während der Schichtbildung.

Die Bestimmung der Gesamtwiderstandsänderung ΔR_∞ nach 24 h durchzuführen, war notwendig, da früh ersichtlich wurde, daß sich an die zunächst sehr schnelle erste Phase der Adsorption, die innerhalb der ersten 10 min zu einem Bedeckungsgrad von etwa 0,92 führte (Abbildung 99a), ein weiterer, wesentlich langsamerer Prozeß anschloß. Dieser war selbst nach Stunden noch nicht abgeschlossen, was sich durch einen langsamen Anstieg des Widerstands zeigte. Um die Widerstandsänderung nach Bildung einer vollständigen Monolage zu ermitteln, wurde eine Sensoreinheit für 24 h in eine Thiollösung getaucht und die Widerstände aufgezeichnet (Abbildung 99b). Nach 24 h war der Widerstand praktisch konstant. Indem die zeitabhängige Widerstandsänderung $\Delta R(t)$ auf die Gesamtwiderstandsänderung ΔR_∞ bei vollständig gebildeter Monolage ($\Theta_\infty = 1$) normiert wurde, wurde die auf eins normierte zeitabhängige Änderung des Bedeckungsgrades $\Theta(t) = (\Delta R(t)/\Delta R_\infty)$ erhalten wie sie in Abbildung 99 dargestellt ist.

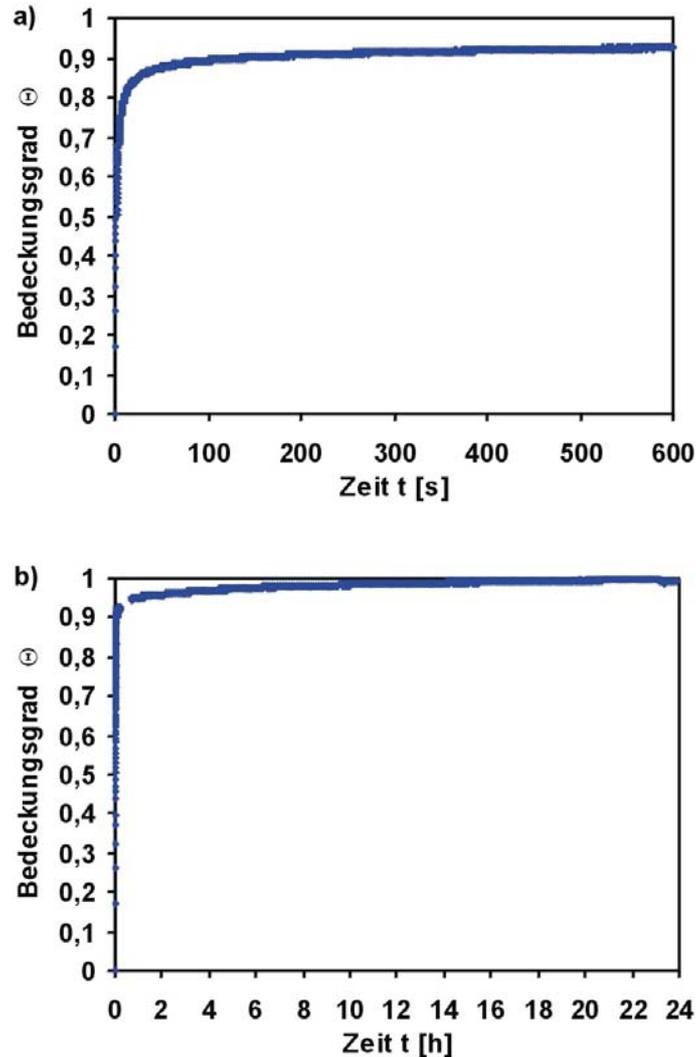


Abbildung 99 Adsorptionsisothermen der Adsorption von HDT auf einem Sensorfeld über einen Zeitraum von 600 s (a) und 24 h (b).

Der Nachweis des linearen Zusammenhangs von Widerstandsänderung und Bedeckungsgrad sowie die Möglichkeit der Normierung auf den Endwert des gemessenen Widerstands erlaubten schließlich quantitative Auswertungen der Widerstandskurven. So konnten Bedeckungsgrade ermittelt und zeitliche Änderungen von Bedeckungsgraden zur Ermittlung von kinetischen Daten bezüglich der Geschwindigkeit der Adsorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen herangezogen werden.

4.9.3 Ermittlung von Bedeckungsgraden Ferrocen-terminierter Alkanthiolat-SAMs

SAMs aus Ferrocen-terminierten Alkanthiolen können für schaltbare Benetzungseigenschaften von Oberflächen z.B. in der Mikrofluidik Anwendung finden.¹⁰³ Da diese

Verbindungen funktionelle Kopfgruppen (entsprechend X in Abbildung 4) mit erhöhtem sterischen Anspruch besitzen, liegt nahe, daß sich die Thiolate weniger dicht auf der Oberfläche packen und SAMs von weniger hohem Ordnungsgrad auf der Oberfläche ausbilden würden (Abbildung 100).

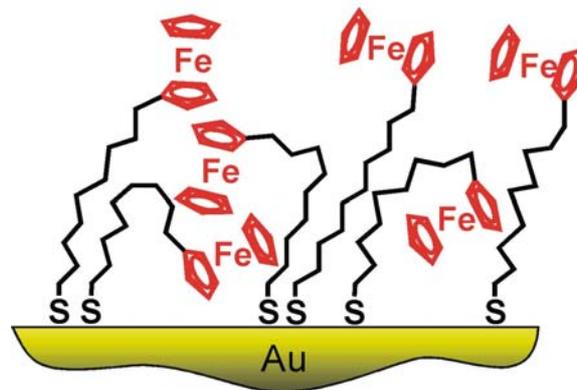


Abbildung 100 Schematische Darstellung eines ungeordneten SAMs aus Ferrocen-terminierten Alkanthiolaten auf Gold

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde der Bedeckungsgrad während der Bildung eines 1-Ferrocenylundecan-11-thiolat-SAMs auf einem zuvor durch eine HDT-Beschichtung kalibrierten Sensorfeld ermittelt. Die Auswertung der Daten ergab, daß der ausgebildete SAM nur 85% der Packungsdichte des Hexadecan-thiolat-SAMs aufwies und bestätigte die Vermutung (Abbildung 101).

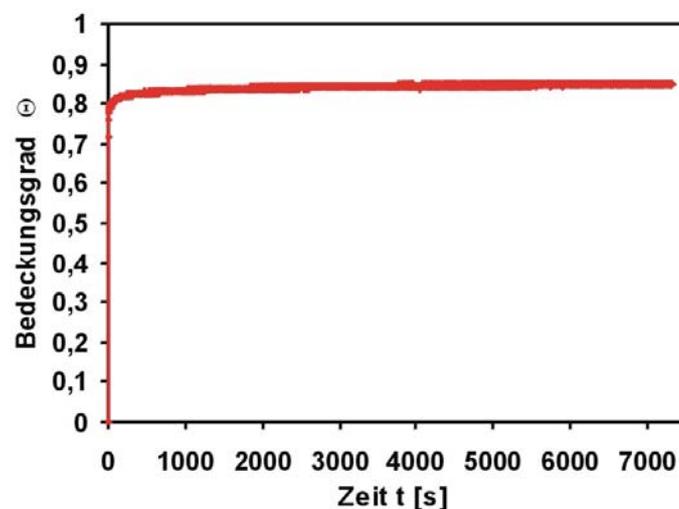


Abbildung 101 Bestimmung des Bedeckungsgrades eines 1-Ferrocenylundecan-11-thiolat-SAMs auf Gold.

4.9.4 Ermittlung der Kinetik der Adsorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen

Die Struktur von SAMs aus Alkanthiolaten auf Gold(111) ist weitgehend aufgeklärt (siehe Abschnitt 2.2). Der Mechanismus und die Kinetik der Schichtbildung werden dagegen seit Jahren kontrovers diskutiert. Ausgehend von dem Modellsystem der HDT-Adsorption aus ethanolischer Lösung auf Gold(111)-Oberflächen sollen die Ergebnisse dieser Arbeit zur Aufklärung der Vorgänge bei der Schichtbildung beitragen.

In erster Näherung kann für die Adsorption von Thiolen auf Gold ein einfaches Model nach Langmuir angenommen werden.¹⁰⁴ Die Beschreibung durch Langmuir-Adsorptionsisothermen schließt einige Annahmen ein:

1. Es wird nur die Bildung einer Monoschicht und keiner Mehrschichten angenommen. Dies ist den hier untersuchten SAMs per Definition immanent und stellt somit die Basis zur Anwendung der Theorie dar.
2. Alle Adsorptionsplätze sind gleich bezüglich der Wahrscheinlichkeit ihrer Besetzung.
3. Es finden keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen statt.

In vereinfachter Form (ohne Berücksichtigung des freiwerdenden Wasserstoffs) kann die Reaktionsgleichung der Adsorption dargestellt werden als



so daß sich für die zeitliche Änderung der Thiolkonzentration auf der Oberfläche

$$\frac{d[\text{RS}^- \text{Au}^+]}{dt} = k[\text{RSH}][\text{Au}] \quad \text{Gleichung 17}$$

mit der Thiolkonzentration in Lösung $[\text{RSH}]$ und der Konzentration der freien Adsorptionsplätze $[\text{Au}]$ ergibt. Wenn $[\text{Au}]_0$ die Anfangskonzentration der freien Adsorptionsplätze ist, gilt

$$[\text{Au}] = [\text{Au}]_0 - [\text{RS}^- \text{Au}^+]. \quad \text{Gleichung 18}$$

Der Bedeckungsgrad der Oberfläche ergibt sich zu

$$\Theta = \frac{[\text{RS}^- \text{Au}^+]}{[\text{Au}]_0}. \quad \text{Gleichung 19}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 18 und 19 in Gleichung 17 wird die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades

$$\frac{d\Theta}{dt} = k[\text{RSH}](1 - \Theta) \quad \text{Gleichung 20}$$

erhalten. Wenn die Thiolkonzentration $[RSH]$ als konstant angesehen wird, kann diese mit der Geschwindigkeitskonstanten k zu k' zusammengezogen werden:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k'(1 - \Theta) \quad \text{Gleichung 21}$$

Integration liefert für den Bedeckungsgrad als Funktion der Zeit

$$\Theta(t) = 1 - e^{-k't} \quad \text{Gleichung 22}$$

Wenn Desorption bereits adsorbierter Moleküle berücksichtigt wird, erweitert sich Gleichung 20 zu

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{ads}[RSH](1 - \Theta) - k_{des}\Theta \quad \text{Gleichung 23}$$

mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} und k_{des} für die Adsorption bzw. die Desorption. Durch Integration und Vereinfachung wird

$$\Theta(t) = K'(1 - e^{-k^*t}) \quad \text{Gleichung 24}$$

erhalten, wobei $K' = [RSH]/([RSH] + k_{des}/k_{ads})$ und $k^* = k_{ads}[RSH] + k_{des}$.

Dieser Ansatz wurde von Karpovich et al. zur Auswertung von QCM-Untersuchungen angewendet (Abbildung 104a) und ergab für eine $3 \cdot 10^{-4}$ M Octadecanthiollösung in Hexan für die Geschwindigkeitskonstante $k^* = (0,75 \pm 0,41) \text{ s}^{-2}$.^{105,i} Der Bedeckungsgrad im Gleichgewicht wurde mit $\Theta_{\infty} = K' = (0,82 \pm 0,51)$ angegeben. Dieses Ergebnis würde eine nicht vollständig gebildete Monoschicht vermuten lassen.

Pan et al. kamen ebenfalls durch QCM-Untersuchungen zu einer Geschwindigkeitskonstante $k^* = (0,01 \pm 0,003) \text{ min}^{-1}$ sowie einem Bedeckungsgrad im Gleichgewicht von $\Theta_{\infty} = K' = 1,25$.¹⁰⁶ Im Unterschied zu den Ergebnissen von Karpovich ist die beobachtete Adsorptiongeschwindigkeit deutlich geringer, obwohl die Konzentration höher und die Kettenlänge kürzer ist und daher das Gegenteil zu erwarten wäre (Abbildung 103). Dafür ist der beobachtete Bedeckungsgrad im Gleichgewicht deutlich über dem Wert einer vollständigen Monolage und somit physikalisch nicht sinnvoll.

ⁱ Die Einheit für die Geschwindigkeitskonstante hätte mit s^{-1} anstatt mit s^{-2} angegeben werden müssen.

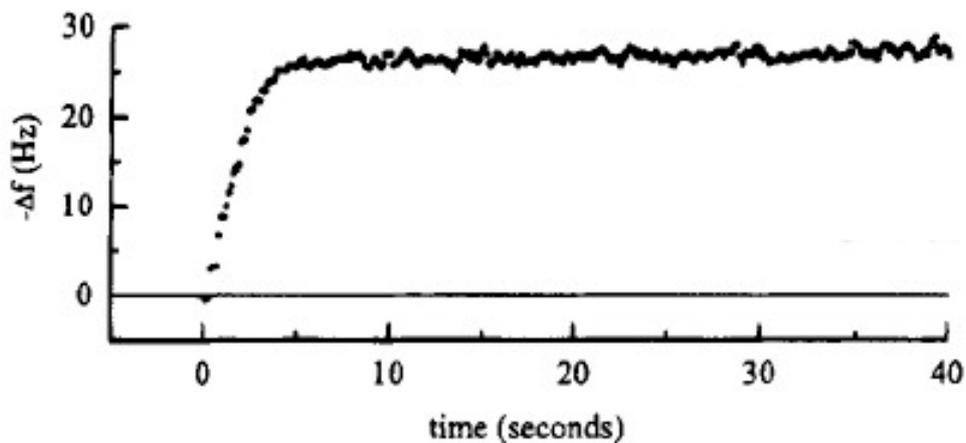


Abbildung 102 Auftragung der Frequenzverschiebung Δf_M aus QCM-Experimenten vs. Zeit während der Adsorption von Octadecanethiol ($3 \cdot 10^{-4}$ M) aus Hexan aus Literaturstelle 105.

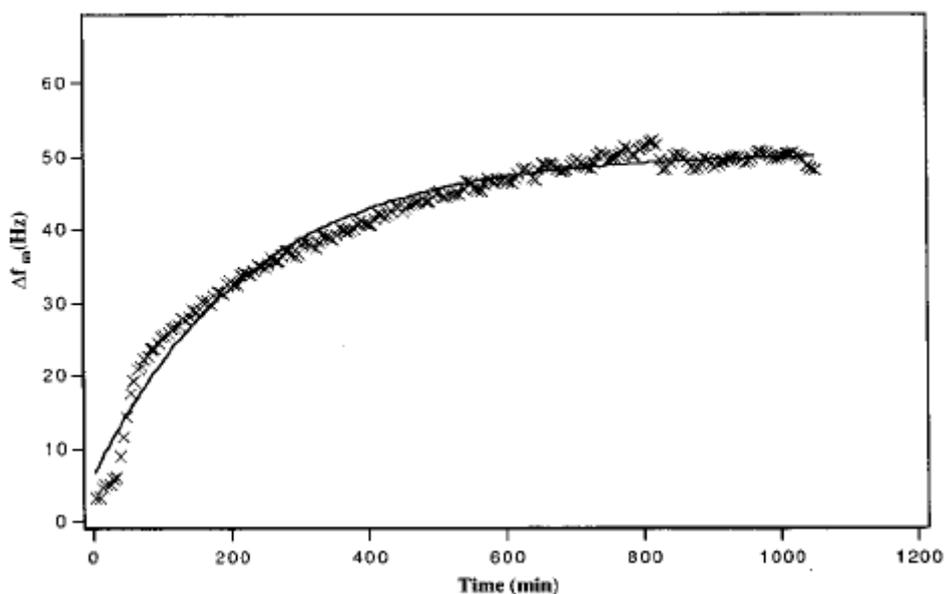


Abbildung 103 Auftragung der Frequenzverschiebung Δf_M aus QCM-Experimenten vs. Zeit während der Adsorption von Dodecanthiol (5 mM) aus Ethanol mit Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 24 aus Literaturstelle 106.

Jakubowicz et al. kamen durch die Auswertung von Ellipsometrie-Experimenten zu einer Geschwindigkeitskonstante $k^* = (9 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-2}$ sowie einem Bedeckungsgrad im Gleichgewicht von $\Theta_\infty = 0,96$.^{107,ii} Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist um drei

ⁱⁱ Siehe Fußnote i, Seite 101.

Größenordnungen geringer als die von Karpovic et al. ermittelte. Es ist davon auszugehen, daß im Konzentrationsbereich von 0,005 mM bereits Diffusionskontrolle vorlag. Diffusionslimitierung ist immer dann zu berücksichtigen, wenn niedrige Thiolkonzentrationen (wenige μM) eingesetzt werden.^{101,108,112} Die Untersuchung an verdünnten Thiollösungen erlauben allerdings keine kinetischen Bestimmungen im Bereich des ersten schnellen Adsorptionsvorganges, wenn Diffusionskontrolle vorliegt. Der Konzentrationsbereich sollte daher so gewählt werden, daß keine Verarmung der Thiolkonzentration an der Phasengrenze Gold/Lösung und somit Diffusionskontrolle auftritt.

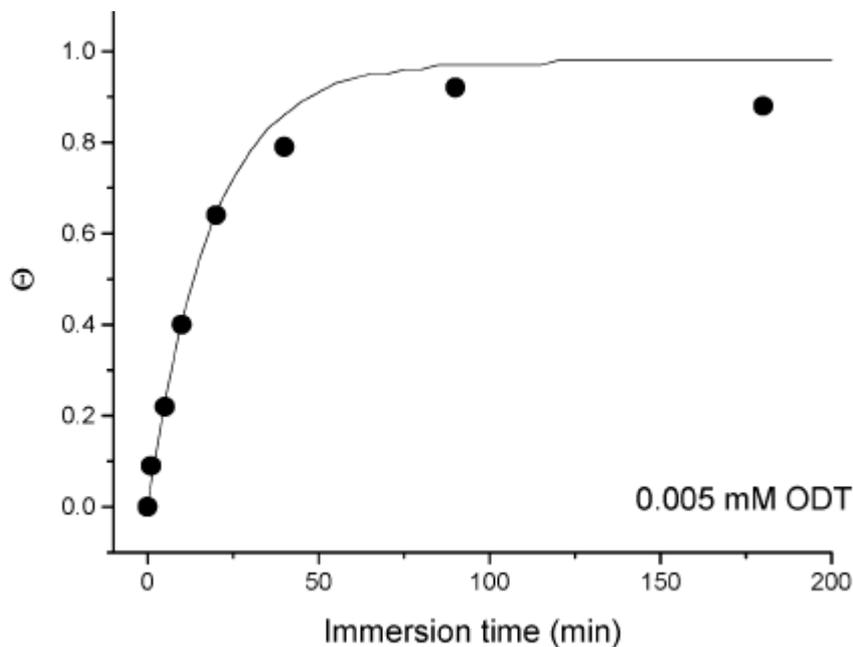


Abbildung 104 Durch Ellipsometrie bestimmter Bedeckungsgrad von Octadecanethiolat vs. der Zeit und Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 24 (durchgezogene Linie) aus Literaturstelle 107.

Mit Hilfe der Funktionen in Glg. 24 wurde über eine mathematische Anpassungen nach Levenberg-Marquardt an die eigenen Meßdaten die Gültigkeit der Modelle überprüft. Die Anpassung erfolgte für den Bereich der ersten 600 s, wobei die Normierung des Bedeckungsgrades auf $\Theta_{\infty} = 1$ auf den konstanten Endwert nach 24 h erfolgte. Außerdem wurde der steile Anstieg der Adsorptionsisothermen während der ersten 60 s stärker gewichtet, indem im Bereich zwischen 60 s und 600 s nur jeder zehnte Datenpunkt berücksichtigt wurde. Die Auswertung der eigenen Meßwerte zeigte keine gute Übereinstimmung der mathematischen Anpassung mit den Meßdaten. Nach dem ersten steilen Anstieg mit einer Geschwindigkeitskonstante $k^* = 0,41 \text{ s}^{-1}$, die in der von Karpovich

et al. angegebenen Größenordnung lag, konnte der langsame weitere Anstieg durch diese Anpassung nicht beschrieben werden. Der Bedeckungsgrad im Gleichgewicht wurde zu $\Theta_{\infty} = K' = 0,89$ ermittelt. Tatsächlich steigt der Bedeckungsgrad auch nach 600 s noch weiter an. Dieser weitere Anstieg konnte durch diese mathematische Anpassung nicht beschrieben werden.

