

Ruhr-Universität Bochum
Fakultät für Chemie und Biochemie
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I



Herstellung und Funktionalisierung von Strukturen im Mikrometerbereich

Masterarbeit zur Erlangung des Grades Master of Education

vorgelegt von
Christina Regina Toschka

Erstgutachter: Dr. A. Birkner
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ch. Herrmann

Bochum, den 22. Oktober 2015

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
1.1. Themenstellung und Motivation	3
1.2. Mikrostrukturierung und Funktionalisierung und deren Anwendungen	5
1.3. Zielsetzung	8
2. Grundlagen und Methoden	10
2.1. Rastersondenmikroskopie	10
2.1.1. <i>Definition und historische Aspekte</i>	10
2.1.2. <i>Rastertunnelmikroskopie</i>	11
2.1.3. <i>Rasterkraftmikroskopie</i>	12
2.1.4. <i>Lateralkraftmikroskopie</i>	17
2.1.5. <i>Abbildungsfehler bei rastersondenmikroskopischen Messungen</i>	19
2.1.6. <i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	19
2.2. Beschreibung der verwendeten Mikroskope	24
2.2.1. <i>Multi-ModeTM-SPM</i>	24
2.2.2. <i>Rasterkraftmikroskop easyScan E-AFM</i>	26
2.2.3. <i>Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 Gemini FESEM</i>	26
2.2.4. <i>Lichtmikroskop der Firma Leitz</i>	28
2.2.5. <i>Rastertunnel-Rasterelektronenmikroskop Jeol JSPM-4500S</i>	29
2.3. Beugungsexperimente und Kontaktwinkelmessungen	30
2.3.1. <i>Beugungsoptische Messungen</i>	30
2.3.2. <i>Messung von Kontaktwinkeln</i>	32
3. Probenpräparation und Mikrostrukturierung	34
3.1. Substratpräparation	34
3.1.1. <i>Gold auf Silizium</i>	34
3.1.2. <i>Gold auf Mica</i>	35
3.1.3. <i>Cu(111)-Einkristall</i>	36
3.2. Organothiole auf Goldoberflächen	37
3.2.1. <i>Adsorption und Filmstruktur</i>	38
3.3. Methode der Softlithographie	40
3.3.1. <i>Herstellung der Polydimethylsiloxan (PDMS)-Stempel</i>	40
3.3.2. <i>Die Eigenschaften von Polydimethylsiloxan</i>	42
3.4. Chemische Funktionalisierung	43

4. Ergebnisse der Messungen und Diskussion	44
4.1. Mechanische Oberflächenstrukturierung mit dem AFM	45
4.2. Mikrokontaktstempel-Technik	50
4.2.1. Herstellung von strukturierten Goldfilmen durch nasschemisches Ätzen	50
4.2.2. Funktionalisierung	58
4.2.3. Ablagerung von Goldnanopartikeln auf strukturierte und funktionalisierte Oberflächen	62
4.3. Modifikation von Oberflächen mit einem Rastertunnelmikroskop	67
4.4. Elektronenstrahlolithographie	72
4.5. Laserinduzierte Strukturierung	74
5. Zusammenfassung und Ausblick	79
6. Literaturverzeichnis	83
7. Danksagung	88

1. Einleitung

1.1. Themenstellung und Motivation

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind im Alltag, in der Umwelt, der Forschung und der Lehre bedeutsam. Daraus geht nicht nur ein großes Potential für naturwissenschaftliche und technische Forschungsbereiche hervor, sondern auch ein großes Potential für die naturwissenschaftliche Bildung an Universitäten und Schulen.

So werden in der gymnasialen Oberstufe neben dem Basiskonzept Struktur-Eigenschaft die Konzepte Chemisches Gleichgewicht, Donator-Akzeptor sowie Energie als orientierende und strukturierende Konzeptionen gesehen. Sie beinhalten zentrale Begriffe und deren Verhältnisse, Modellvorstellungen, Prozesse und Handlungsmöglichkeiten [1]. Die Strukturierung des unterrichtlichen Vorgehens in diesem Sinne erfordert eine aktive und wiederkehrende Auseinandersetzung mit diesen Konzepten auf verschiedenen Abstraktionsebenen.