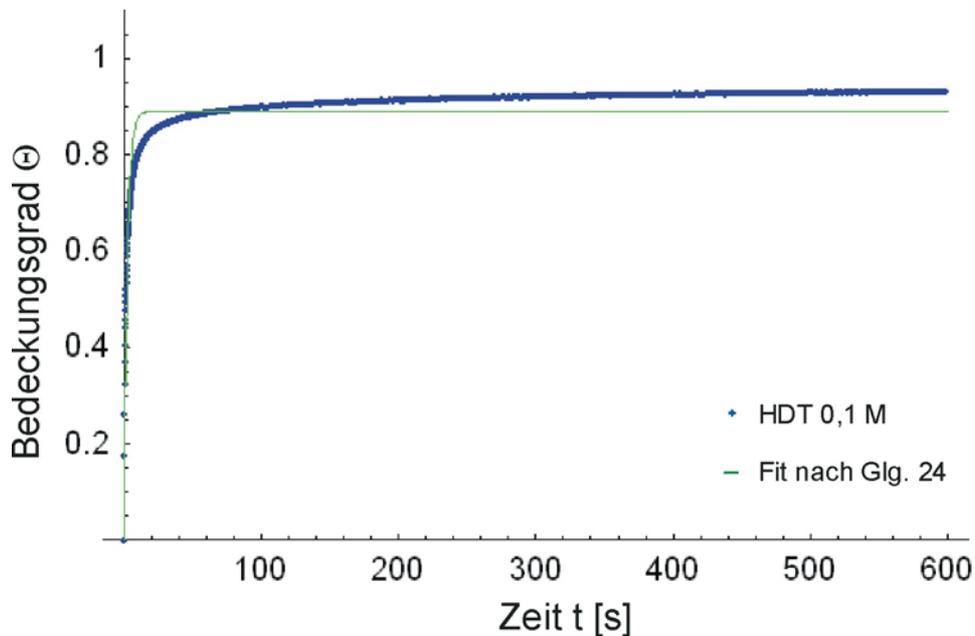


Abbildung 105 Adsorptionsisotherme der Adsorption von HDT (0,1 mM) aus Ethanol als Bedeckungsgrad vs. Zeit und mathematische Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 24.

Die Stärke der Schwefel-Gold-Bindung wird mit 126 kJ/mol angegeben.¹⁰⁹ Außerdem ist aus Strukturuntersuchungen bekannt, daß sich die Monoschichten nahezu vollständig zu einem Bedeckungsgrad $\Theta \approx 1$ ausbilden. Die Desorptionskonstante müßte sehr klein sein und somit K' gegen 1 gehen.

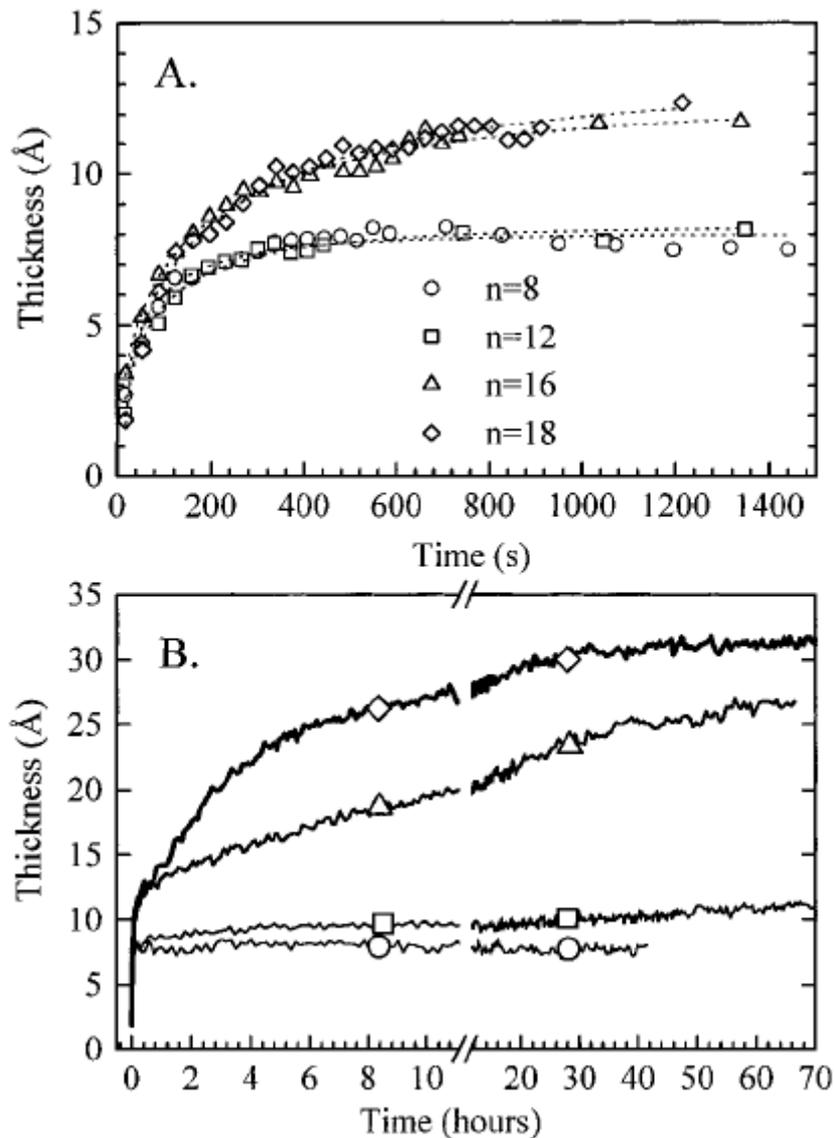


Abbildung 106 Auftragung der Schichtdicken aus SPR-Experimenten vs. Zeit während der Adsorption von Alkanthiolen $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ mit $n = 8, 12, 16$ und 18 (1 mM) aus Ethanol über 1500 s und auf Glg. 25 basierende Anpassung (gepunktete Linie) (A) sowie über 72 h (B) aus Literaturstelle 112.

Peterlinz et al. werteten die Ergebnisse von SPR-Untersuchungen (Abbildung 106) mit Hilfe eines Langmuir-Modells mit Diffusionslimitierung nach folgender Gleichung aus:¹¹²

$$T(t) = T_0 \left(1 - e^{-k\sqrt{t}}\right). \quad \text{Gleichung 25}$$

T ist hier die Schichtdicke und T_0 die Schichtdicke der vollständig gebildeten Monoschicht. Die Geschwindigkeitskonstante wurde zu $k = 0,080 (\pm 0,014) \text{ s}^{-0,5}$ ermittelt (1 mM HDT in Ethanol). Alternativ wurde ein Langmuir-Modell zweiter Ordnung mit einem Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$\frac{dT}{dt} = k'(1 - \Theta)^2$$

Gleichung 26

vorgestellt. Durch Integration wurde eine Schichtdicke als Funktion der Zeit

$$T(t) = T_0 \left(1 - (1 + k't)^{-1} \right)$$

Gleichung 27

erhalten. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante wurde zu $k' = 0,013 (\pm 0,002) \text{ s}^{-1}$ bestimmt. In beiden Fällen war die Schichtbildung innerhalb der 25 min, über die die Anpassung der Meßdaten vorgenommen wurde, aber noch nicht abgeschlossen.

Die Auswertung der eigenen Meßwerte zeigte wie schon bei dem einfachen Langmuir-Modell, daß der langsame weitere Anstieg durch diese Anpassung nicht beschrieben werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden zu $k = 0,42 \text{ s}^{-0,5}$ und $k' = 0,36 \text{ s}^{-1}$ ermittelt (Abbildung 107).

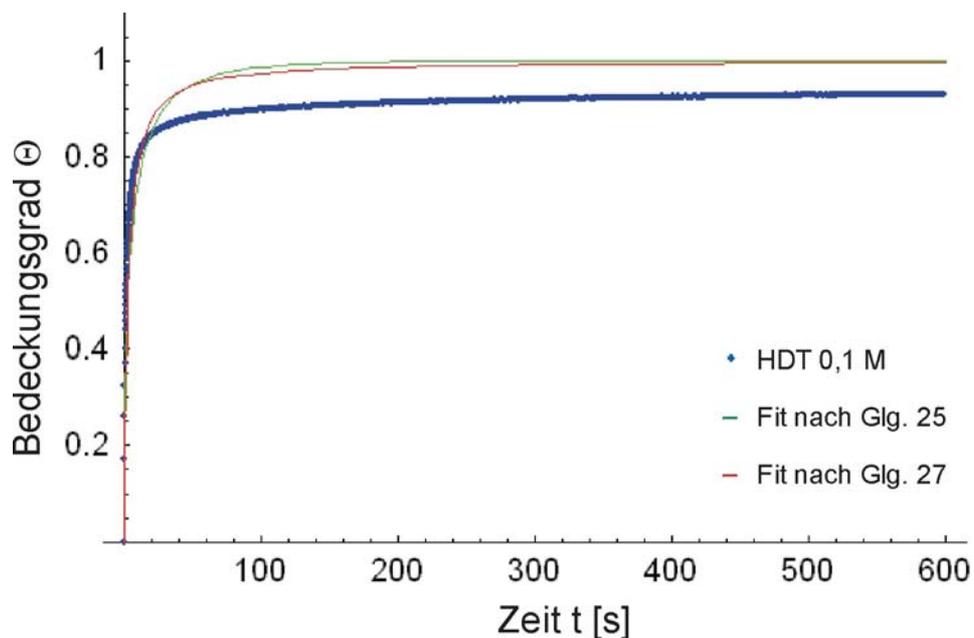


Abbildung 107 Adsorptionsisotherme der Adsorption von HDT (0,1 mM) aus Ethanol als Bedeckungsgrad vs. Zeit und mathematische Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 25 und Glg. 27.

Die Annahmen, daß alle Adsorptionsplätze gleich bezüglich der Wahrscheinlichkeit ihrer Besetzung sind und keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen stattfinden, treffen für das System aus Alkanthiolaten auf Gold nicht zu. Es finden sehr wohl Wechselwirkungen insbesondere der Brücken, hier der Alkylketten, statt. Durch den

sterischen Anspruch der Moleküle sind Adsorptionsplätze, die sich neben bereits besetzten Plätzen befinden, nicht gleich bezüglich der Besetzungswahrscheinlichkeit, verglichen mit denen, die sich neben freien Adsorptionsplätzen befinden.

Als Zwischenergebnis kann festgehalten werden, daß die Adsorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen nicht durch einfache Langmuir-Modelle beschrieben werden kann. Vielmehr ist davon auszugehen, daß zwei oder mehr aufeinanderfolgende Prozesse beteiligt sind: ein erster schneller Adsorptionsschritt, gefolgt von einem langsameren, mit einer Umordnung der Monoschicht und weiterer Adsorption von Thiolmolekülen verbundenen Schritt. Die unzureichende Anpassung an die gemessenen Daten könnten in den angenommenen Modellen und auch in der experimentellen Herangehensweise begründet gewesen sein. Häufig, insbesondere bei Untersuchungen älteren Datums, war festzustellen, daß die Meßdauer zu kurz gewählt wurde, so daß langzeitliche Veränderungen während der Bildung der Monolage nicht erfaßt wurden. Auch wurde gerade bei ex situ gemessenen Daten durch eine geringe Rate an Einzelexperimenten der Bereich des ersten schnellen Adsorptionsvorganges kaum erfaßt. Wenn zudem die Streuung der Meßdaten bedingt durch die Empfindlichkeit der verwendeten Meßmethode groß war, konnte der Adsorptionsprozeß erst recht nicht ausreichend nachvollzogen werden. Bereits frühe ex situ Ellipsometrie- und Kontaktwinkeluntersuchungen zeigten einen schnellen ersten Adsorptionsschritt gefolgt von einem langsameren, der in irgendeiner Form eine Umordnung der Monoschicht und weitere Adsorption einschloß.¹¹⁰ Die Ergebnisse aus einer Reihe von Publikationen ließen das Vorhandensein mehrerer Prozesse mit Zeitkonstanten unterschiedlicher Größenordnungen vermuten.^{29,111-119} SHG- bzw. SFG-Untersuchungen^{114,116} und AFM-Untersuchungen¹¹³ zeigten nach unterschiedlichen Zeiten die Existenz verschiedener Phasen während des Adsorptionsvorganges. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde von Dannenberger et al. ein neuer Ansatz zur Beschreibung des Adsorptionsvorganges entwickelt.¹¹⁴ In einem modifizierten Kisliuk-Modell, welches von Bedeckungsgrad-abhängigen Haftkoeffizienten $S_D(\Theta)$ und $S_E(\Theta)$ ausging, kann ein Thiolmolekül verschiedene mögliche Wege während der Adsorption gehen (Abbildung 108). $S_D(\Theta)$ ist der Haftkoeffizient für die Adsorption eines Thiolmoleküls auf einer Fläche, die noch frei von Thiolen ist. $S_E(\Theta)$ ist der Haftkoeffizient für die Adsorption eines Thiolmoleküls auf einer Fläche, auf der schon ein teilweise gebildeter SAM vorhanden ist. Wenn ein Thiolmolekül auf eine bereits teilweise gebildete Monoschicht trifft, kann es mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{EC} adsorbieren oder mit k_{ES} wieder in die Lösung diffundieren.

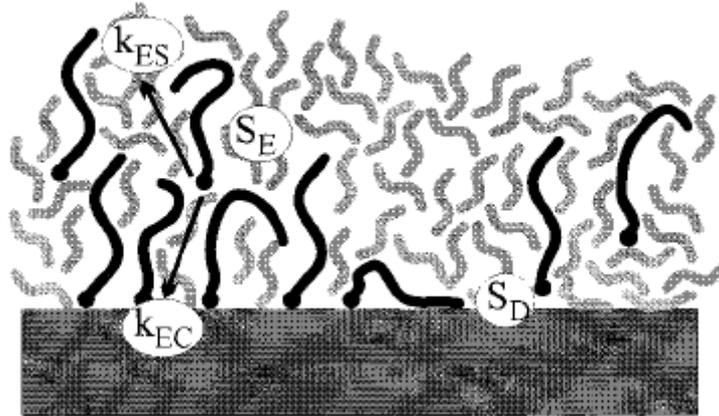


Abbildung 108 Schematische Darstellung eines modifizierten Kisluik-Modells nach Dannenberger et al. mit verschiedenen möglichen Wegen der Adsorption für ein Thiolmolekül.

Die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades Θ ist durch ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$\frac{d\Theta}{dt} = S_D(1 - \Theta) - S_E\Theta \frac{k_{EC}(1 - \Theta)}{k_{ES} + k_{EC}(1 - \Theta)} \quad \text{Gleichung 28}$$

gegeben. Durch eine Vereinfachung, die davon ausging, daß es sehr viel wahrscheinlicher sei, daß ein Thiolmolekül, welches auf eine bereits teilweise gebildete Monoschicht trifft, nicht adsorbiert, also $k_{ES} \gg k_{EC}$ ist, gelangte man zu

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_L(1 - \Theta)(1 + k_E\Theta) \quad \text{Gleichung 29}$$

mit k_L und k_E als Geschwindigkeitskonstanten, die die Haftwahrscheinlichkeiten beinhaltet. Durch Integration gelangte man zu

$$\Theta(t) = \frac{e^{(1+k_E)k_L t} - 1}{e^{(1+k_E)k_L t} + k_E}. \quad \text{Gleichung 30}$$

Durch diese Funktion konnten von Dannenberger et al. erhaltene Meßdaten marginal besser angepaßt werden als nach dem einfachen Langmuir-Modell nach Gleichung 21. Anhand der erhaltenen Werte für die Anpassungsparameter $k_L = 3150 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_E = 2,0$ wurde gefolgert, daß eine bereits teilweise gebildete Monoschicht die Adsorption weiterer Thiolmoleküle unterstützt, obwohl die zuvor eingeführte Vereinfachung das Gegenteil vorsah.

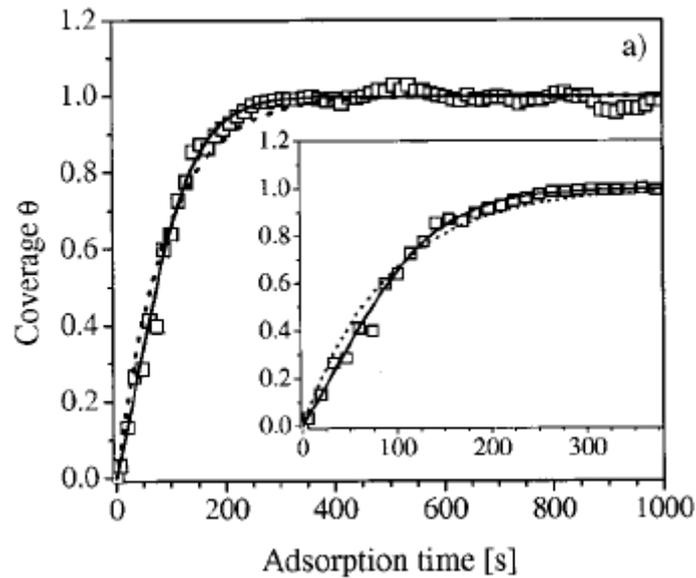


Abbildung 109 Auftragung des Bedeckungsgrades aus SHG-Experimenten vs. Zeit während der Adsorption von Dedecanthiol (Konzentration nicht angegeben) aus Hexan, auf [Langmuir] basierende Anpassung (gepunktete Linie) und auf dem modifizierten Kisluk-Modell basierende Anpassung (durchgezogene Linie) aus Literaturstelle 114.

Durch Auswertung der eigenen Meßwerte wurden die Geschwindigkeitskonstanten durch Anpassung von Glg. 30 an die Meßdaten zu $k_E = -1,1$ und $[HDT]k_L = 0,61 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Bei genauer Betrachtung der Glg. 29 wird deutlich, daß der Term $k_L(1-\Theta)$ dem der Langmuir-Adsorptionsisothermen nach Glg. 21 entspricht. Für $\Theta = 0$ und $\Theta = 1$ geht Glg. 29 in Glg. 21 über. Für teilweise gebildete Monoschichten wirkt sich k_E auf $d\Theta/dt$ aus. Ist $k_E = 0$, geht die Gleichung wieder in Glg. 21 über. Für den Fall daß $k_E > 0$ ist, wird $d\Theta/dt$ größer, also die Adsorption durch die teilweise gebildete Monoschicht gefördert. Dieser Fall steht im Widerspruch mit der Vereinfachung, die das Gegenteil vorsieht. Auch steht er im Widerspruch mit der allgemein anerkannten Annahme, daß freie Adsorptionsplätze in einer fast vollständig gebildeten Monoschicht bedingt durch den sterischen Anspruch der benachbarten Moleküle langsamer besetzt werden sollten. Einzig für $-1 < k_E < 0$ wird $d\Theta/dt$ kleiner, wodurch eine Hinderung der Adsorption durch eine teilweise gebildete Monoschicht beschrieben werden könnte. Der Fall $k_E < -1$ ist nicht zulässig, da dies bedeuten würde, daß zeitweise ein Bedeckungsgrad $\Theta > 1$ erreicht wird, bevor dieser schließlich gegen $\Theta = 1$ geht.

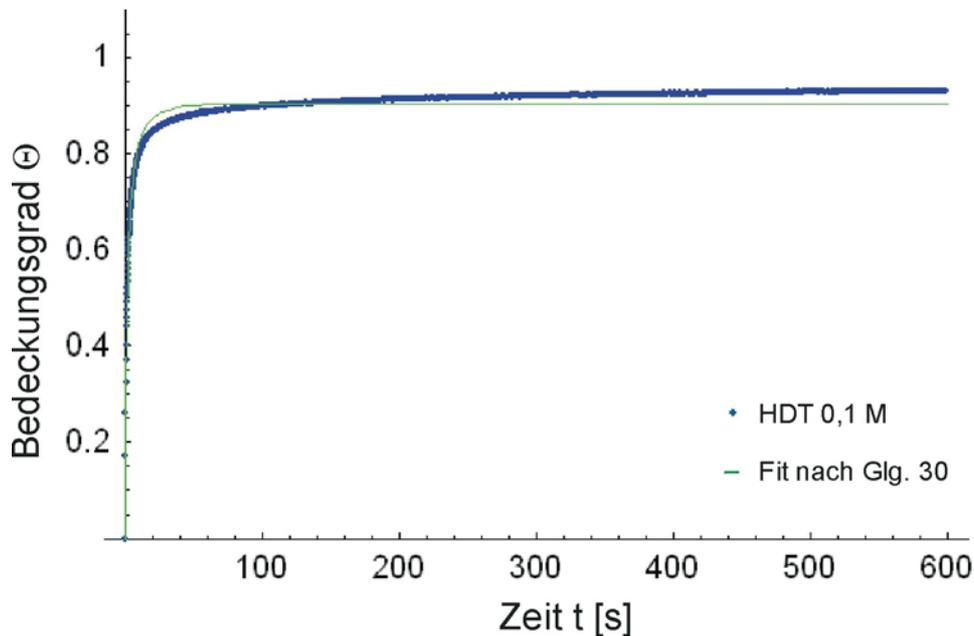


Abbildung 110 Adsorptionsisotherme der Adsorption von HDT (0,1 mM) aus Ethanol als Bedeckungsgrad vs. Zeit und mathematische Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 30.

Ein anderes, von Jung aus Gasphasenmodellen abgeleitetes Modell zur Interpretation von SPR-Experimenten sieht ebenfalls einen Haftkoeffizienten

$$S = \frac{R_{ads}}{C_s} \sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}} \quad \text{Gleichung 31}$$

vor. Hier ist R_{ads} die Adsorptionsrate bezogen auf die Fläche, C_s die Thiolkonzentration, m die Molekülmasse, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.^{117,118} Bevor die Haftkoeffizienten ermittelt wurden, wurde eine Funktion bestehend aus der Summe dreier Exponentialfunktionen (Gleichung 32 mit i von 1 bis 3 und Θ_i sowie k_i als anzupassende Parameter) an die Meßdaten angepaßt.

$$\Theta_{max}(t) = 1 - \sum_i \Theta_i e^{-k_i t} \quad \text{Gleichung 32}$$

So konnten die gemessenen Daten mathematisch beschrieben werden, auch wenn der Funktion kein physikalisch-chemisches Modell zugrunde lag.

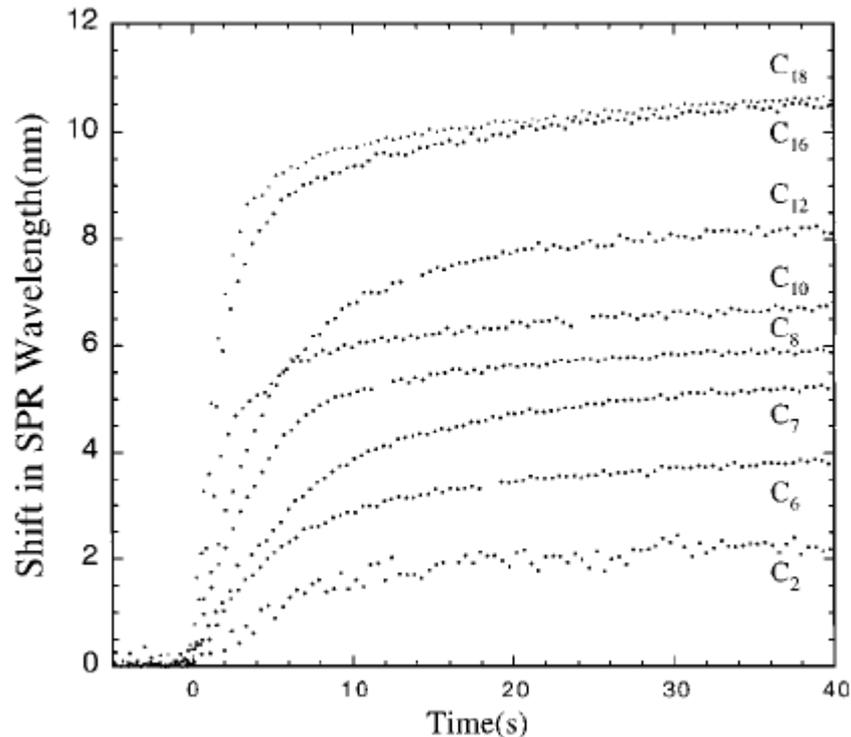


Abbildung 111 Auftragung der Wellenlängendifferenzen aus SPR-Experimenten vs. Zeit während der Adsorption von Alkanthiolen unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlängen aus Ethanol in folgenden Konzentrationen: C₂ bis C₁₂ (0,5 mM), C₁₆ (0,25 mM) und C₁₈ (0,2 mM) aus Literaturstelle 118.

Für Alkanthiole der Kohlenstoffkettenlängen C₂ bis C₁₈ wurden Haftkoeffizienten $S_0 = 10^{-8}$ bis 10^{-6} angegeben. Ein direkter Vergleich mit den Parametern aus Geschwindigkeitsgesetzen, wie sie zuvor beschreiben wurden, ist nicht möglich. Insgesamt wurden die Meßdaten nur über einen Zeitraum von 600 s erhoben, wodurch Langzeiteffekte nicht berücksichtigt werden konnten.

Durch SPR-Untersuchungen gelangte DeBono wie andere auch zu der Erkenntnis, daß es sich um einen Adsorptionsprozeß in zwei Schritten handeln müsse.²⁹ Zunächst wurden die Meßdaten über eine einfache Exponentialfunktion angepaßt, ähnlich einem Modell nach Langmuir mit nur einen Adsorptionsschritt (Glg. 33).

$$T_{\max}(t) = T_1 - (1 - e^{-k_1 t})$$

Gleichung 33

Für die ersten 1000 s ließen sich die Daten gut anpassen. Die ermittelte Schichtdicke betrug $T_1 = 14,4 \text{ \AA}$, lag aber unter der laut Bain et al. (Literaturstelle 110) zu erwartenden

Schichtdicke für Dodecanthiol von 16 Å (Abbildung 112A). Über einen längeren Bereich von 30000 s zeigte sich, daß ein nachgelagerter Schritt mit einer wesentlich kleineren Geschwindigkeitskonstante vorhanden sein mußte (Abbildung 112B).

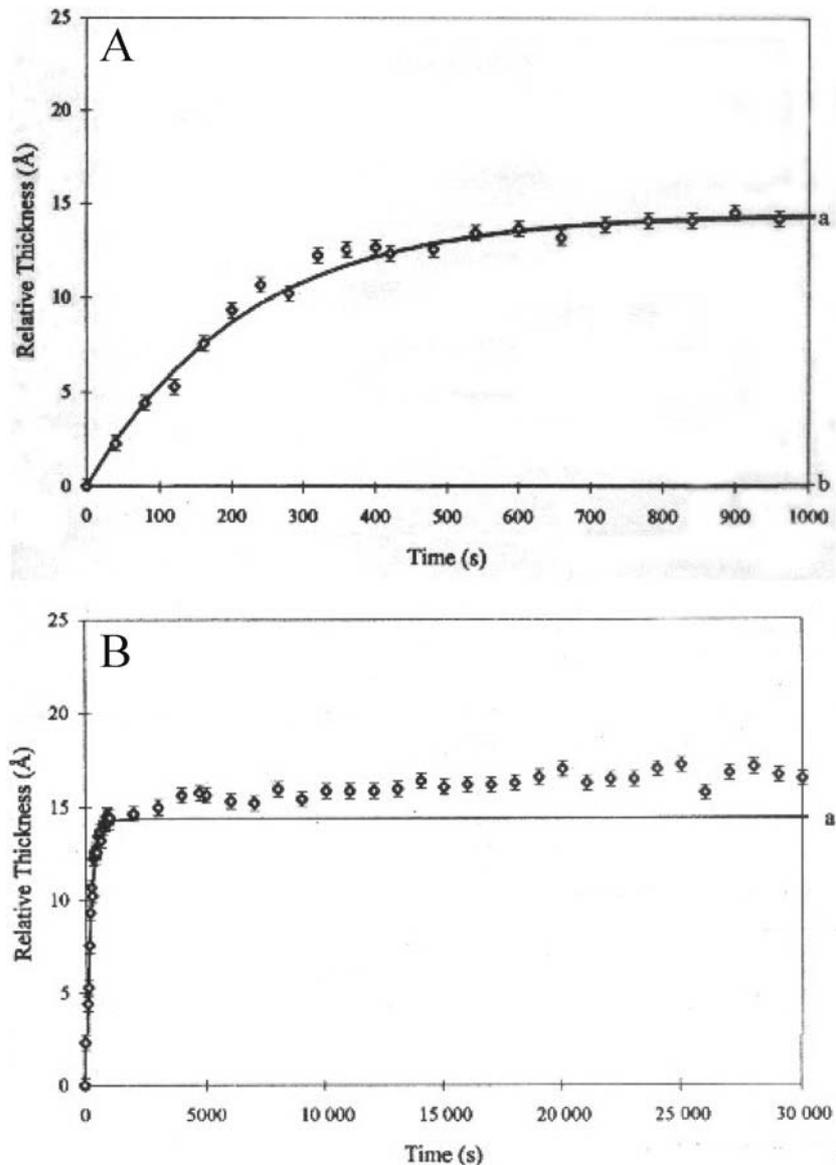


Abbildung 112 Auftragung der Schichtdicken aus SPR-Experimenten vs. Zeit während der Adsorption von Dodecanthiol (0,01 mM) aus Ethanol und auf [Langmuir] basierende Anpassung (a) über 1000 s (A) und über 30000 s (B) aus Literaturstelle 29.

Eine bessere Anpassung an die Meßdaten erfolgte schließlich durch die Summe zweier Exponentialfunktionen (Glg. 34).

$$T_{\max}(t) = T_1(1 - e^{-k_1 t}) + T_2(1 - e^{-k_2 t})$$

Gleichung 34

In diesem Modell wurden zwei Langmuir-Funktionen kombiniert, wobei die Gesamtschichtdicke $T_{\max} = T_1 + T_2$ ist und k_1 und k_2 die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Dieser mathematischen Beschreibung liegt folgender Zwei-Schritt-Prozeß zugrunde: Es erfolgt eine schnelle Adsorption im ersten Schritt, gefolgt von einem langsameren Schritt aus Umorientierung der bereits adsorbierten Thiolat-Moleküle und Adsorption von weiteren Thiol-Molekülen auf die noch freien Adsorptionsplätze. Desorption von Thiolat-Molekülen wurde mit Verweis auf die starke Schwefel-Gold-Bindung von 40-45 kcal/mol als vernachlässigbar angesehen. Da der erste Schritt sehr schnell und der zweite Schritt um zwei Größenordnungen langsamer abläuft, wurden diese als voneinander unabhängig angesehen.

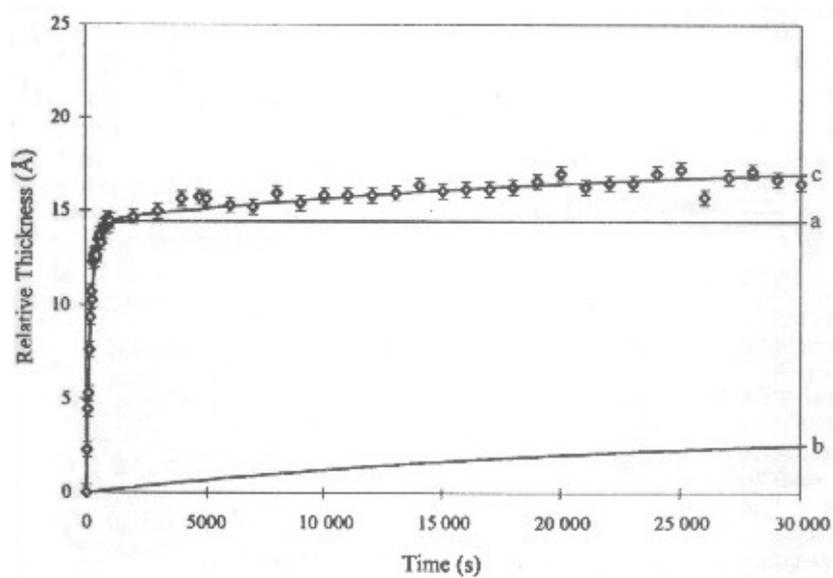


Abbildung 113 Auftragung der Schichtdicken aus SPR-Experimenten vs. Zeit während der Adsorption von Dodecanthiol (0,01 mM) aus Ethanol und auf Glg. 34 basierende Anpassung aus Literaturstelle 29.

Auch über einen Zeitraum von 30000 s ließen sich die Daten gut anpassen. Die ermittelte Schichtdicke betrug $T_1 = 14 \text{ \AA}$, bzw. $T_2 = 4 \text{ \AA}$ für Dodecanthiol (Abbildung 113). Für HDT wurden Geschwindigkeitskonstanten in derselben Größenordnung und entsprechende Schichtdicken gefunden.

Tabelle 11 Geschwindigkeitskonstanten und Schichtdicken nach Glg. 34 für die Adsorption von Dodecanthiol und HDT aus Literaturstelle 29.

	k_1 [s ⁻¹]	k_2 [s ⁻¹]	T_1 [Å]	T_2 [Å]
Dodecanthiol	$(4,5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(4 \pm 5) \cdot 10^{-5}$	14 ± 1	4 ± 1
Hexadecanthiol	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(2,5 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	16 ± 1	5 ± 1

Ausgehend von Glg. 34 wurden die eigenen Meßdaten wie zuvor durch Anpassung der Funktion

$$\Theta(t) = \Theta_1(1 - e^{-k_1 t}) + \Theta_2(1 - e^{-k_2 t}) \quad \text{Gleichung 35}$$

über einen Zeitraum von 600 s analysiert. Die angepaßte Fitkurve mit den Parametern $k_1 = 0,28 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,0016 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\Theta_1 = 0,58$ und $\Theta_2 = 0,14$ stimmt relativ gut mit der Meßkurve überein. Allerdings erreichte die Summe aus Θ_1 und Θ_2 nicht den durch die Normierung auf den Endwert des Bedeckungsgrades festgelegten Wert $\Theta_\infty = 1$. Das weitere Ansteigen der gemessenen Isotherme bis zu diesem Wert blieb unberücksichtigt.

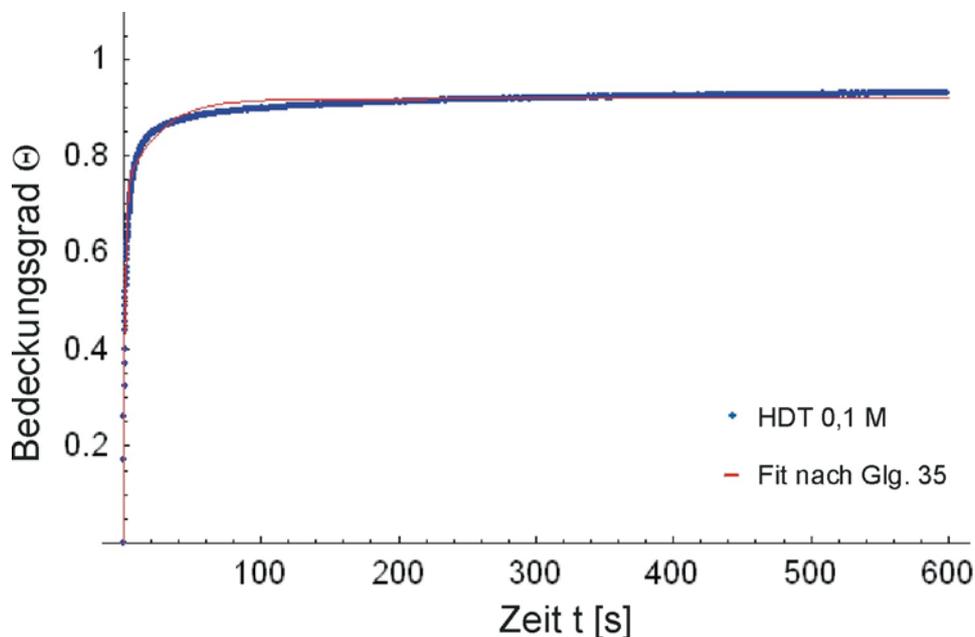
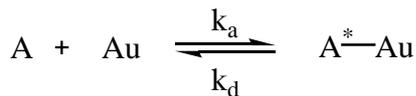


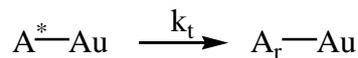
Abbildung 114 Adsorptionsisotherme der Adsorption von HDT (0,1 mM) aus Ethanol als Bedeckungsgrad vs. Zeit und mathematische Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 35.

Aufbauend auf den Erkenntnissen, daß sich die Adsorption von Alkanthiolen offensichtlich in zwei Schritten mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten beschreiben läßt, wurde von Damos et al. ein Modell vorgeschlagen,¹¹⁹ welches sich aus zwei Folgeprozessen zusammensetzt. In einem ersten reversiblen Adsorptionsschritt bindet das Thiol (in Reaktionsschema 3 als Adsorbat A dargestellt) mit einer Geschwindigkeitskonstante k_a zu einer Zwischenstufe A^* an die Goldoberfläche. Mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_d findet die Rückreaktion, also die Desorption statt.



Reaktionsschema 4

In einer Folgereaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_t kommt es zu einer Umorientierung der adsorbierten Thiolate wodurch die Monoschicht durch das Adsorbat der Form A_r in ihrer endgültigen Form gebildet wird (Reaktionsschema 4). Der Vorgang der Umorientierung wurde einer Streckung der aliphatischen Ketten zugeordnet. Diese liegen zunächst noch in einer teilweisen cis-Anordnung der Methylengruppen vor.



Reaktionsschema 5

Für den ersten reversiblen Adsorptionsschritt wird die zeitliche Änderung des Bedeckungsgradanteils Θ_1 durch das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d\Theta_1}{dt} = k_a C (k_a C + k_d + k_t) \Theta_1 - k_a C \Theta_2$$

Gleichung 36

beschrieben. Für den zweiten Schritt, die Besetzung der durch die Umorientierung der Thiolat-Ketten zugänglich gemachten Adsorptionsplätze, wird die zeitliche Änderung dieses Bedeckungsgradanteils Θ_2 mit dem Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d\Theta_2}{dt} = k_t \Theta_1$$

Gleichung 37

angegeben. C ist die Konzentration des Thiols. Durch Integration ergeben sich

$$\Theta_1 = \frac{-k_a C}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \left(e^{k_{obs,1}t} - e^{k_{obs,2}t} \right)$$

Gleichung 38

und

$$\Theta_2 = \frac{-k_a C}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \left(\frac{k_t}{k_{obs,1}} \left(1 - e^{k_{obs,1}t} \right) - \frac{k_t}{k_{obs,1}} \left(1 - e^{k_{obs,2}t} \right) \right)$$

Gleichung 39

Der Gesamtbedeckungsgrad als Funktion der Zeit wurde mit

$$\Theta_{\text{ges}}(t) = \frac{-k_a C(k_t - k_{\text{obs},1})}{(k_{\text{obs},1} - k_{\text{obs},2})k_{\text{obs},1}} (1 - e^{-k_{\text{obs},1}t}) + \frac{-k_a C(k_t - k_{\text{obs},1})}{(k_{\text{obs},1} - k_{\text{obs},2})k_{\text{obs},2}} (1 - e^{-k_{\text{obs},2}t}) \quad \text{Gleichung 40}$$

angegeben, wobei

$$k_{\text{obs},1} = \frac{k_a C + k_d + k_t}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_a C + k_d + k_t}{2}\right)^2 - k_a k_t C} \quad \text{Gleichung 41}$$

und

$$k_{\text{obs},2} = \frac{k_a C + k_d + k_t}{2} - \sqrt{\left(\frac{k_a C + k_d + k_t}{2}\right)^2 - k_a k_t C} \quad \text{Gleichung 42}$$

gelten. Die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten sind über

$$k_{\text{obs},1} + k_{\text{obs},2} = k_a C + k_d + k_t \quad \text{Gleichung 43}$$

und

$$k_{\text{obs},1} k_{\text{obs},2} = k_a k_t C \quad \text{Gleichung 44}$$

miteinander verknüpft. Daß der Gesamtbedeckungsgrad

$$\Theta_{\text{ges}} = \Theta_1 + \Theta_2 \quad \text{Gleichung 45}$$

ist, wurde nicht explizit angegeben, muß jedoch so angenommen werden („... Θ_1 is the coverage in the first stage of the adsorption, Θ_2 represents the coverage for an assembled monolayer, and $\Theta_{[\text{ges}]}$ is the coverage for the overall adsorption process.“). Die Tatsache, daß Besetzungswahrscheinlichkeit für die durch den Umorientierungsprozeß freigesetzten Adsorptionsplätze wesentlich geringer sein muß als für die freien Adsorptionsplätze zur Bildung des ersten Bedeckungsgradanteils Θ_1 , findet in diesem Ansatz keine Berücksichtigung. Anschaulich wird die Problematik deutlich, wenn man eine Oberfläche betrachtet, die insgesamt vollständig durch Bedeckungsgradanteile Θ_1 und Θ_2 besetzt ist. Neue Thiole können nur auf Adsorptionsplätzen adsorbieren, die durch die Umorientierung der bereits adsorbierten Thiolate zugänglich gemacht werden. Durch die benachbarten Thiolate wäre die Adsorption aus sterischen Gründen behindert und sicher mit einer deutlich kleineren Geschwindigkeitskonstante behaftet. Aus mathematischer Sicht ist an diesem Ansatz außerdem problematisch, daß durch die Einführung der Variablen $k_{\text{obs},1}$ und $k_{\text{obs},2}$ ein Differentialgleichungssystem mit vier anstatt wie im Modell vorgesehen mit drei Variablen

erhalten wurde. Zudem ist nicht ersichtlich, ob die mathematische Anpassung dieser Variablen unabhängig voneinander vorgenommen wurde. Tatsächlich aber sind sie resultierend aus Glg. 41 und Glg. 42 nicht unabhängig voneinander bestimmbar. Das bedeutet, daß es möglich ist, daß durch die Anpassung durch Glg. 40 Werte für $k_{\text{obs},1}$ und $k_{\text{obs},2}$ gefunden wurden, die bei Betrachtung von Glg. 41 und Glg. 42 auf unterschiedlichen Werten von k_a , k_d und k_t basieren.