Die Basiskonzepte bauen ein zunehmendes Verständnis chemisch relevanter Phänomene entlang bestimmter Betrachtungsebenen auf, die für ein wissenschaftsgerechtes Verständnis von Chemie miteinander verknüpft werden müssen. Das sogenannte Johnstone Dreieck hat sich in der Fachdidaktik der Chemie etabliert. Es betont das Wechselspiel zwischen den üblichen Deutungs- und Darstellungsebenen der stofflich-makroskopischen Ebene, der submikroskopischen Ebene der Modelle (Atome bzw. Moleküle) und den verschiedenen Repräsentationen zur Darstellung von Aussagen auf den beiden Ebenen.

Das Verhältnis zwischen der makroskopischen und mikroskopischen Ebene bereitet enorme Verständnisschwierigkeiten, sodass es in der Chemiedidaktik immer wieder kontrovers diskutiert wird [2]. Der fehlerhafte oder sogar der fehlende Wechsel zwischen diesen Ebenen wird vielfach als mögliche Ursache für inadäquate Schülervorstellungen verantwortlich gemacht [3]. Das Basiskonzept Struktur-Eigenschaft bietet einen systematischen Zugang, um diesen Schwierigkeiten zu begegnen und den Wechsel dieser Ebenen zu üben [3].

Eine geeignete Beispielwahl kann sich bei den Schülerinnen und Schülern motivierend auswirken. Das Themengebiet der Nanotechnologie ist für die Zukunft ein wichtiges und für Schülerinnen und Schüler besonders interessantes Thema. Jugendliche begegnen täglich Strukturierungen und Funktionalisierungen im Mikro- und Nanometerbereich (Abb. 1.1). Somit sind die aus der Auseinandersetzung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in den Bereichen der Chemie, der Physik und den Materialwissenschaften entstandenen Anwendun-

gen in der Elektrotechnik (Speicher, Displays mit organischen Leuchtdioden, Feldemissionsbildschirme, Mikrochips) und deren Fortschritte besonders greifbar. Darüber hinaus werden in vielen gesellschaftlichen Bereichen, der Wissenschaft und Forschung, aber auch in der Politik besonders häufig Verbesserungen in den Bereichen der Energieerzeugung (Brennstoff- und Solarzellen) und der Energiespeicherung diskutiert [4,5].



Abbildung 1.1: Beispiele für Anwendungen der Mikro- und Nanostrukturierung sowie organischer Elektronik. (a) Abbildung von Mikrochips, (b) Abbildung eines 55-Zoll Bildschirms mit OLED-Technologie (Samsung) und (c) Abbildung eines Photovoltaik-Moduls. Die Abbildungen stammen aus [6-8].

Das Themengebiet der Herstellung von Strukturen im Mikrometerbereich und der Funktionalisierung dieser Strukturen mit organischen Molekülen eröffnet im Besonderen große Möglichkeiten für die Betrachtung und Erschließung von komplexen Ausschnitten der Lebenswelt unter chemischen Aspekten. „Maßgeschneiderte“ Moleküle sind Gegenstand vielseitiger Forschungsbereiche und spielen in der Produktentwicklung, z. B. in der Medizintechnik oder beim Bau neuer Solarzellen, eine besondere Rolle [1,9]. Funktionalisierungen von Strukturen werden als Lerninhalt zur Erfüllung des Basiskonzeptes Struktur-Eigenschaft nicht explizit thematisiert. Jedoch stehen für ausgewählte Verbindungen der organischen Stoffklassen die für die Chemie grundlegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Vordergrund. Daher kann eine sinnvolle Verknüpfung von Strukturierung und Funktionalisierung mit organischen Molekülen zur Entwicklung des Konzeptes im Sinne des Kernlehrplans beitragen.