Bei genauer Betrachtung von Glg. 40 wird deutlich, daß es sich im Prinzip um die Summe zweier Exponentialfunktionen handelt, wie sie auch von DeBono et al. zur Anpassung der Meßdaten verwendet wurde. Im Unterschied dazu beinhaltet das Modell von Damos et al. einen Desorptionsschritt und berücksichtigt die Abhängigkeit der Bildung des zweiten Bedeckungsgradanteils Θ_2 von der Bildung des ersten Bedeckungsgradanteils Θ_1 . Die ermittelten Werte für die Konstanten $k_a = (11,5 \pm 0,2) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_d = (6 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ zeigen aber, daß ein Desorptionsschritt durchaus vernachlässigt werden kann, da k_a um vier Größenordnungen größer ist als k_d . Die Geschwindigkeitskonstante für den Umorientierungsprozeß wurde mit $k_t = (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ angegeben. Da $k_a \gg k_t$ ist, kann wie schon von DeBono angenommen werden, daß die Prozesse näherungsweise als voneinander unabhängig angesehen werden können. Es ergibt sich also durch die Einführung eines Desorptionsschrittes und der Berücksichtigung der Abhängigkeit des Folgeprozesses kein Vorteil gegenüber dem einfacheren Modell nach DeBono.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, daß sich die Adsorption von Alkanthiolen wie von DeBono et al. näherungsweise durch zwei Folgeprozesse mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten beschreiben läßt. Ein sich daran anschließender Langzeitprozeß wird offensichtlich nicht erfaßt. Teilweise konnte dies auf eine zu kurze Meßzeit zurückgeführt werden, so daß das Fehlen dieses Schrittes im Modell und der mathematischen Anpassung nicht auffiel. Dabei gibt es Hinweise auf die Existenz eines dritten Schrittes im Adsorptionsprozeß: Einen Einblick auf molekularer Ebene erlaubt eine Form der schwingungsspektroskopischen Untersuchung an Oberflächen, z.B. durch Sum Frequency Generation (SFG). Durch Summenfrequenzerzeugung ist diese über nichtlineare optische Suszeptibilitäten zweiter Ordnung sensitiv gegenüber der Konformation der einzelnen Molekülfragmente (Abbildung 115). Himmelhaus et al. zeigten, daß sich adsorbierte Alkanthiolate nach der Ausbildung der Schwefel-Gold-Bindung langsam ausrichten. Erkennbar war dies an der Konformation der Methylengruppen, die sich schließlich in eine *all trans*-Konformation begaben. Erst in einem dritten, wesentlich

langsameren Prozeß orientierten sich auch die endständigen Methylgruppen, um einen vollständig geordneten SAM zu bilden.

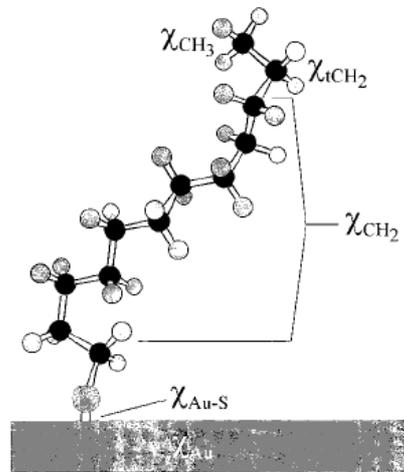


Abbildung 115 Schematische Darstellung eines adsorbierten Alkanthiols und verschiedener nichtlinearer optischer Suszeptibilitäten zweiter Ordnung χ .

Für die Auswertung der eigenen Meßdaten wurde ein dritter Schritt im Adsorptionsprozeß einzubezogen. Dieser wurde durch die Aufnahme der Meßwerte über 24 h und die anschließende Normierung auf einen Bedeckungsgrad von $\Theta_{\infty} = 1$ mit erfaßt.

Die Anpassung an die eigenen Meßdaten erfolgte schließlich durch die Summe dreier Exponentialfunktionen (Glg. 46). Die ersten beiden Terme sind analog der Funktion zur Anpassung der Meßdaten nach den Ausführungen von DeBono (Glg. 34), nur daß anstelle der Schichtdicken T_1 und T_2 die Bedeckungsgradanteile Θ_1 und Θ_2 eingesetzt wurden. Der dritte Term soll den letzten Schritt im Adsorptionsprozeß, die Besetzung der dem Bedeckungsgradanteil Θ_3 zuzuordnenden Adsorptionsplätze beschreiben. k_1 , k_2 und k_3 sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Im Unterschied zu DeBono et al. war durch die Einführung der Randbedingung $\Theta_{\text{ges}} = \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = 1$ in der Fitprozedur und die Normierung der Meßdaten auf $\Theta_{\infty} = 1$ sichergestellt, daß dieser Langzeitprozeß Berücksichtigung fand.

$$\Theta_{\text{ges}}(t) = 1 - (\Theta_1 e^{-k_1 t} + \Theta_2 e^{-k_2 t} + \Theta_3 e^{-k_3 t})$$

Gleichung 46

(Gleichung 46 ist identisch mit Gleichung 32 mit $i = 3$.) Die angepaßte Fitkurve mit den Parametern in Tab. stimmt sehr gut mit der Meßkurve überein (Abbildung 116, Tabelle 12).

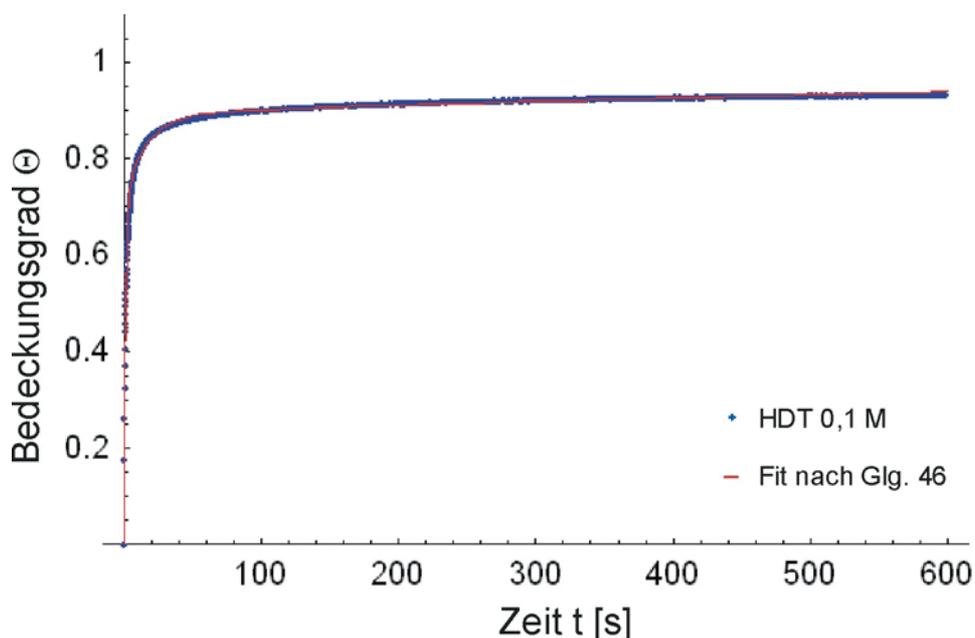


Abbildung 116 Adsorptionsisotherme der Adsorption von HDT (0,1 mM) aus Ethanol als Bedeckungsgrad vs. Zeit und mathematische Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 46.

Tabelle 12 Geschwindigkeitskonstanten und Bedeckungsgradanteile nach Glg. 46 für die Adsorption von HDT (0,1 mM) aus Ethanol.

k_1 [s^{-1}]	$(8,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
k_2 [s^{-1}]	$(6,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
k_3 [s^{-1}]	$(9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
Θ_1	$0,71 \pm 0,01$
Θ_2	$0,18 \pm 0,004$
Θ_3	$0,11 \pm 0,001$

Dieser mathematischen Beschreibung kann, basierend auf den Ergebnissen von Himmelhaus et al., folgender Drei-Schritt-Prozeß zugeordnet werden: Zunächst erfolgt im ersten Schritt eine schnelle Adsorption ($k_1 = 0,83 s^{-1}$) bis zu einem Bedeckungsgradanteil Θ_1 von etwa 0,7 (entspricht dem ersten Term in Glg. 46 in Abbildung 117). (Zur besseren Anschaulichkeit sind die drei Terme in Abbildung 117 zusätzlich getrennt dargestellt. Die Summe ergibt die Fitfunktion nach Glg. 46). Die aliphatischen Ketten der adsorbierten Thiolate sind zunächst noch sehr ungeordnet. In einem langsameren Schritt erfolgt eine Umorientierung, indem sich

die Methylen-Einheiten der Thiolat-Ketten in eine *all trans*-Konformation begeben. Dadurch werden zusätzliche Adsorptionsplätze freigegeben und können bis zu einem Gesamtbedeckungsgrad von etwa 0,9 besetzt werden. Dies geschieht infolge der sterischen Hinderung durch die bereits adsorbierten Moleküle deutlich langsamer ($k_2 = 0,062 \text{ s}^{-1}$). In einem dritten und noch langsameren Schritt ($k_3 = 0,0009 \text{ s}^{-1}$) werden die letzten verbleibenden Methylgruppen in eine *all trans*-Konformation überführt. Schließlich kann der verbleibende Bedeckungsgradanteil Θ_3 von etwa 0,1 kann bis zur vollständigen Ausbildung der Monoschicht besetzt werden.

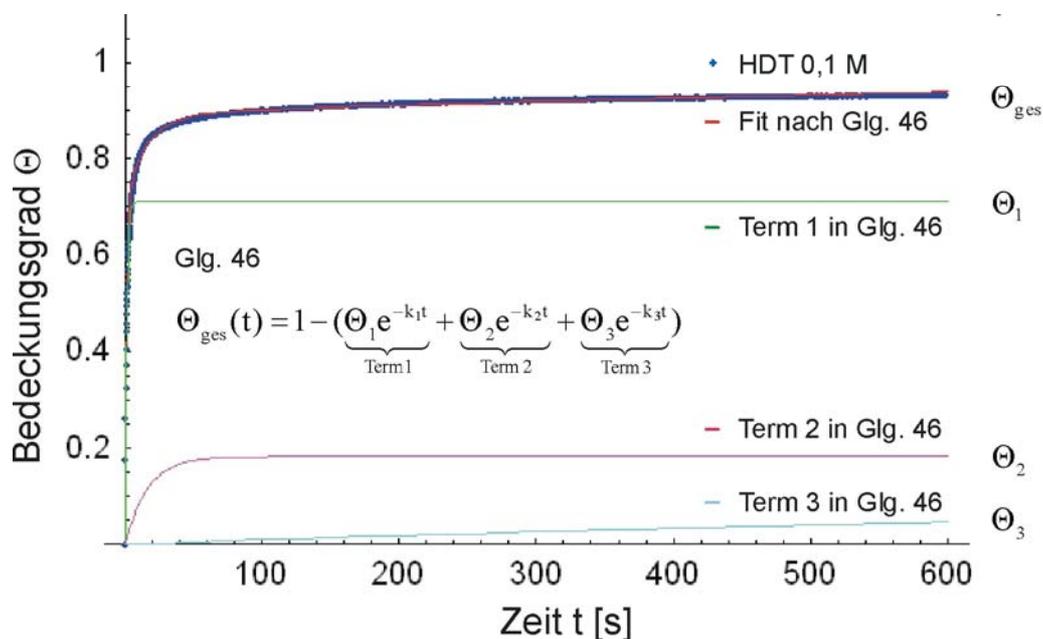


Abbildung 117 Adsorptionsisotherme der Adsorption von HDT (0,1 mM) aus Ethanol als Bedeckungsgrad vs. Zeit und mathematische Anpassung an die Meßdaten nach Glg. 46. Die drei Terme aus Glg. 46 sind zusätzlich getrennt dargestellt.

Mit Hilfe der mathematischen Anpassung durch die Summe dreier Exponentialfunktionen ist es gelungen, die Meßkurven anzupassen und die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten und Bedeckungsgradanteile zu bestimmen. Diese wurden drei Schritten während des Adsorptionsprozesses zugeordnet, von denen angenommen wurde, sie seien unabhängig voneinander und jeweils von erster Ordnung bezüglich der Geschwindigkeitsgesetze. Nur die Tatsache, daß die Meßdaten gut angepaßt werden konnten, belegt nicht die Richtigkeit der verwendeten Funktion zur Anpassung, da diese insgesamt sechs anzupassende Variablen

beinhaltet. Je mehr freie Variablen eine derartige Fit-Funktion enthält, desto weniger ist sie geeignet, die Richtigkeit eines angenommenen Modells zu beweisen.

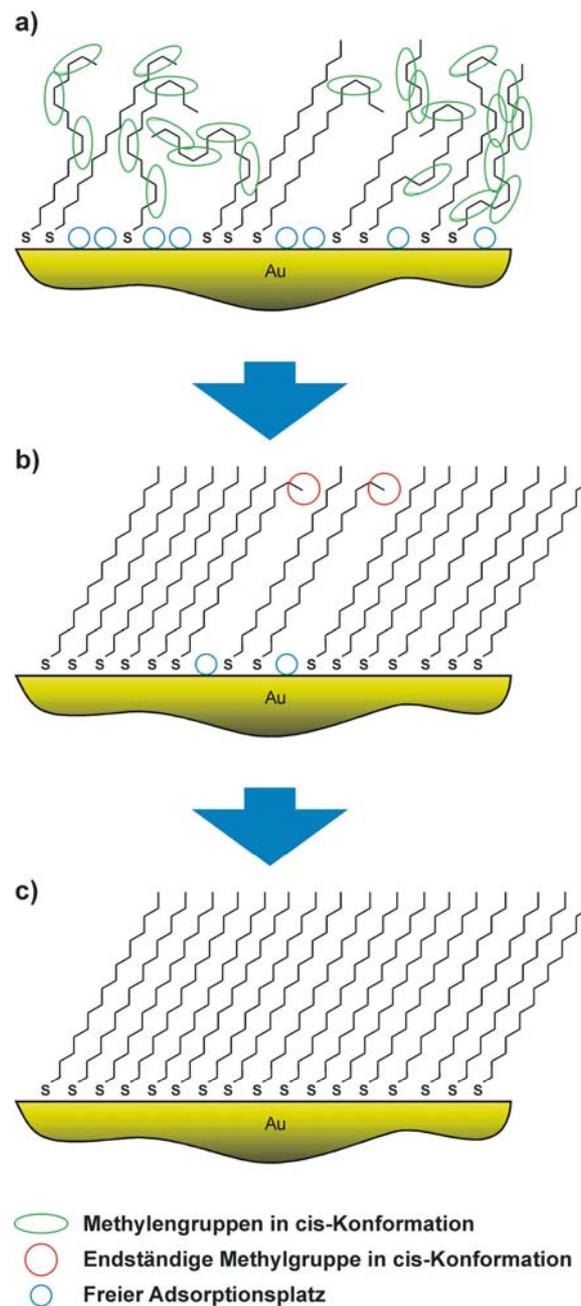


Abbildung 118 Schematische Darstellung der Bildung von Alkanthiolat-SAMs in drei Schritten: Schnelle Adsorption im ersten Schritt bildet eine ungeordnete Schicht (a). Durch Umorientierung werden die Ketten in eine gestreckte *all trans*-Konformation überführt (b). In einem letzten Schritt wird eine vollständige Monoschicht gebildet, indem die letzten Methylgruppen in eine *all trans*-Konformation übergehen (c).

Ein Modell, das physikalisch sinnvoll sein soll, müßte drei voneinander abhängige Folgeprozesse beinhalten, welche wahrscheinlich nicht alle erster Ordnung bezüglich ihrer Geschwindigkeitsgesetze wären. Der erste Schritt der Adsorption ließe sich durch ein Modell nach Langmuir beschreiben, wobei dieses keinen Desorptionsschritt beinhalten würde. Dafür aber müßte es berücksichtigen, daß während des ersten schnellen Adsorptionsschrittes eine bestimmte Anzahl n an Adsorptionsplätzen Z durch die adsorbierten Thiolate (Adsobat A) besetzt würden:



Diese Anzahl n würde auch durch die adsorbierten Thiolate blockierte Nachbarplätze einschließen. Legt man die Vorstellung zugrunde, daß durch den zweiten Schritt, der Umorientierung von $A'Z$, eine Anzahl x dieser Adsorptionsplätze für weitere Adsorbatmoleküle A zugänglich gemacht und durch diese besetzt würden, ergibt sich



Werden schließlich auch die letzten y Adsorptionsplätze in einem noch langsameren Prozeß freigegeben und besetzt, wird die Monoschicht in ihrer endgültigen Form AZ gebildet:



In diesem Ansatz muß die Randbedingung $n - x - y = 1$ erfüllt sein.

Von Mavelli wurde ein Modell vorgeschlagen, welches einen ähnlichen Ansatz vorsieht.¹²⁰

Aus den Reaktionsschemata können entsprechenden Geschwindigkeitsgesetze formuliert werden. Man erhält schließlich ein Differentialgleichungssystem, welches mit Hilfe eines Runge-Kutta-Algorithmus gelöst und an die Meßdaten angepaßt werden kann. Die Ergebnisse dieser laufenden Auswertungen werden jedoch Gegenstand von Forschungen sein, die sich an diese Arbeit anschließen werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Sensorherstellung durch Mikrofabrikation

5.1.1 Herstellung der Masken für die Photolithographie

Das Design für die Strukturen der Sensoren wurde graphisch mit AutoCAD 2000 entworfen und in Form von Umrissen gezeichnet. Von der Fa. L. Zitzmann GmbH wurde durch hochauflösenden Photoplot (minimale Strichbreite 20 μm) eine Transparentfolie hergestellt in der die Umriss der Strukturen schwarz gefüllt waren. Befand sich im Inneren eines geschlossenen Umrisses wiederum eine Struktur mit geschlossenem Umriß, war diese im Photoplot nicht schwarz gefüllt. Alle Strukturen befanden sich im Inneren zweier konzentrischer Kreise deren Durchmesser 100 mm bzw. 99,9 mm betragen, so daß im Photoplot ein schwarzer Kreis um die Strukturen herum vorhanden war (Abbildung 119). Dieser diente als Markierung, um eine Maske auszuschneiden, die an die verwendeten Siliziumwafer im Durchmesser von 100 mm angepaßt war. Nach Möglichkeit wurden alle Strukturen redundant im Maskendesign integriert. So wurde sichergestellt, im Falle eines Fehlers beim Photoplot oder im anschließenden photolithographischen Prozeß an anderer Stelle die gewünschte Struktur noch einmal vorhanden war. Testmuster mit verschiedenen Linienbreiten in horizontaler und vertikaler Ausrichtung wurden integriert, um die Qualität des Photoplots und des Ergebnisses aus dem photolithographischen Prozeß schnell überprüfen zu können.

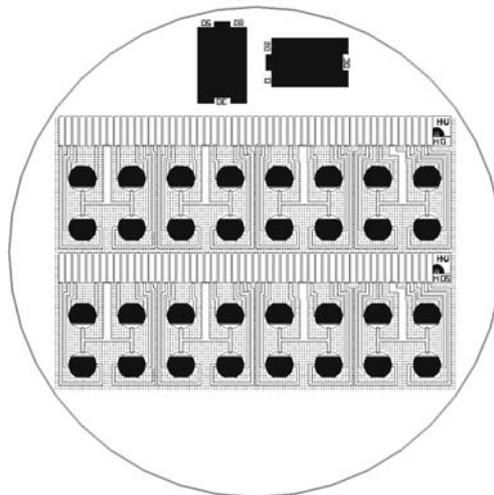


Abbildung 119 Maske zweier CV-Sensor-Arrays mit integrierten Testmustern und Kreismarkierung.

5.1.2 Herstellung der Abgußvorlage zur Herstellung von Stempeln μ CP durch Photolithographie

4"-Silizium-Wafer (WaferNet Inc.) beliebiger Orientierung und Dotierung und frei von Polierfehlern wurden original verpackt verwendet. Die Wafer wurden mittels Spin-Coating mit dem Photoresist SU-8 10 (MicroChem Corp.) beschichtet. Es wurden ca. 2 bis 3 ml Photolack auf den Wafer gegeben, die Rotationsgeschwindigkeit wurde je nach gewünschter Schichtdicke variiert (siehe Abbildung 31), die Rotationszeit betrug 15 s. Für die Adsorptionssensoren und die CV-Sensoren wurden Profiltiefen von etwa 10 μ m bis 20 μ m eingestellt. Auf einer Heizplatte wurden die so beschichteten Wafer 4 min einem Softbake bei 70°C unterzogen. Die Belichtung erfolgte über 20 s mit einem Gerät der Fa. Karl Süss, ausgestattet mit einer Quecksilberdampfampe. Nach einem Post Exposure Bake von 1 min bei 65°C und weiteren 2 min bei 95°C wurde der Wafer in Propylenglycolmonomethyletheracetat (PGMEA, MicroChem Corp.) unter Umschwenken der Entwicklungsschale bis zum vollständigen Herauslösen der Strukturen entwickelt, gründlich mit 2-Propanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und Staub-frei verpackt. Diese Arbeiten wurden in einem Reinraum-Labor (Klasse 100) durchgeführt.

Alternativ wurde SU-8 2 (MicroChem Corp.) zur Herstellung dünnerer Lackschichten verwendet.

Die Schichtdicke wurde durch Profilometrie oder durch lichtmikroskopische Querschnittsaufnahmen bestimmt.

5.1.3 Herstellung der PDMS-Stempel für μ CP

Zunächst wurde die Abgußvorlage zusammen mit einem offenen Glas, in dem sich 2 bis 3 Tropfen 1,1,2,2-Tetrahydroperfluortrichlorsilan befanden, in einen Exsikkator gegeben. Mit einer Drehschieberpumpe wurde 10 min evakuiert und die Abgußvorlage ca. 4 h im statischen Vakuum belassen. Durch diesen CVD-Prozeß wurde die Adhäsion von PDMS auf der aus dem photolithographischen Prozeß erhaltene Abgußvorlage verringert. PDMS (SYLGARD[®] 184 Silicone Elastomer, Dow Corning Corp.) wurde gründlich mit SYLGARD[®] 184 Curing Agent (Dow Corning Corp.) im Verhältnis 10:1 verrührt und im Exsikkator durch eine Membranpumpe im Vakuum entgast, bis keine Bläschen mehr auftraten. Die Abgußvorlage wurde mit der strukturierten Seite nach oben in eine PS-Petrischale gegeben und das PDMS-Gemisch darübergegossen. Anschließend wurde nochmal im Exsikkator im Vakuum entgast,

um auf der Oberfläche der Abgußvorlage haftende Bläschen zu entfernen. Die Petrischale wurde 3 h bei 50°C oder 1 h bei 100°C im Trockenschrank gelagert. Nach dem Aushärten wurde der Abguß vorsichtig von der Abgußvorlage getrennt und der Bereich mit den Strukturen als rechteckige Stempel aus dem PDMS-Abguß mit einem Skalpell ausgeschnitten und Staub-frei verpackt.

Alternativ wurde das Mischungsverhältnis von PDMS zum zugehörigen Curing Agent für weichere Mischung bis zu 11:1 bzw. für härtere Mischung bis zu 9:1 variiert.

Vor der ersten Nutzung für Micro-Contact Printing wurden den Stempeln ethanollösliche Verunreinigungen durch Soxleth-Extraktion mit Ethanol über Nacht entzogen.

5.1.4 Herstellung der Goldsubstrate für μ CP und die Ellipsometrie durch Elektronenstrahlverdampfung

Mikroskopie-Objektträger mit geschliffener Kante (45°, 2,5 cm x 7,5 cm, Nr. 631Q9466, VWR International) wurden unter fließendem Wasser von anhaftendem Schleifstaub befreit und 30 min oder länger in frisch angesetzter Schwefelsäure/30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung (3:1) getaucht, mit Wasser gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und Staub-frei verpackt. Die gereinigten Objektträger wurden in speziell gefertigten Substrathaltern (Abbildung 120) im Rezipienten einer Elektronenstrahl-Verdampfungsanlage (Leybold) positioniert und Chrom- und Gold-Granulat in Graphit-Tiegeln (Tiegeleinsatz 25 Elektrographit, Außendurchmesser 22 mm, Höhe 9 mm, Leybold) in die jeweiligen Tiegelhalter für die Dampfquelle gegeben.

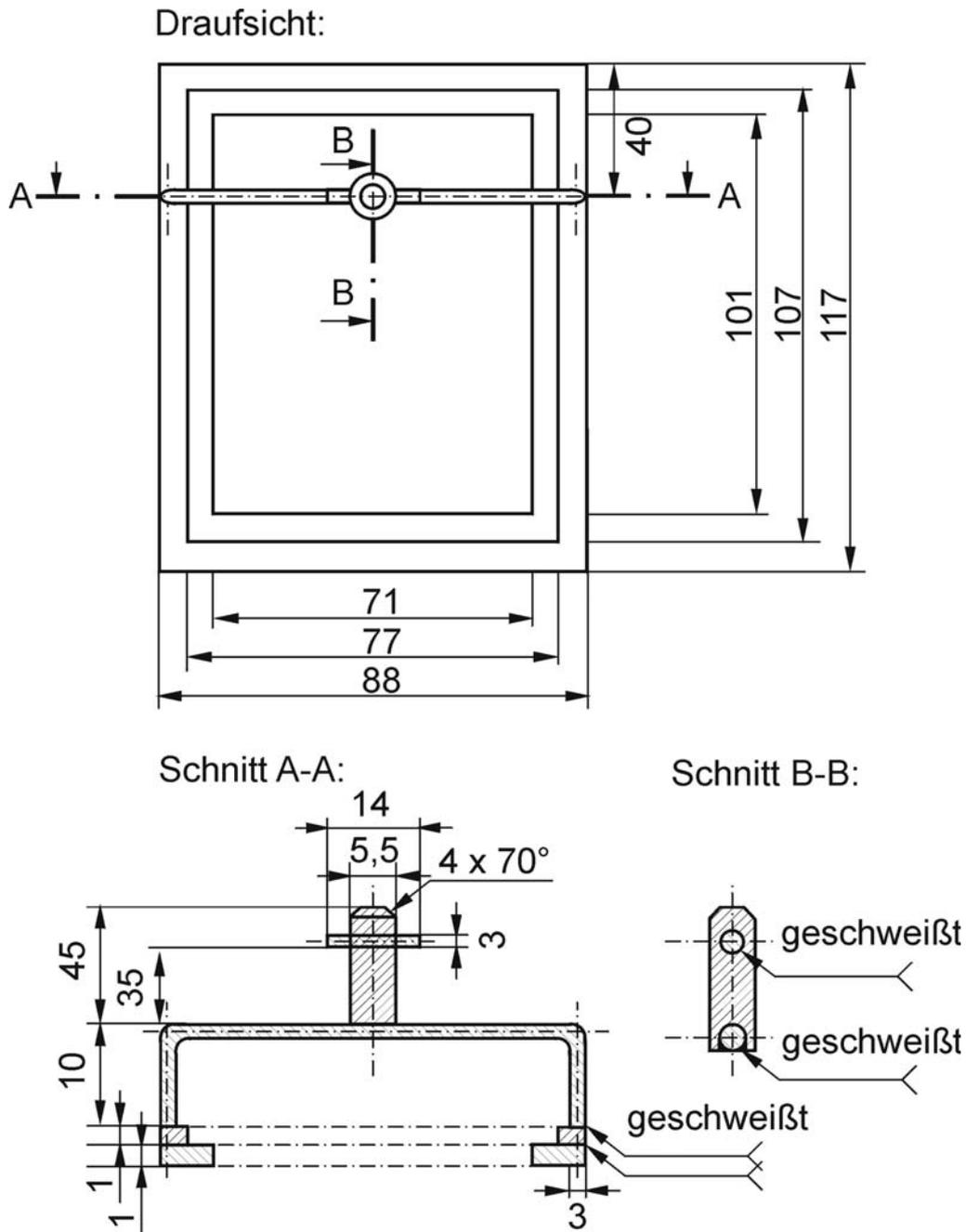


Abbildung 120 Konstruktionszeichnung eines Substrathalters für Mikroskopieobjektträger.

Der Rezipient wurde ca. 2 h bis zu einem Druck von $< 10^{-5}$ mbar evakuiert. Zunächst wurde eine 1,5 bis 2,0 nm dicke Chromschicht mit einer Aufdampfrate von 0,1 nm/s aufgedampft. Durch Austauschen der Tiegel wurde anschließend auf die Chrom-beschichteten Objektträger eine Goldschicht mit einer Aufdampfrate von 0,1 nm/s aufgedampft. Für die Herstellung von Adsorptionssensoren betrug die Schichtdicke des Goldes 25 nm bzw. für die CV-Sensoren 50 nm.

Alternativ wurden auf gleiche Weise original verpackte 4"-Silizium-Wafer (WaferNet Inc.) der Orientierung (100) mit 5 nm Chrom und 200 nm Gold bedampft.

Nach dem Belüften der Anlage wurden die Substrate Staub-frei verpackt. Um die Haftung der Goldschichten zu überprüfen, wurde ein Streifen Tesa-Film (Tesa, Beiersdorf) aufgeklebt, der sich wieder abziehen ließ, ohne die Goldschicht abzureißen oder zu schädigen.

5.1.5 μ CP und naßchemisches Ätzen

Das μ CP erfolgte in einem speziell konstruierten Handschuhkasten, um die Kontamination durch Staub gering zu halten. 0,7 g (2 mmol) HDT wurden in 250 ml Ethanol gelöst ($c = 1$ mmol/l). Die Ätzlösung wurde aus zwei getrennten Lösungen hergestellt, die erst direkt vor Gebrauch im Volumenverhältnis 1:1 gemischt wurden. Lösung 1 bestand aus 2 l einer wäßrigen Lösung von 224 g (3,39 mol, $c = 1,70$ mol/l) Kaliumhydroxid (85%ig), 100 g (400 mmol, $c = 200$ mmol/l) Natriumthiosulfat-Pentahydrat, 13 g (40 mmol, $c = 20$ mmol/l) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 1,7 g (40 mmol, $c = 2,0$ mmol/l) Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat hergestellt. Der Stempel wurde vor der ersten Benutzung mehrere Stunden in der ethanolschen Hexadecanthiollösung gelagert. Vor jedem Stempel-Vorgang wurde die HDT-Lösung mit dem Stempel für ca. 20 s in ein Ultraschallbad gestellt, anschließend mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Um die strukturierte Monoschicht auf der Goldoberfläche zu erzeugen, wurde der Stempel vorsichtig auf das Goldsubstrat gedrückt und nach ca. 30 Sekunden vorsichtig wieder abgelöst. Der Stempel wurde mit Ethanol gespült und entweder für den nächsten Stempel-Vorgang wieder in die HDT-Lösung gegeben oder im Stickstoffstrom getrocknet und Staub-frei verpackt. Der Objektträger wurde je nach Schichtdicke der aufgedampften Goldschicht einige Minuten bei Raumtemperatur in die Ätzlösung getaucht, bis das Gold an den nicht durch den SAM beschichteten Stellen aufgelöst war. Hierfür wurde ein Färbegestell für zehn Mikroskopie-Objektträger (Nr. 631F9321, VWR International) und ein zugehöriger Glaskasten zur Aufnahme des Färbegestells (Nr. 631F9328, VWR International) verwendet. Während des Ätzens wurde die Lösung gerührt. Eine Ätzlösung konnte je nach Anzahl der gestempelten Substrate und geätzter Goldfläche mehrfach verwendet werden. Die Ätzlösung wurde erneuert, wenn die Ätzdauer merklich anstieg und sich die Farbe der Lösung von gelb nach gelbgrün veränderte. Anschließend wurden die Substrate entnommen, mit Wasser und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

5.1.6 Plasmabehandlung zur Reinigung von Goldoberflächen und Entfernung von Alkanthiolat-SAMs

Alle Proben wurden in induktiv angeregtem Plasma, erzeugt in einem Harrick Plasma Cleaner/Sterilizer PDG-32G, behandelt. Der notwendige Druck wurde durch eine Drehschieberpumpe (Vacuubrand RD 4) erzeugt und durch ein Feinventil am Rezipienten des Plasmareinigers reguliert. Der Druck wurde durch ein MKS PDR 2000 Dual Capacitance Manometer bestimmt und betrug für die verwendeten Prozeßgase Sauerstoff und Luft ca. 2 mbar bzw. für Wasserstoff ca. 3 mbar. Der Prozeßgasfluß wurde nicht bestimmt.

5.1.7 Elektrochemische Abscheidung von Gold

Für die elektrochemische Abscheidung von Gold wurde ein kommerzielles Goldbad Auruna 530 (Degussa) verwendet, welches zusätzlich Cobaltionen enthielt (2% im abgeschiedenen Goldüberzug). Eine Platinelektrode diente als Anode, der strukturierte Goldfilm im Abstand von ca. 1,5 cm als Kathode. Ein 1 mm breiter Streifen an der Kante der Objekträger, an der sich die Kontaktflächen befanden, sollte nicht beschichtet werden, und wurde daher mit Tesa-Film (Tesa, Beiersdorf) abgeklebt (Abbildung 52). Bei einem Potential von -1,5 V und einer Stromdichte von ca. 6 mA/cm² wurde bei 30°C für 20 min Gold kathodisch abgeschieden. Die Schichtdicke wurde nicht bestimmt. Das Substrat wurde mit Wasser und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

5.1.8 Elektrochemische Abscheidung von Silber

Für die elektrochemische Abscheidung von Silber wurden 50 ml einer wäßrigen Lösung aus 1,8 g (13 mmol, c = 270 mmol/l) Silbercyanid, 3 g (50 mmol, c = 900 mmol/l) Kaliumcyanid und 2,25 g (16,3 mmol, c = 326 mmol/l) Kaliumcarbonat verwendet. Eine Platinelektrode diente als Anode, ein strukturierter Goldfilm im Abstand von ca. 1,5 cm als Kathode. Bei einem Potential von -2 V und einer Stromdichte von ca. 75 mA/cm² wurde für 30 s Silber kathodisch abgeschieden. Die Schichtdicke betrug 200 nm. Das Substrat wurde mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

5.1.9 Herstellung von Silberchlorid durch elektrolytische Oxidation von Silber

Für die elektrolytische Oxidation von Silber zu Silberchlorid wurden ca. 50 ml einer 0,1 M HCl-Lösung verwendet. Eine Silberelektrode diente als Kathode. Bei einem Potential von 1 V

und einer Stromdichte von ca. 10 mA/cm^2 wurde das Silber für 5 s anodisch teilweise oxidiert. Das Substrat wurde mit wenig Wasser gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und lichtgeschützt verpackt.

5.2 Oberflächencharakterisierung

5.2.1 Ellipsometrie

Die Schichtdickenmessungen wurden mit einem Ellipsometer SE 400 (Sentech Instruments GmbH) unter einem Einfallswinkel von 70° und bei einer Wellenlänge von 633 nm durchgeführt. Für die organische Monoschicht wurde ein komplexer Brechungsindex von $n = 1,45$ für den Realteil und $k = 0$ für den Imaginärteil angenommen. Für die Schichtdickenuntersuchungen wurden Bruchstücke von mit 200 nm Gold beschichteten Siliziumwafern von ca. 1 cm^2 Fläche, die vor Gebrauch 30 s im Wasserstoffplasma gereinigt wurden, verwendet. Die Siliziumwafer der Orientierung (100) konnten parallel und orthogonal zum Flat (abgeschliffener Bereich an der Kante des Wafers) mit Hilfe einer Wolframcarbid-Spitze gebrochen werden. Auf jedem Substrat waren drei ellipsenförmige Bereiche gekennzeichnet, in denen die Substratwerte aufgenommen wurden, so daß nach der Präparation der Monoschichten genau diese Bereiche wieder für die Schichtdickenbestimmung zugeordnet werden konnten. Zunächst wurden für jeden der drei Bereiche die Substrat-Werte für Ψ und Δ bestimmt und über die zum Ellipsometer gehörende Software im Computer gespeichert. Die zu untersuchenden Proben wurden gemäß den Ausführungen in xxx präpariert und schließlich erneut die Werte für Ψ und Δ bestimmt. Über die Software wurden die Schichtdicken, die sich aus den Wertepaaren für Ψ und Δ ergaben, bestimmt.

Mehrere Varianten zur Schichtdickenbestimmung durch Ellipsometrie wurden angewendet:

A) Zur Untersuchung von Goldoxid, welches durch Behandlung im Sauerstoffplasma hergestellt wurde, wurden die Werte $n = 3,24$ und $k = 1,09$ für den Komplexen Brechungsindex eingesetzt.⁸⁸

B) Schichtdickenmessungen wurden auf einem Teil der unstrukturierten Fläche des gemeinsamen Masseanschlusses der Adsorptionssensor-Chips durchgeführt. Diese waren aus mit 100 nm Gold beschichteten Mikroskopie-Objektträgern hergestellt worden.

C) Kontinuierliche Schichtdickenmessungen wurden alle 3 s in einer Zelle für die in situ Ellipsometrie in Lösung durchgeführt. Diese Messung wurde in nur einem Bereich des Substrates durchgeführt. Hier wurde für den komplexen Brechungsindex des umgebenden Mediums der des verwendeten Lösungsmittels Ethanol eingesetzt. Für den Realteil wurde

$n = 1,37$ und für den Imaginärteil $k = 0$ angenommen. Etwa 2 min nachdem die Messung gestartet wurde, wurden unter Rühren einige Tropfen konzentrierter Thiollösung (wenige Tropfen HDT in wenigen ml Ethanol) zugegeben.

5.2.2 Kontaktwinkelmessungen

Alle Kontaktwinkelmessungen wurden am sitzenden Tropfen (Sessile Drop-Methode) bei fortschreitendem Kontaktwinkel (Advancing Contact Angle) mit einem Multiskop (Optrel GBR) durchgeführt. Wassertropfen wurden mit einer Mikroliterspritze auf die zu untersuchende Oberfläche gegeben. Die Konturen der Tropfen wurden durch eine CCD-Kamera aufgenommen und die Kontaktwinkel durch eine zugehörige Software ermittelt.

5.2.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem EscaLab 200x (VG Scientific) mit einer Al $K\alpha$ Röntgenstrahlungsquelle (Leistung 300 W, Spannung 14.5 kV, Heizstrom 20 mA). Die Auflösung betrug 0,3 eV. Die Bindungsenergien und Signalintensitäten wurden mit Hilfe der zugehörigen Software durch Anpassung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Alternativ wurden Messungen an einem EscaLab 5 (VG Scientific) unter analogen Bedingungen durchgeführt.

5.2.4 Rastertunnelmikroskopie

STM-Bilder wurden mit einem 10 μ -Scanner im Constant-Current-Mode aufgenommen. Die STM-Spitzen wurden durch elektrochemisches Ätzen eines Wolfram-Drahtes von 25 μ m Durchmesser in einer 3 M Natriumhydroxidlösung bei einem Potential von 10 V hergestellt. Die übrigen Meßparameter sind in Abbildung 49 angegeben.

5.2.5 Lichtmikroskopie

Es wurde ein Lichtmikroskop Leica DML verwendet. Als Kaltlichtquelle wurde ein Gerät KL 1500 electronic des Herstellers Schott eingesetzt. Mikroskopische Abbildungen wurden mit

Hilfe einer digitalen Photokamera GC-X3 des Herstellers JVC oder alternativ mit Hilfe einer Medion Digital Camera, 5.0 Megapixels aufgenommen.

5.3 Elektrochemische Untersuchungen

5.3.1 Herstellung von PDMS-Kammern durch Spritzguß

PDMS-Kammern wurden durch Spritzguß in einer Polypropylenform hergestellt (Abbildung 121). PDMS (SYLGARD[®] 184 Silicone Elastomer, Dow Corning Corp.) wurde gründlich mit SYLGARD[®] 184 Curing Agent (Dow Corning Corp.) im Verhältnis 10:1 verrührt und im Exsikkator durch eine Membranpumpe im Vakuum entgast, bis keine Bläschen mehr auftraten. Mit Hilfe einer PP-Einwegspritze wurde die Mischung durch eines der Löcher (Durchmesser 4 mm) der Gußform (Abbildung 121, Teil 2, Seitenansicht) injiziert, bis diese zum zweiten Loch wieder austrat.