Dass Eigenschaften nicht nur von der Zusammensetzung, sondern vor allem von der Struktur der Komponenten abhängig sind, belegt eine Vielzahl von Beispielen. In meiner Bachelorarbeit wurde dieser Zusammenhang anhand der Selbstreinigungseigenschaft von Lotus-, Rotkohl- und vielen weiteren Pflanzenblättern, die auf Mikrostrukturen mit Nano-Wachskristallen auf der Blattoberfläche basieren, herausgestellt.

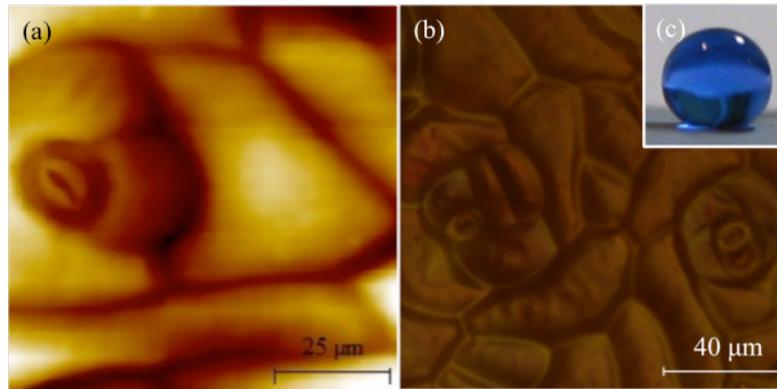


Abbildung 1.2: (a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Rotkohlblattes (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*). (b) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Rotkohlblattes bei 120-facher Vergrößerung mit (c) Benetzung des Rotkohlblattes mit Wasser [10].

Nachdem ich in meiner Bachelorarbeit bestehende Strukturen aus der Natur charakterisiert habe, welche einen hohen Nutzen im Alltag bergen und im Sinne der Bionik in der Technik u. a. bei Fassadenfarben und bei Fliesen gezielt umgesetzt werden, möchte ich nun in dieser Masterarbeit eigenständig Strukturierungen und Funktionalisierungen von Oberflächen im Mikrometerbereich vornehmen und diese charakterisieren. Es handelt sich um einfache Experimente, die in der Schule eingesetzt werden können, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die Schülerinnen und Schüler anschaulicher zu gestalten [11]. Dabei arbeiten naturwissenschaftliche und technische Disziplinen wie Chemie, Physik, Biologie, Materialwissenschaften, Medizin und Mathematik eng und oft fachübergreifend zusammen. Somit können in sinnvoller Weise interdisziplinäre Verknüpfungen zwischen den naturwissenschaftlichen Fächern Chemie, Physik, Technik und Mathematik auch in der Schule hergestellt werden.

1.2. Mikrostrukturierung und Funktionalisierung und deren Anwendungen

1798 wurde die Lithographie als Drucktechnik von Alois Senefelder entwickelt [12]. Ein Muster wurde mit Tinte auf einen Lehmstein gezeichnet und durch Pressen auf einen Papierbogen übertragen. Dieses Verfahren wurde weiterentwickelt und wird heute beim Mikrokontaktdruck angewendet.

Neben diesem existiert eine Vielzahl weiterer lithographischer Methoden, um Oberflächen zu strukturieren und zu funktionalisieren. Dazu gehören die Tintenstrahltechnik, das Spotting, das Nanoprägen, die Photolithographie, die Elektronenstrahlolithographie, das Nanografting und die rastersondenmikroskopische Oxidation [13]. 1999 wurde die Dip-Pen-Nanolithographie als neue Direktschreibmethode mit einem Rasterkraftmikroskop zur Erzeu-

gung von Nanostrukturen und deren chemischer Funktionalitäten auf Oberflächen vorgestellt [13]. Prinzipiell können komplexe Strukturen auf zwei Wegen hergestellt werden, dem Top-down- und dem Bottom-up-Ansatz. Beim Top-down-Verfahren erfolgt der Aufbau mikro- und nanoskalierter Strukturen durch Verkleinerung bzw. durch präzise Materialbearbeitung, wie es u. a. bei der Strukturierung mit Stempeltechniken oder mit dem Elektronen- bzw. Ionenstrahl angewendet wird.