5.3.2 Cyclovoltammetrie

Die CV-Experimente wurden mit einem Gerät der Fa. Metrohm, Typ Computrace 757, durchgeführt. Zur Ansteuerung des Potentiostaten und zum Auslesen der Meßdaten wurden eine PC und die zugehörige Software verwendet. Soweit nicht anders angegeben, betrug die Vorschubgeschwindigkeit (Sweeptrate) 0,5 V/s und die Umkehrpotentiale lagen jeweils bei einer Spannung von -0,35 bzw. 0,7 V. Vor jeder Messung wurde das Reaktionsgefäß und die Lösung 2 Minuten mit Stickstoff gespült. Wenn PDMS-Elektrolytkammern verwendet wurden, entfiel der Spül-Prozeß. Die PDMS-Elektrolytkammern wurden auf die CV-Sensor-Arrays gesetzt und mit Hilfe eines Fixierrahmens aus Aluminium fixiert (Abbildung 122). Die CV-Sensor-Arrays wurden durch einen kommerziell erhältlichen Kantensteckverbinder (Raster 1,27, Tyco), kontaktiert. Dieser wurde längsseitig aufgesägt und nur eine Hälfte mit Heißkleber an eine Stativklemme fixiert, so daß er auf die Kontaktflächen gedrückt werden konnte (Abbildung 123). Über 12-adrige Kabel (Mehradriges Kabel, geschirmt, Nr. 367-606, RS), die am Stecker angelötet wurden, wurden die verschiedenen Elektroden an das Meßgerät angeschlossen.

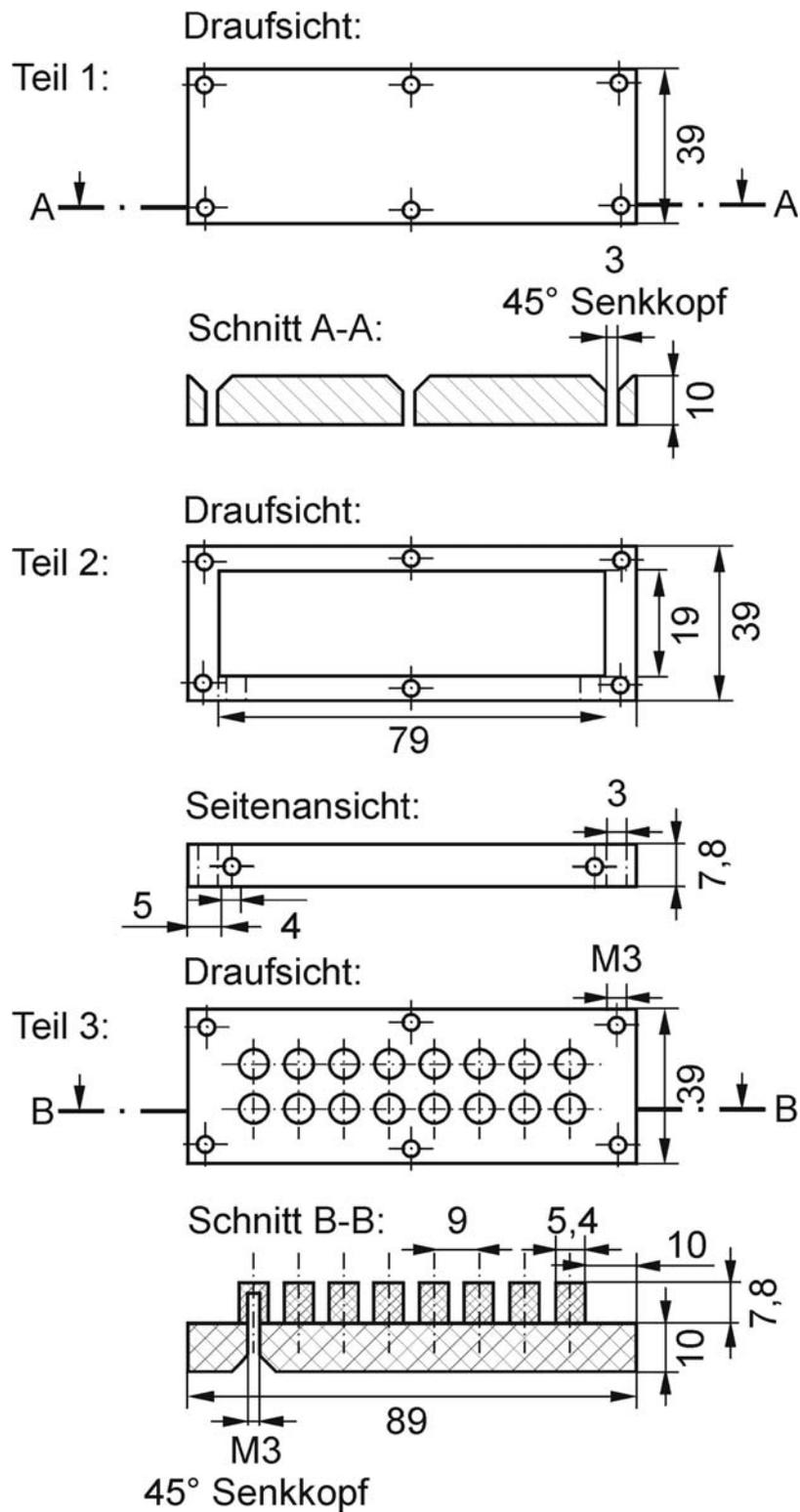


Abbildung 121 Konstruktionszeichnung der PP-Gußform zur Herstellung von PDMS-Elektrolytkammern für das CV-Sensor-Array.

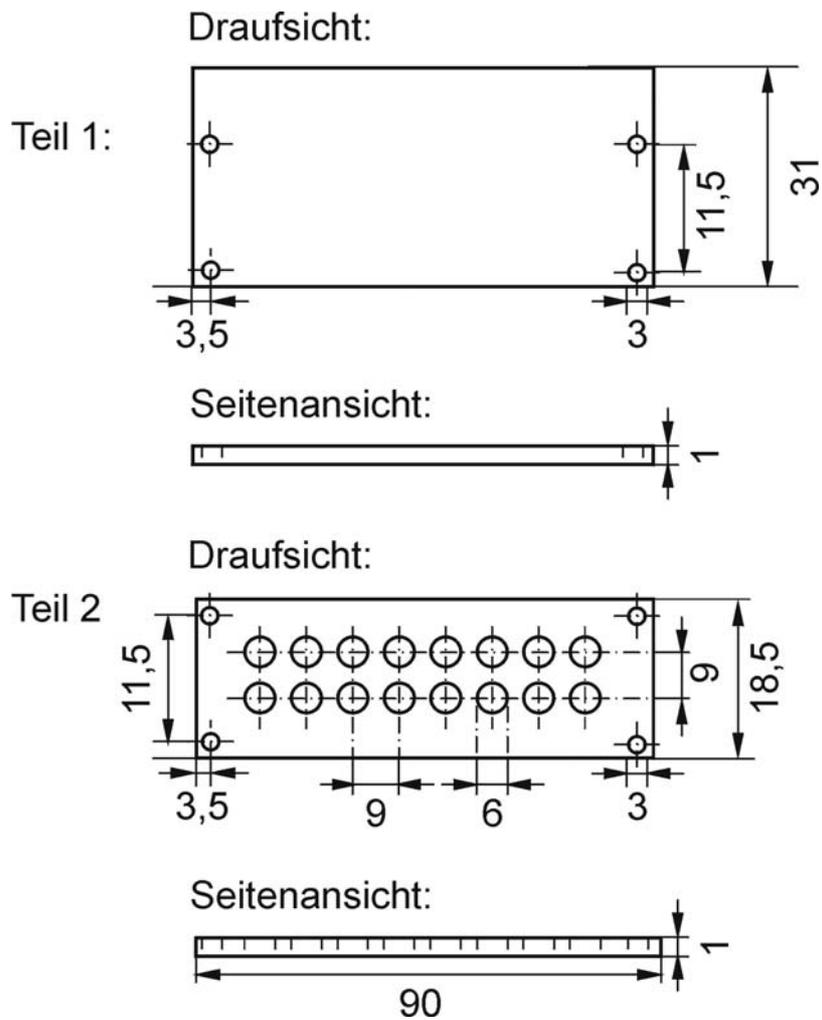


Abbildung 122 Konstruktionszeichnung eines Fixierrahmens für PDMS-Elektrolytkammern aus Aluminium.

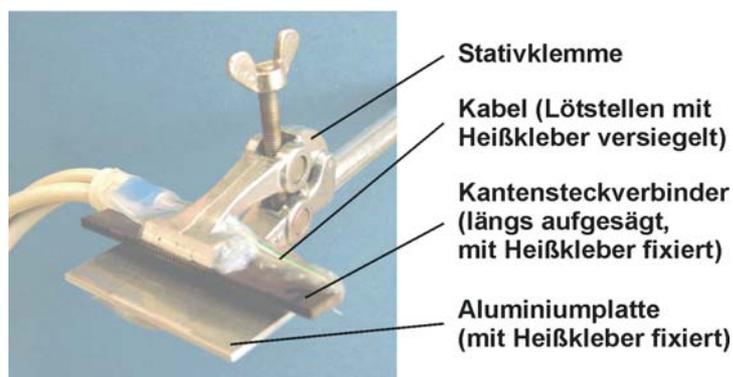


Abbildung 123 Stativklemme mit Kantensteckverbinder zur Kontaktierung von CV-Sensor-Arrays.

5.3.3 Bestimmung von Elektrodenpotentialen

Elektrodenpotentiale wurden gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode des Herstellers AMEL S.R.L. (3M KCl) gemessen.

5.4 Widerstandsmessungen zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen

5.4.1 Reinigung der Lösungsmittel

Ca. 1,5 l Ethanol bzw. Tetrahydrofuran wurden über ca. 20-30 g Kupferpulver mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und schließlich destilliert. Es wurde ein Umlaufdestille mit Metallkühler verwendet.

5.4.2 Herstellung von Flußzellen für die Adsorptionssensor-Chips

PDMS (SYLGARD[®] 184 Silicone Elastomer, Dow Corning Corp.) wurde gründlich mit SYLGARD[®] 184 Curing Agent (Dow Corning Corp.) im Verhältnis 10:1 verrührt und im Exsikkator durch eine Membranpumpe im Vakuum entgast, bis keine Bläschen mehr auftraten. Eine speziell angefertigte Edelstahl-Gußform (Abbildung 124) wurde in einer PS-Petrischale platziert und die PDMS-Mischung ca. 5 bis 8 mm hoch eingefüllt.

Die Petrischale wurde 3 h bei 50°C oder 1 h bei 100°C im Trockenschrank gelagert. Nach dem Aushärten wurde der Abguß vorsichtig von der Abgußvorlage getrennt und der Abguß mit einem ca. 4 mm breiten Rand mit einem Skalpell ausgeschnitten. Anschließend wurden die Flußzellen über Nacht durch Soxleth-Extraktion mit Ethanol gereinigt.

5.4.3 Widerstandsmessungen mit Flußzellen

Alle Widerstandsmessungen wurden mit einem Multimeter 2700 mit zwei Multiplexer-Einschüben 7702 durchgeführt (Keithley Instruments Inc.). Die Flußzellen wurden so auf die Adsorptionssensor-Chips gesetzt, daß sie keinen Kontakt zu den vier Sensorfeldern hatte. Teflonschläuche (1,00/0,50mm, VWR) mit einem Durchmesser von 2 mm wurden ohne weitere Befestigung in die beiden Löcher der Flußzellen geschoben. In die Teflonschläuche wurden Kanülen (Spezialkanülen, 1,10/30mm, elfenbein, VWR) von Einwegspritzen (Einmalspritzen, PP, 2 ml, VWR) geschoben. Mit Hilfe eines speziell angefertigten Fixierrahmens aus PVDF wurden die Komponenten gegen Verrutschen gesichert (Abbildung 125).

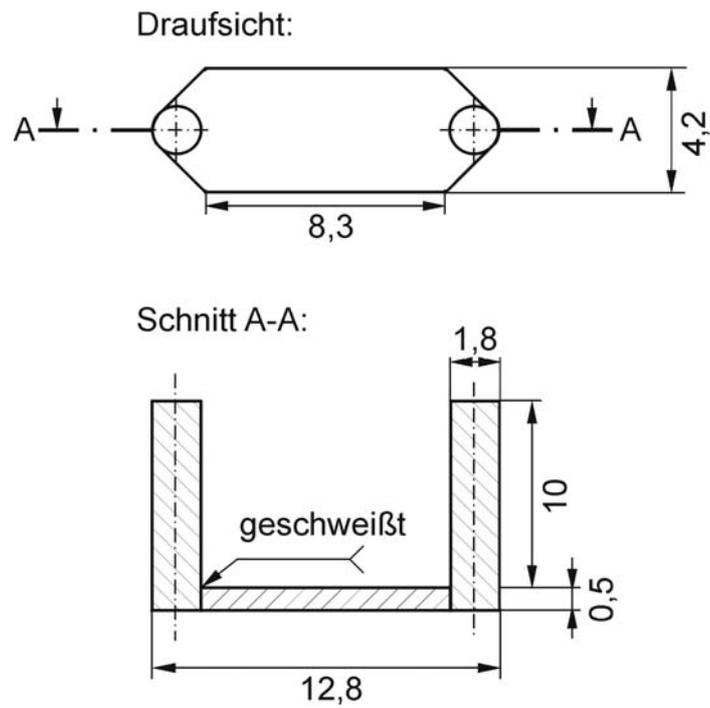


Abbildung 124 Konstruktionszeichnung einer Edelstahl-Gußform zur Herstellung von PDMS-Flußzelle.

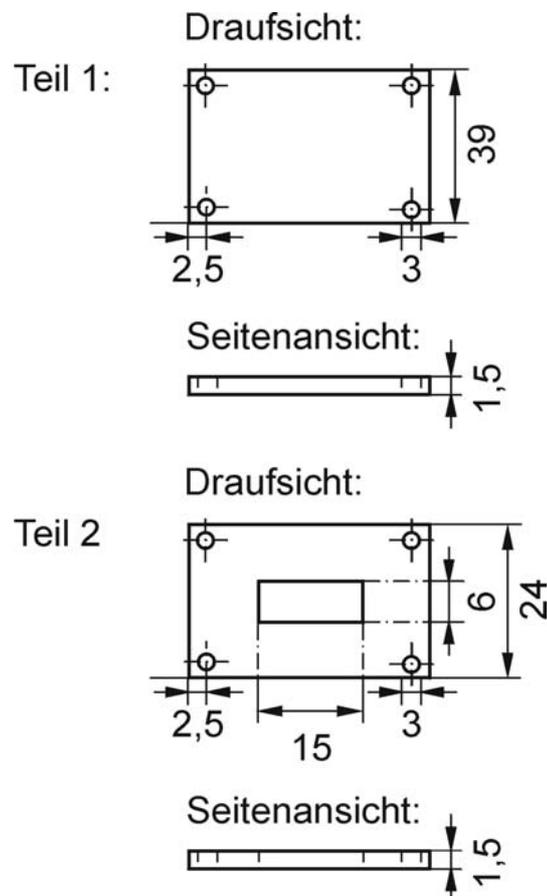


Abbildung 125 Konstruktionszeichnung eines Fixierrahmens für PDMS-Flußzellen aus PVDF.

Die Sensor-Chips wurden durch kommerziell erhältliche Kantensteckverbinder im Raster 2,54 (Nr. 466-999, RS) kontaktiert. Über ein 50-adriges Kabel (Flachbandkabel, doppelt geschirmt, Nr. 364-023, RS), das am Stecker angelötet wurde, wurden die Kontaktflächen des Sensor-Chips an das Meßgerät angeschlossen. Über die zugehörige Software XLINX 2700 Startup Program konnten die Widerstände zeitgleich ausgelesen werden. Die Messungen konnten mit einem minimalen zeitlichen Abstand eines Meßdurchgangs (Delay Between Scans) von 32 ms an einem Sensorfeld durchgeführt werden. Sollten mehrere Kanäle ausgelesen werden, mußte je nach Anzahl n der auszulesenden Kanäle (hier $n = 4$) der zeitliche Abstand zwischen den Messungen an den verschiedenen Kanälen (Delay Between Channels) auf 32 ms eingestellt werden und der zeitliche Abstand zwischen zwei Durchgängen (Delay Between Scans) $n \cdot 32$ ms, also 128 ms betragen. Alle Messungen wurden kontinuierlich durchgeführt (Continuous Scanning). In einem Glastemperiermantel (wie in Abbildung 78 schematisch dargestellt) mit einem Volumen von ca. 200 ml, der in der Glasbläserei angefertigt wurde, wurde der Aufbau temperiert, bis der Widerstand konstant war. Zur Isolation wurde als Verschuß ein ca. 5 cm hoher Styropor-Zylinder verwendet. Durch die Einwegspritzen wurden die ethanolischen Thiollösungen über einen der Teflonschläuche in die Flußzelle injiziert. Überschüssige Lösung trat über den zweiten Schlauch wieder aus. Nach 10 min wurden die Messungen abgebrochen und die Meßdaten in eine Excel-Datei exportiert. Jede Flußzelle, PP-Spritze, Kanüle und die Schläuche wurden nur einmal verwendet.

5.4.4 Widerstandsmessungen mit Aufnehmern für Tauchmessungen

Aus Gewinderohr zum Ansetzen (GL 45, Schott) wurden in der Glasbläserei Temperierkolben angefertigt. Diese wurden mit Aufnehmern für Tauchmessungen mit Adsorptionssensor-Chips ausgestattet (Abbildung 127). Die Aufnehmer bestanden aus den Kantensteckverbindern, einem Führungsrohr aus Glas, das durch einen PP-Verschuß geführt war. Die Kantensteckverbinder wurden zersägt, so daß Abschnitte mit jeweils 9 Kontakten erhalten wurden. Über ein 12-adriges Kabel (Mehradriges Kabel, geschirmt, Nr. 367-606, RS), das am Stecker angelötet wurde, wurden die Kontaktflächen des Sensor-Chips an das Meßgerät angeschlossen. Um Kontaminationen aus dem Bereich der Lötstellen an den Kantensteckverbindern auszuschließen, wurde diese in Polyesterharz eingegossen. Hierzu wurde eine Teflon-Gußform hergestellt (Abbildung 126). Das Polyesterharz wurde aus 10 g Viapal UP 745, 200 mg MEKP und 20 mg Co-Beschleuniger (Surface Specialties) angemischt. Die Topfzeit betrug wenige Minuten.

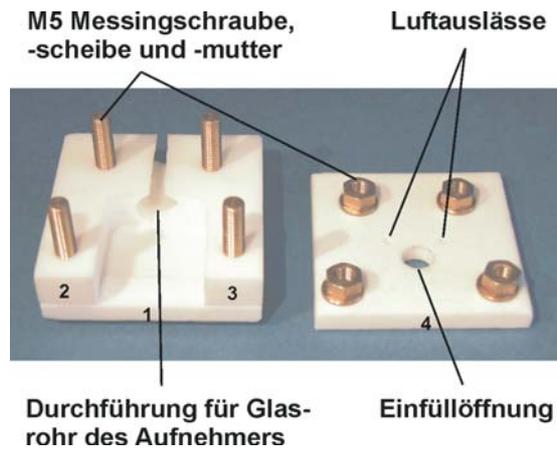


Abbildung 126 Vierteilige Teflon-Gußform zum Eingießen der Lötstellen von Aufnehmern für Tauchmessungen.