Jedoch können Strukturen alternativ gezielt aus einzelnen Atomen und Molekülen erzeugt werden. Dazu zählt u. a. die chemische und physikalische Gasphasenabscheidung. Dies wird als Bottom-up-Herstellung bezeichnet [12]. Die natürliche Selbstorganisation bildet die Grundlage für die Erzeugung vergleichbarer Strukturen.

Bei der Strukturierung im Mikrometer- und Nanometerbereich werden besonders selbstorganisierte Monoschichten aus Alkanthiolen auf Goldoberflächen eingesetzt und deren Anwendungsmöglichkeiten erforscht [12-16].

Seitdem es möglich ist, Materie auf der atomaren und molekularen Ebene zu manipulieren, können durch Veränderungen auf elementarer und struktureller Ebene gezielt neue technische Produkte hergestellt werden. Das Interesse, in diesem Bereich weitere Erkenntnisse zu bekommen, entfachte 1989 Don Eigler von IBM, als er zum ersten Mal mit einem Rastertunnelmikroskop 35 Xenon-Atome auf einer Kupferoberfläche so platzierte, dass sie das IBM-Logo darstellten [4].

Da im Nanometerbereich quantenmechanische Gesetze gelten, führt eine Verkleinerung der Strukturen in diesem Größenbereich zur Änderung physikalischer und chemischer Materialeigenschaften. Abhängig von der Größe, Form und Beschaffenheit der Nanostrukturen ergeben sich im Vergleich zum makroskopischen Körper Veränderungen der Farbe, der Bruchfestigkeit, der Leitfähigkeit, des magnetischen Verhaltens, des Schmelz- bzw. des Siedepunktes etc. Darüber hinaus können chemische Funktionalisierungen oder Beschichtungen (Coatings) zur Veränderung der makroskopischen Eigenschaften führen [18].

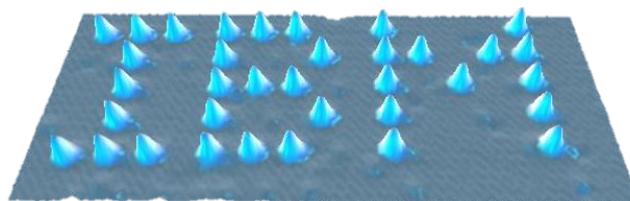


Abbildung 1.3: Das IBM-Logo wurde 1989 von Don Eigler mit einem Rastertunnelmikroskop erstellt, wobei zum ersten Mal Atome auf einer Kupferoberfläche so platziert wurden, dass die Abkürzung eines Begriffes dargestellt werden konnte [17].

Somit beeinflussen Oberflächenmodifizierungen von Nanomaterialien ihre Eigenschaften, ihre Stabilität und damit das Verhalten in der Umwelt sowie im Organismus nach der Aufnahme stark. Zum Beispiel können Beschichtungen mit Polymeren oder mit Molekülen wie Organothiolen, welche über eine Ankergruppe an Metalle binden können, zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit führen und organische Schichten die Funktionalität eines Partikels schützen [4,18].

Die Veränderung der Eigenschaften von Nanopartikeln ist den Schülerinnen und Schülern durch das Modellexperiment zur sogenannten Staubexplosion bekannt, wobei Stäube von Mehl, Holz, Toner und anderen Materialien aufgrund der großen spezifischen Oberfläche eine enorme Reaktivität aufweisen.

Die Strukturierung und Funktionalisierung von Oberflächen spielen bei alltäglichen Anwendungen und in vielen Bereichen der chemischen Industrie eine entscheidende Rolle. Viele Flächen werden mit unterschiedlichen Materialien beschichtet und erhalten dadurch neue Eigenschaften bis hin zu einer völlig neuen Funktion, wie dies zum Beispiel bei Nanoschichten und -materialien in organischen Photovoltaik-Elementen der Fall ist [18]. In der Automobilindustrie gibt es eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Bei Lackierungen wird die Lichtbrechung der Perlglanzpigmente eingesetzt, um eine Winkelabhängigkeit der Farbe herzustellen. Darüber hinaus werden organische Leuchtdioden (OLED) auf gekrümmten Oberflächen installiert, sodass z. B. die Fahrzeugbeleuchtung künftig zu einem Teil der Karosserie werden kann, wie bei der diesjährigen IAA der Einsatz der Matrix-Laser-OLED-Technologie im Audi e-tron quattro concept als Neuheit vorgestellt wurde [5,19]. Jedoch beschränkt sich deren Einsatz nicht nur auf diesen industriellen Zweig. Organische Leuchtdioden werden auch in Displays von Smartphones und Tablets eingesetzt. Schon heute werden Fernsehgeräte mit dünnen, gebogenen Displays, welche organische Leuchtdioden enthalten, von allen großen Elektronikfirmen (z. B. LG, Samsung, Sony) angeboten. Darüber hinaus werden diese Methoden zur Strukturierung in der Informations- und Speichertechnologie sowie auch zur Produktion von Mikroelektronik bzw. bei der elektrotechnischen Chipproduktion eingesetzt [20].

Bis zum jetzigen Zeitpunkt gibt es nur ganz wenige Schulexperimente, welche den Unterricht bereichern und die Dimension des Mikro- und Nanokosmos greifbarer machen könnten. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass Mikrostrukturen und deren Funktionalisierung eine vermittelnde Funktion zwischen der makroskopischen Ebene der Stoffe und der submikroskopischen Ebene der Atome und Moleküle bilden. Im Einklang mit den Inhalten der gymnasialen Oberstufe, bieten sich die im Folgenden vorgestellten Experimente für das Basiskonzept

Struktur-Eigenschaften an, da durch Reaktionen an Oberflächen Stoffe mit neuen Strukturen und Eigenschaften entstehen.

1.3. Zielsetzung

Im Bereich der rastersondenmikroskopischen Untersuchungsmethoden wurden einige Vorschläge zur sinnvollen Einbettung dieser Methode in den Chemieunterricht publiziert. Zur Strukturierung und Funktionalisierung im Mikrometerbereich gibt es zwar im wissenschaftlichen Bereich eine Vielzahl von Publikationen; für diesen wichtigen Bereich der Forschung und Technik gibt es jedoch bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Umsetzungsvorschläge für den Schulunterricht. Dies zeigt vor allem die Betrachtung von zugelassenen und häufig eingesetzten Schulbüchern [21-25]. Nur in wenigen Schulbüchern werden fertige Strukturen aus der Informations- und Speichertechnik gezeigt (Abb. 1.4).

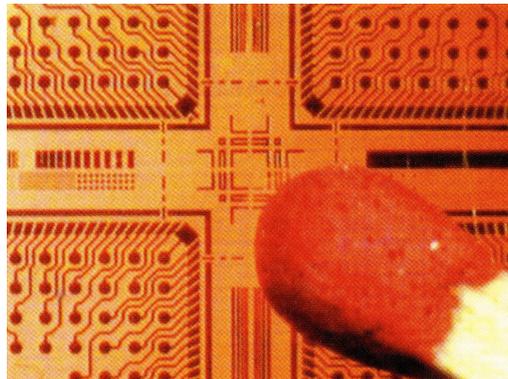


Abbildung 1.4: Platine mit Leiterbahnen aus Edelmetall (übernommen aus [23]).