Querschnitt:

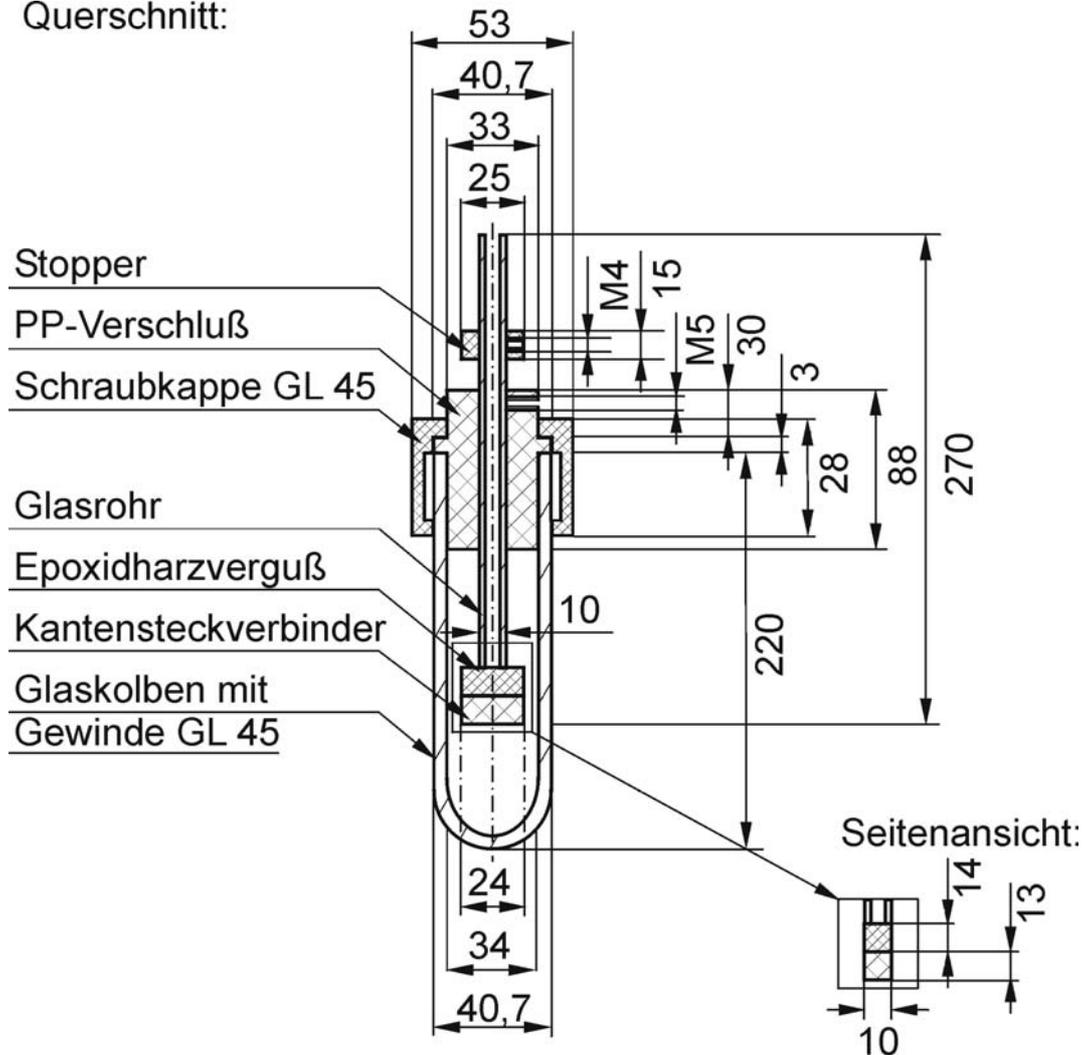


Abbildung 127 Konstruktionszeichnung eines Temperierkolbens mit Aufnehmer für Tauchmessungen.

Ein PMMA-Temperiermantel gemäß Abbildung 128 wurde mit Doppelschlaucholiven (Auslaß oben, 6 mm; Einlaß unten; 12 mm, Nalge Nunc International) ausgestattet und über Gewebeschläuche entsprechender Durchmesser mit Temperierflüssigkeit versorgt. Die Komponenten des Temperiermantels wurden durch vier M8-Gewindestangen zusammengehalten. Ca. 2 mm dicke Gummischeiben unter den Muttern erlaubten ein Ausdehnen des Systems bei höheren Temperaturen. Der Zylinder des Temperiermantels wurde mit Silikonmasse (Baumarkt BÄHR) an Deckel und Boden abgedichtet. Für die Temperierung wurde ein Thermostat/Kryostat Typ FP 40-HD der Fa. Julabo verwendet. Die Regelgenauigkeit des Thermostaten betrug $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$, die Temperierflüssigkeitsmenge (Ethylenglycol/Wasser, 1:1) etwa 20 l. Die Temperierkolben wurden äußerlich dünn mit Triboflon eingestrichen, damit sie leichter durch die O-Ringe in den Temperiermantel geschoben werden konnten. Die Temperierkolben mit bis zu sieben zu untersuchenden Lösungen, den Aufnehmern und den Adsorptionssensor-Chips wurden im PMMA-Temperiermantel temperiert. Es wurden je ca. 50 ml ethanolische Lösung des entsprechenden Thiols eingesetzt. Durch Magnetrührstäbe wurden die kreisförmig über einem Magnetrührer angeordneten Lösungen gleichzeitig mit identischer Rührgeschwindigkeit gerührt. Die Kanäle jeder Aufnehmer-Einheit wurden in denselben zeitlichen Abständen ausgelesen wie bei den Messungen mit Flußzellen. Die Temperierung der Sensoren erfolgte, indem die untere Kante der Sensoren gerade in die Lösung eintauchte, ohne daß diese bereits in Kontakt mit den sensorisch aktiven Bereichen kam. Es wurde so lange temperiert, bis der Widerstand konstant war, in der Regel zwischen fünf und zehn Minuten. Dann wurden die Sensor-Chips durch Lösen der Fixierschraube im PP-Verschluß in die Lösung fallen gelassen, so daß gerade die Sensorfelder in die Lösung eintauchten (Abbildung 86b). Dafür wurde der auf dem Glasrohr des Aufnehmers befindliche Stopper mit Hilfe einer Fixierschraube mit ca. 11 mm Abstand über dem PP-Verschluß fixiert. Nach 10 min wurden die Messungen abgebrochen und die Meßdaten in eine Excel-Datei exportiert. Die Sensor-Chips blieben solange in der Lösung. Mit einem zeitliche Abstand zwischen den Messungen an den verschiedenen Kanälen (Delay Between Channels) jeder eingesetzten Aufnehmer-Einheit von 32 ms und einem zeitlichen Abstand zwischen zwei Durchgängen (Delay Between Scans) von 1 min wurden die Messungen über 24 h weitergeführt. Anschließend wurden die Meßdaten wieder in eine Excel-Anwendung exportiert. Da die Startzeiten durch das Programm protokolliert wurden, konnten die Meßreihen über 10 min und die über 24 h so zusammengefügt werden, daß der Zeitraum, in dem keine Meßwerte aufgenommen wurden, korrekt berücksichtigt wurde.

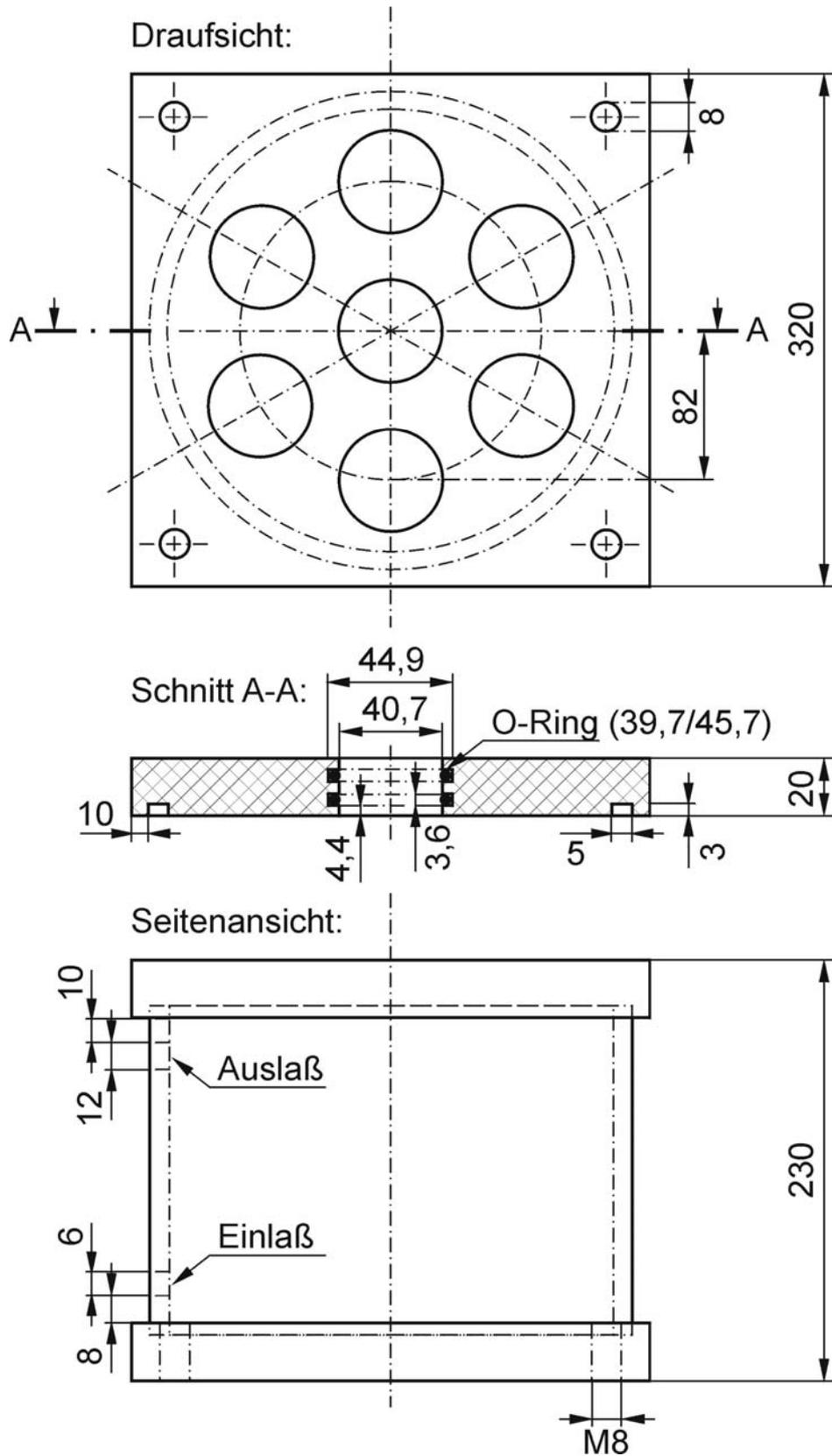


Abbildung 128 Konstruktionszeichnung eines Temperiermantels zur Aufnahme von Temperierkolben

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens sollte untersucht werden, ob Mikrokontakt-Drucken (Micro-Contact Printing, μ CP) zur Herstellung von Sensoren eingesetzt werden kann. Als eine neue Mikrofabrikationsmethode kann μ CP alternativ oder ergänzend zu konventionellen Mikrostrukturierungstechniken wie z.B. der Photolithographie Anwendung finden. Konkret sollten zwei Arten von Sensoren dargestellt werden: Cyclovoltammetrie (CV)-Sensoren für die Anwendung in der elektrochemischen Analytik sowie Adsorptionssensoren zur Untersuchung der Bildung von Thiolat-Monoschichten auf Gold.

Die Herstellung der Sensoren erfolgte durch eine Kombination von μ CP und naßchemischem Ätzen. μ CP erzeugt durch einen Stempelprozeß lateral strukturierte selbstanordnende Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs). In einem darauffolgenden naßchemischen Ätzprozeß schützen diese Monoschichten das Gold, so daß nur die nichtbeschichteten Bereiche geätzt werden. Nach Optimierung des photolithographischen Prozesses, des μ CP und naßchemischen Ätzens wurde eine derartige Reduzierung der Defektdichte erreicht, daß eine schnelle, kostengünstige und reproduzierbare Herstellung der Sensoren ermöglicht wurde. Es konnte nachgewiesen werden, daß durch Wasserstoffplasma-Behandlung eine rückstandsfreie Entfernung von SAMs möglich ist. Zudem konnte gezeigt werden, daß eine effiziente Reinigung von Goldsubstraten durch kombinierte Beschichtung mit Hexadecanthiol (HDT) und Wasserstoffplasma-Behandlung möglich ist. Diese Erkenntnisse können einen wertvollen Beitrag für die beginnende industriellen Nutzung dieser Technik liefern.

Der CV-Sensor wurde in einer Drei-Elektroden-Anordnung konzipiert, wie sie auch für andere elektrochemische Untersuchungsmethoden von Interesse ist. Der Sensor bestand aus einer interdigitierenden Arbeits- und Gegenelektrode sowie einer integrierten Dünnschicht-Ag/AgCl-Referenzelektrode. Insbesondere die integrierte Referenzelektrode erlaubt einen effizienten Einsatz in der elektrochemischen Analytik, da auf externe makroskopische Referenzelektroden verzichtet werden kann. Zudem ist es gelungen, insgesamt 16 dieser Drei-Elektroden-Anordnungen in einem Array anzuordnen (Abbildung Ia), so daß CV-Experimente in kurzer Zeit bei geringem Analytlösungsvolumen durchgeführt werden können. Somit wurde ein Einsatz für parallele Untersuchungen z.B. in der kombinatorischen Chemie ermöglicht. Die Charakterisierung der CV-Sensoren erfolgte an einem Ferro-/Ferricyanid-System als Modell-Redox-System (Abbildung Ib) sowie durch Reproduktion verschiedener, literaturbekannter Cyclovoltammogramme von Metallsalzlösungen.

Einen zweiten Schwerpunkt stellte die Entwicklung eines neuartigen Adsorptionssensors dar, der es ermöglicht, Adsorptionisothermen der Bildung von Monoschichten aus Thiolen auf Metalloberflächen aufzunehmen. Die Sensorfelder bestanden aus mäandrierenden Goldleiterbahnen, welche die sensorisch aktiven Bereiche darstellten (Abbildung IIa). Die Funktions-

weise beruht auf der Änderung des elektrischen Widerstands dünner Goldschichten infolge der Thioladsorption (Abbildung IIb).

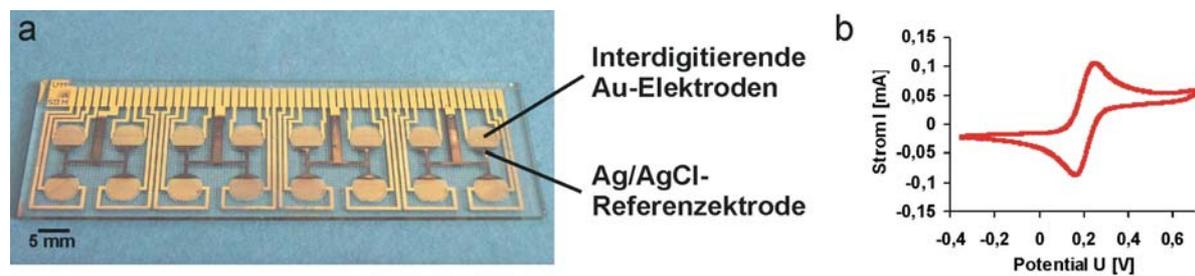


Abbildung I CV-Sensor-Array aus 16 Drei-Elektroden-Anordnungen, bestehend aus interdigitierenden Arbeits- und Gegenelektroden sowie Ag/AgCl-Referenzelektroden (a) und Cyclovoltammogramm einer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Lösung (5 mM in 1 M KCl, 10. Scan, b).

Wiederholte Widerstandsmessungen an einem Sensorfeld zeigten reproduzierbare Meßkurven und bewiesen die Wiederverwendbarkeit der Sensoren nach Entfernen der Monoschichten im Wasserstoffplasma. Verschiedene technische Umsetzungen für den Einsatz des Sensor-Chips in Adsorptionsexperimenten und der Temperierung des Systems wurden getestet. Unter anderem wurden die Adsorptionssensoren zur Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Oligoethylenglycol-terminierter Thiole bezüglich ihrer Adsorptionsgeschwindigkeit auf Goldoberflächen eingesetzt. Der Nachweis des linearen Zusammenhangs von Widerstandsänderung und Bedeckungsgrad sowie die Möglichkeit der Normierung der Meßwerte (Abbildung IIc) erlaubten schließlich quantitative Auswertungen der Widerstandskurven. So konnten Bedeckungsgrade ermittelt und zeitliche Änderungen von Bedeckungsgraden erfaßt werden, um daraus Informationen über die Schichtbildungskinetik von Alkanthiolen auf Goldoberflächen zu gewinnen.

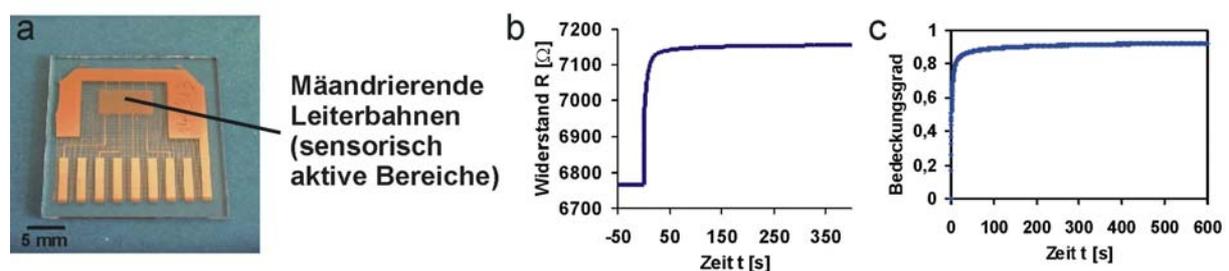


Abbildung II Durch μCP hergestellter Adsorptionssensor (a), Widerstandsmessungen an einem Sensorfeld während der Adsorption von HDT (b) und durch Normierung erhaltene Adsorptionsisothermen der Bildung von HDT-Monoschichten (c).

Die Kinetik der Adsorption von Hexadecanthiol aus ethanolischer Lösung wurde untersucht. Anhand der hohen Präzision der mit dieser Technik gewonnenen Daten konnten verschiedene in der Literatur bekannte Modelle gegeneinander abgewogen und schließlich die Geschwindigkeitskonstanten für ein plausibles Drei-Schritt-Modell ermittelt werden.

7 Summary

The aim of this work was to demonstrate that micro-contact printing (μ CP), a new microfabrication technique, can be used effectively to fabricate microsensors. μ CP may find application in industry to supplement or even substitute conventional microfabrication technologies such as photolithography. In this thesis, two kinds of sensors were fabricated: sensors for cyclic voltammetry (CV) as well as sensors for the detection of the adsorption of thiols on gold.

The sensors were manufactured by a combination of μ CP and selective etching. In μ CP, an elastomeric stamp is used to deposit a laterally structured self-assembled monolayer (SAMs) of alkanethiolates onto gold. This monolayer acts as a resist for the consecutive wet etching process, which provides the micro-structured gold layers. In order to reduce defects the photolithography, μ CP, and subsequent the wet chemical etching process were optimised during this research project. It could be shown that hydrogen plasma is able to remove the residual SAMs. Based on this, gold surfaces can be regenerated by formation of a hexadecanethiolate SAM and subsequent hydrogen plasma treatment even after prolonged storage. These results may contribute to introduce μ CP into industrial microfabrication processes.

The CV-sensors mainly consisted of three electrodes: two interdigitated gold electrodes (working and counter electrode) and an integrated Ag/AgCl thin-film reference electrode (Fig. Ia). In particular, the integrated Ag/AgCl-reference electrode is considered an essential element to establish this micro-analytical set-up for general use. The microfabrication of a „one-chip“ CV micro-sensor array including 16 three-electrode units offers the possibility for application in combinatorial chemistry. CV experiments have been performed within this research work using a ferro-/ferricyanide-system, as well as different solutions of metal salts, with results comparable to those in literature (Fig. Ib).

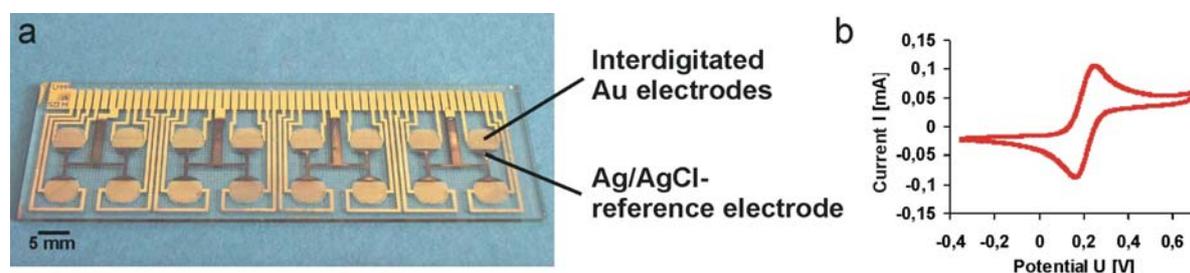


Figure I An array of 16 three-electrode devices consisting of interdigitated gold electrodes and Ag/AgCl reference electrodes (a) and a cyclic voltammogram of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (5 mM) in 1 M KCl solution (10. scan, b).

The second focus of this work was the development of a new sensor for the specific detection of the adsorption of thiols on gold surfaces (Fig. IIa). The sensing principle is based on a change in resistivity of thin metal layers by thiol adsorption. Repeated adsorption

measurements demonstrated the reproducibility of the sensor response and the reusability of the sensor device after removal of the SAM by hydrogen plasma cleaning.

Different experimental setups of the recording of resistance measurements while *in situ* monitoring the process of monolayer formation were tested. Initial adsorption experiments were carried out in order to compare the adsorption rate of different oligoethyleneglycol-terminated thiols on gold.

The demonstration of a linear relationship between sensor resistance and coverage of the gold electrodes by thiolates, together with the possibility to normalize the data relative to a coverage of 1 permitted a quantitative evaluation of the resistance measurements (Fig. IIc). From this, quantitative models for the kinetics of monolayer formation be came deducible.

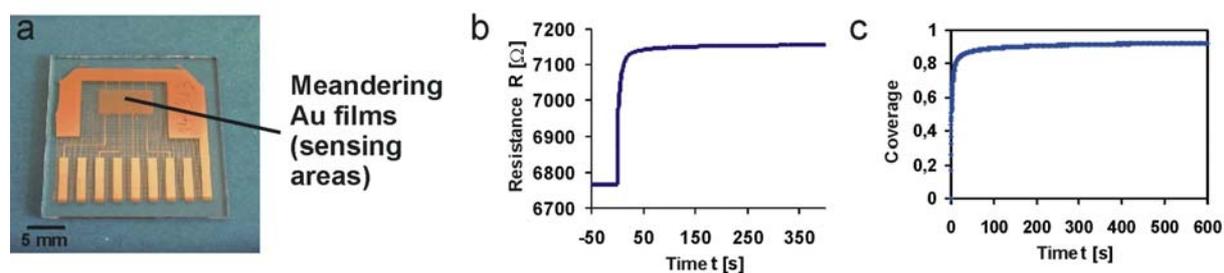


Figure II A adsorption sensor device for the detection of the chemisorption of thiols on gold with four sensing areas (a), sensor response (only one sensing area shown) on the adsorption of HDT (b), and the normalised coverage vs. time (c).

In particular the adsorption kinetics of hexadecanethiol has been investigated. Due to the high precision of the method, several models proposed in literature could be compared in their ability to fit the data. Finally a three-step model was established as the most probable one, for which all the relevant kinetic parameters could be determined.

8 Literatur

- ¹ A. Heuberger *Spektrum der Wissenschaft, Dossier: Mikrosystemtechnik*, **1996**, Dossier 4, VDI Verlag, Düsseldorf, 98-101.
- ² T. Geßner *Spektrum der Wissenschaft, Dossier: Mikrosystemtechnik*, **1996**, Dossier 4, VDI Verlag, Düsseldorf, 18-21.
- ³ F. Oehme *Chemische Sensoren* Vieweg Verlag, Braunschweig, **1991**, a) 101-104, b) 4-5.
- ⁴ G. Gauglitz, A. Brecht, J. Ingenhoff, G. Kraus, W. Göpel, H.-E. Endres, S. Drost, H. Sandmaier, A. Richter, B. Hillerich, P. Woias *Spektrum der Wissenschaft, Dossier: Mikrosystemtechnik*, **1996**, Dossier 4, VDI Verlag, Düsseldorf, 66-81.
- ⁵ F. Scheller, F. Schubert, D. Pfeiffer, R. Hintsche, R. Renneberg, K. Cammann, G. Chemnitz, M. Meusel *Spektrum der Wissenschaft, Dossier: Mikrosystemtechnik*, **1996**, Dossier 4, VDI Verlag, Düsseldorf, 82-94.
- ⁶ R.P. Baldwin, T.J. Roussel, Jr., M.M. Crain, V. Bathlagunda, D.J. Jackson, J. Gullapalli, J.A. Conklin, R. Pai, J.F. Naber, K.M. Walsh, R.S. Keynton *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3690-3697.
- ⁷ F. Völklein, T. Zetterer *Einführung in die Mikrosystemtechnik* **2000**, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden.
- ⁸ Y. Xia, G.M. Whitesides *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568-594.
Y. Xia, G.M. Whitesides *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (5), 550-575.
- ⁹ A. Kraft *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *2*, 163-165.
- ¹⁰ T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith (Herausgeber) *The Chemistry of Metal CVD* **1994**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- ¹¹ G. Schwedt *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 218-219.
- ¹² F.A. Lowenheim (Editor) *Modern Electroplating* **1974**, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- ¹³ J. Strähle, E. Schweda *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie* **1995**, 14. Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart.
- ¹⁴ R.J. Jackman, S.T. Brittain, A. Adams, H. Wu, M.G. Prentiss, S. Whitesides, G.M. Whitesides *Langmuir* **1999**, *15*, 826-836.
- ¹⁵ D.A. LaVan, P.M. George, R. Langer *Angew. Chem.* **2003**, *115* (11), 1300-1303.
- ¹⁶ Y. Xia, G.M. Whitesides *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153-184
- ¹⁷ J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362.
- ¹⁸ G.M. Whitesides, J.P. Mathias, C.T. Seto, T. Christopher *Science* **1991**, *254*, 1312-1319.

- ¹⁹ L. Isaacs, D.N. Chin, N. Bowden, Y. Xia, G.M. Whitesides, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Wiley VCH, Heidelberg/New York, **1998**, 1-46.
- ²⁰ J.L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G.M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 600-604.
- ²¹ G.M. Whitesides, C.B. Gorman, *Handbook of Surface Imaging and Visualization*, A.T. Hubbard, Ed. CRC Press, Boca Raton, **1995**, 713-733.
- ²² F. Schreiber *Progress Surf. Sci.* **2000**, 65, 151-256.
- ²³ R.G. Nuzzo, D.L. Allara *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481-4483.
- ²⁴ J.J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu *Electroanalysis* **2003**, 15 (2), 81-96.
- ²⁵ E. Ostuni, R.G. Chapman, M.N. Liang, G. Meluleni, G. Pier, D.E. Ingber, G.M. Whitesides *Langmuir* **2001**, 17, 6336-6388.
- ²⁶ M.C. Pirrung *Angew. Chem.* **2002**, 114 1326-1341.
- ²⁷ C.D. Bain, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides *Langmuir* **1989**, 5, 723-727.
- ²⁸ D.G. Castner, K. Hinds, D.W. Grainger *Langmuir* **1996**, 12, 5083-5086.
- ²⁹ R.F. DeBono, G.D. Loucks, D.D. Manna, U.J. Krull *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 677-688.
- ³⁰ A. Ulman *An Introduction to Ultrathin Organic Films* 1991, Academic Press.
- ³¹ C.E.D. Chidsey, G.-Y. Liu, P. Rowntree, G. Scoles *J. Chem. Phys.* **1989**, 91 (7), 4421-4423.
- ³² R.G. Nuzzo, E.M. Koreanic, L.H. Dubois *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 767-773.
- ³³ A. Kumar, G.M. Whitesides *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63 (14), 2002-2004.
- ³⁴ A. Kumar, H. A. Biebuyck, G.M. Whitesides *Langmuir* **1994**, 10, 1498-1511.
- ³⁵ R.J. Jackman, J.L. Wilbur, G.M. Whitesides *Science* **1995**, 269, 664-666.
- ³⁶ P. Abel *Spektrum der Wissenschaft, Dossier: Mikrosystemtechnik*, **1996**, Dossier 4, VDI Verlag, Düsseldorf, 94-97.
- ³⁷ R. Kurita, K. Hayashi, X. Fan, K. Yamamoto, T. Kato, O. Niwa *Sensors and Actuators B* **2002**, 87, 296-303.
- ³⁸ E. Bakker *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2781-2800.
- ³⁹ E. Bakker *Anal. Chem.* **2004**, 76, 3285-3298.
- ⁴⁰ A.J. Ricco, R.M. Crooks *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31 (5), 200-200.
- ⁴¹ O. Niwa, M. Morita, H. Tabei *Anal. Chem.* **1990**, 62, 447-452.
- ⁴² T. Horiuchi, O. Niwa, M. Morita, H. Tabei *Anal. Chem.* **1992**, 64, 3206-3208.
- ⁴³ N.L. Abbott, D.R. Rolison, G.M. Whitesides *Langmuir* **1994**, 10, 2672-2682.
- ⁴⁴ K.R. Wehmeyer, M.R. Deakin, R.M. Wightman *Anal. Chem.* **1985** 57, 1913-1916.
- ⁴⁵ C.H. Hamann, W. Vielstich *Elektrochemie* **1998**, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, a) 579-582, b) 250-271.

- ⁴⁶ R.S. Nicholson, I. Shain *Anal. Chem.* **1964**, *36* (4), 706-723.
- ⁴⁷ J. Heinze *Angew. Chem.* **1984**, *11*, 823-916.
- ⁴⁸ J.E.B. Randles *Trans. Faraday. Soc.* **1948**, *44*, 327-338.
- ⁴⁹ A. Sevcik *Collect. Czech. Chem. Comm.* **1948**, *13*, 349-377.
- ⁵⁰ J. Wang *Analytical Electrochemistry* **2000**, 2nd Ed., Wiley-VCH, New York, 28-39.
- ⁵¹ A. Ulman, *Characterization Of Organic Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Boston / Manning Publications Co., Greenwich, **1995**, 21-29.
- ⁵² P. Drude *Ann. Phys. Chem.* **1889**, *36*, 865-897.
- ⁵³ H. C. Tompkins *A User's Guide to Ellipsometry* **1993** Academic Press, Inc., Boston.
- ⁵⁴ R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* 1977, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, a) 284.
- ⁵⁵ E.H. Sondheimer *Adv. Phys.* **1952**, *1*, 1-39; E.H. Sondheimer *Adv. Phys.* **2001**, *50* (6), 499-537.
- ⁵⁶ Y. Zhang, R.H. Terrill, P.W. Bohn *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9969-9970.
- ⁵⁷ Y. Zhang, R.H. Terrill, P.W. Bohn *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 119-125.
- ⁵⁸ C.Y. Hui, A. Jagota, Y.Y. Lin, E.J. Kramer *Langmuir* **2002**, *18*, 1394-1407.
- ⁵⁹ T.W. Odom, J.C. Love, D.B. Wolfe, K.E. Paul, G.M. Whitesides *Langmuir* **2002**, *18*, 5314-5320.
- ⁶⁰ C.A. Goss, D.H. Charych, M. Majda, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 85-88.
- ⁶¹ X.-M. Zhao, J.L. Wilbur, G.M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, *12*, 3257-3264.
- ⁶² Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, G.M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2332-2337.
- ⁶³ M. Geissler, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel, E. Delamarche *Langmuir* **2002**, *18*, 2374-2377.
- ⁶⁴ E.B. Thoughton, C.D. Bain, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, D.L. Allara, M.D. Porter *Langmuir* **1988**, *4*, 365-385.
- ⁶⁵ L.-H. Guo, J. S. Facci, G. McLendon, R. Moshert *Langmuir* **1994**, *10*, 4588-4593.
- ⁶⁶ D. A. Hutt, G. J. Leggett *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6657-6662.
- ⁶⁷ K. L. Norrod, K. L. Rowlen *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2656-2657.
- ⁶⁸ M. Lewis, M. Tarlov, K. Carron *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9574-9575.
- ⁶⁹ J. Huang, J. C. Hemminger *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3342-3343.
- ⁷⁰ K. L. Norrod, K. L. Rowlen *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4218-4221.
- ⁷¹ T. Ishida, S. Tsuneda, N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll *Langmuir* **1997**, *13*, 4638-4643.

- ⁷² Y. Zhang, R. H. Terrill, T. A. Tanzer, P. W. Bohn *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2654-2655.
- ⁷³ Y. Zhang, R.H. Terrill, P.W. Bohn *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2191-2198.
- ⁷⁴ J. Tate, J.A. Rogers, C.D. W. Jones, B. Vyas, D.W. Murphy, W. Li, Z. Bao, R.E. Slusher, A. Dodabalapur, H.E. Katz *Langmuir* **2000**, *16*, 6054-6060.
- ⁷⁵ E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber *Langmuir* **1994**, *10*, 4103-4108.
- ⁷⁶ G. Liu, J. A. Rodriguez, J. Dvorak, J. Hrbek, T. Jirsak *Surf. Sci.* **2002**, *505*, 297-307.
- ⁷⁷ J.F. Kang, R. Jordan, A. Ulman *Langmuir* **1998**, *14*, 3983-3985.
- ⁷⁸ J.F. Kang, S. Liao, R. Jordan, A. Ulman *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9662-9667.
- ⁷⁹ E.M. Cheadle, D.N. Batchelder, S.D. Evans, H.L. Zhang, H. Fukushima, S. Miyashita, M. Graupe, A. Puck, O.E. Shmakova, R. Colorado, Jr., T.R. Lee *Langmuir* **2001**, *17*, 6616-6621.
- ⁸⁰ J. I. Henderson, S. Feng, T. Bein, C. P. Kubiak *Langmuir* **2000**, *16*, 61, 83-6187.
- ⁸¹ Y. Koide, Q. Wang, J. Cui, D. D. Benson, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11266-11267.
- ⁸² M.J. Tarlov, D.R.F. Burgess, Jr., G. Gillen *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5305-5306.
- ⁸³ E. Hesse, J. A. Creighton *Langmuir* **1999**, *15*, 3545-3550.
- ⁸⁴ T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1975**, *71*, 298-311.
- ⁸⁵ J. J. Pireaux, M. Liehr, P. A. Thiry, J. P. Delrue, R. Caudano *Surf. Sci.* **1984**, *141*, 221-232.
- ⁸⁶ C.R. Aita, N.C. Tran *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, *9*, 1498-1500.
- ⁸⁷ B. Koslowski, H.-G. Boyen, C. Wilderotter, G. Kästle, P. Ziemann, R. Wahrenberg, P. Oelhafen *Surf. Sci.* **2001** *475* 1-10.
- ⁸⁸ H. Ron, I. Rubinstein *Langmuir* **1994**, *10*, 4566-4573.
- ⁸⁹ P.A. DiMilla, J.P. Folkers, H.A. Biebuyck, R. Haerter, G.P. Lopez, G.M. Whitesides *J. Am. Chem. Soc.* **1994**; *116*, *5*, 2225-2226.
- ⁹⁰ L. A. Godinez, J. Lin, M. Munoz, A. W. Coleman, S. Rubin, A. Parikh, T. A. Zawodzinski, Jr., D. Loveday, J. P. Ferraris, A. E. Kaifer *Langmuir* **1998**, *14*, 137-144.
- ⁹¹ J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokking *Langmuir* **1992**, *8*, 2560-2566.
- ⁹² E. B. Throughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides *Langmuir* **1988**, *4*, 365-385.
- ⁹³ A. Simonis, H. Lüth, J. Wang, M.J. Schöning *Sens. Actuators B* **2004**, *103*, 429-435.
- ⁹⁴ R. Hintsche, J. Albers, H. Bernt, A. Eder *Electroanalysis* **2000**, *12*, (9), 660-665.
- ⁹⁵ B. Gollas, P.N. Bartlett, G. Denuault *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 349-356.
- ⁹⁶ *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 1458-1465.

- ⁹⁷ K. L. Prime, G. M. Whitesides *Science* **1991**, 252, 1164-1167.
- ⁹⁸ K. L. Prime, G. M. Whitesides *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10714-10721.
- ⁹⁹ E. Ostuni, R. G. Chapman, R. Erik Holmlin, S. Takayama, G. M. Whitesides *Langmuir* **2001**, 17, 5605-5620.
- ¹⁰⁰ Jan Müller, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2002**.
- ¹⁰¹ N. Camillone *Langmuir* **2004**, 20, 1199-1206.
- ¹⁰² H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 212, 545-552.
- ¹⁰³ Björn Zeysing, Dissertation, Universität Hamburg, **2004**.
- ¹⁰⁴ I. Langmuir *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1403.
- ¹⁰⁵ D.S. Karpovich, G.J. Blanchardt *Langmuir* **1994**, 10, 3315-3322.
- ¹⁰⁶ W. Pan, C.J. Durning, N.J. Turro *Langmuir*, **1996**, 12, 4469-4473.
- ¹⁰⁷ A. Jakubowicz, H. Jia, R.M. Wallace, B.E. Gnade *Langmuir* **2005**, 21, 950-955.
- ¹⁰⁸ R. Subramanian, V. Lakshminarayanan *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4501-4509.
- ¹⁰⁹ A. Ulman *Self-Assembled Monolayers of Thiols* Academic Press, San Diego, **1998**, 53-54.
- ¹¹⁰ C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R.G. Nuzzo *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321-335.
- ¹¹¹ G. Hähner, C. Wöll, M. Buck, M. Grunze *Langmuir* **1993**, 9, 1955-1958.
- ¹¹² K.A. Peterlinz, R. Georgiadis *Langmuir* **1996**, 12, 4731-4740.
- ¹¹³ S. Xu, S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.-Y. Liu, G.K. Jennings, T.-H. Yong, P.E. Laibinis *J. Chem. Phys.* **1998**, 108 (12), 5002-5012.
- ¹¹⁴ O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2202-2213.
- ¹¹⁵ S. Liao, Y. Shnidman, A. Ulman *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3688-3694.
- ¹¹⁶ M. Himmelhaus, F. Eisert M. Buck, M. Grunze *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 576-584.
- ¹¹⁷ L.S. Jung, C.T. Campbell *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84 (22), 5164-5167.
- ¹¹⁸ L.S. Jung, C.T. Campbell *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11168-11178.
- ¹¹⁹ F.S. Damos, R.C.S. Luz, L.T. Kubota *Langmuir* **2005**, 21, 602-609.
- ¹²⁰ F. Mavelli *Simple Models for the Formation of a Self-Assembled Monolayer on solid substrates* (unveröffentlicht) **2005**.

9 Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
CV	Cyclovoltammetrie
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
GE	Gegenelektrode
HDT	Hexadecanthiol
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung von niederenergetischen Elektronen)
MeOH	Methanol
MPS	(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
QCM	Quarz Crystal Micro Balance (Quarzmikrowaage)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAM	Self-Assembled Monolayer (Selbstanordnende Monoschicht)
SFG	Sum Frequency Generation (Summenfrequenzerzeugung)
SHG	Second Harmonic Generation
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
THF	Tetrahydrofuran
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
μCP	Micro-Contact Printing (Mikrokontakt-Drucken)

10 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

Name	Gefahren -symbol	R-Sätze	S-Sätze
Ethanol	F	11	7-16
Chloroform	Xn	20/22-38-40-48	36/37
Methanol	F, T	11-23/25	7-16-24-45
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Hexadecanthiol	F, T, N	22-50/53	23.2-24/25-61
Schwefelsäure, konz.	C	14-35-37	26-30-36/37/39-45
Wasserstoffperoxid (30%)	C	34	3-26-36/37/39-45
Kaliumhydroxid (85%)	C	22-35	23.2-26-45
Kaliumhexacyano- ferrat(II)-Trihydrat	-	52/53	50.1-61
Silbercyanid	T ⁺ , N	26/27/28-32-50/53	7-28.1-29-45-60-61
Kaliumcyanid	T ⁺ , N	26/27/28-32-50/53	7-28.1-29-45-60-61
Kaliumcarbonat	Xn	22-36/37/38	22-26
Salzsäure, konz.	C	34-37	2-26-36/37/39-45
Hexachloroplatinsäure	Xn	34-42-43	22-26-27-28-36-37-39
Blei(II)acetat	T, N	61-33-E48/22-50/53-62	53-45-60-61
Silberchlorid	-	-	24-25
Salpetersäure, konz.	C	34	26-36/37/39-45
Wasserstoff	F ⁺	12	9-16-33
Sauerstoff	O	8	17

11 Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei

PD Dr. Andreas Terfort für die intensive und lehrreiche Betreuung, die trotzdem viel Spielraum für eigene Ideen ließ, den Arbeitsgruppenmitgliedern Dr. Markus Brunnbauer, Dr. Björn Zeysing, Jan Müller, Tobias Winkler, Nino Papukashvili, Daniel Grohs, Christian Fowelin, Daniela Küntzer, Birte Jürgens und Heidi Thomas für die freundschaftlich verbrachte gemeinsame Zeit ,

Prof. Dr. Jürgen Heck für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und seinen Mitarbeitern für die angenehme Zeit, Katrin Brüggemann für ihre freundliche Hilfe und die nette Gespräche,

Prof. Dr. José Broekaert und York Zimmermann für die Bereitstellung des CV-Gerätes, Prof. Dr. Carsten Benndorf für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen, Prof. Dr. Ulrich Moritz sowie Prof. F. Sagues und seinen Mitarbeitern für die Hilfe bei der Auswertung von Meßdaten, Dr. Keyser und Frau Walter für die Durchführung von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen,

Prof. Müller und den Mitarbeitern an der Technischen Universität Hamburg-Harburg für die Möglichkeit, das Reinraum-Labor und die Elektronenstrahlverdampfungsanlage nutzen zu dürfen,

allen Studenten, die durch ihre engagierte Mitarbeit zu den hier vorgestellten Ergebnissen beigetragen haben (insbesondere den Praktikantinnen, die im Anschluß an die Praktikumszeit weiter in unserer Arbeitsgruppe beschäftigt waren),

der Fa. Henkel KGaA für die erfolgreiche Kooperation,

dem Graduierten Kolleg 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“ für die Bereitstellung finanzieller Mittel für Laborgeräte und Auslandsreisen, der Universität Hamburg für die Gewährung eines Promotionsabschlußstipendiums.

Petra danke ich besonders für die gemeinsame Zeit und ihr Verständnis, daß sie mir zuteil werden ließ.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern Horst und Angelika, die mich immer in jeder Hinsicht unterstützt haben.