Die vorliegende Masterarbeit stellt die Ergebnisse vor, die im Rahmen von einfachen Experimenten zur Herstellung und Funktionalisierung von Strukturen im Mikrometerbereich erzielt wurden. Dabei richtet sich der Blick auf den schulischen Mehrwert, welcher in diesem Thema für das Basiskonzept Struktur-Eigenschaft liegt.

In Kapitel 2 werden die wichtigsten Grundlagen der Rastersondenmikroskopie erklärt und die verwendeten Mikroskope und Apparaturen beschrieben. Obendrein verfügen die eingesetzten Mikroskope über die Möglichkeit der Präparation von Strukturen und dienen gleichzeitig zu deren Charakterisierung. Die Messung des Kontaktwinkels eignet sich besonders gut, um den Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Struktur und deren Einfluss auf die Stoffeigenschaft anschaulich zu demonstrieren.

In Kapitel 3 stehen die Materialien im Fokus der Betrachtung, welche zur Probenpräparation und Mikrostrukturierung verwendet wurden. Besonders interessant ist dabei die Anwendung von Organothiolen, die aufgrund ihrer Struktur ideal zur Strukturierung und Funktionalisierung von Oberflächen eingesetzt werden können. Ferner werden Techniken zur Substratpräparation eingeführt.

Im Anschluss werden in Kapitel 4 die experimentellen Ergebnisse verschiedener Strukturierungs- und Funktionalisierungsverfahren vorgestellt und diskutiert. Diese eingesetzten Verfahren basieren dabei auf mechanischen, physikalischen und chemischen Grundlagen.

Kapitel 5 fasst die Ergebnisse noch einmal zusammen und gibt einen Ausblick zu diesem Thema. Dabei wird noch einmal Stellung dazu genommen, inwieweit die vorgestellten Experimente eingesetzt werden können, um im Schulunterricht die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu thematisieren. Gleichzeitig wird aufgezeigt, wo die Grenzen bei der schulischen Umsetzung dieser Experimente liegen.

2. Grundlagen und Methoden

2.1. Rastersondenmikroskopie

2.1.1. Definition und historische Aspekte

Mit der Entwicklung des Rasterelektronenmikroskopes im Jahr 1938 verbesserte sich die Auflösung, welche bei der Lichtmikroskopie auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes begrenzt war, und das Abrastern eines bestimmten Bereiches auf der Probe wurde ermöglicht [26]. Basierend auf dem von Young et al. entwickelten Topografier (1972) wurde dann erst nach einigen Jahrzehnten im Jahr 1981 das erste Rastersondenverfahren, das Rastertunnelmikroskop (STM), von G. Binnig und H. Rohrer bei IBM in Zürich erfunden. Dieses Mikroskop ermöglichte beim Abrastern einer Probenoberfläche mit einer Sonde einen Sonde-Proben-Abstand, welcher kleiner als 1 nm war, sodass eine atomare Auflösung erreicht werden konnte [27-33]. Jedoch war dieses Abbildungsverfahren auf leitende bzw. halbleitende Proben begrenzt. Daher wurde im Jahr 1986 das Rasterkraftmikroskop in einer Zusammenarbeit zwischen IBM Zürich und der Stanford Universität durch Binnig, Quate und Gerber entwickelt [29,30,34].

Neben dem Rastertunnelmikroskop und dem Rasterkraftmikroskop existieren weitere Nahfeldmikroskope, die auf dem gleichen Prinzip basieren [31,33]. Alle Rastersondenmikroskope haben die Eigenschaft, dass eine mit einer piezoelektrischen Positioniereinheit bewegte Messsonde zeilenweise im Abstand zwischen einigen Ångström bis 10 nm über einen quadratischen Bereich der Probenoberfläche geführt wird [29,31,33]. Dabei kann die Probe oder die Messsonde mit Hilfe einer Piezokeramik, welche präzise Bewegungen in die x-, y- und z-Richtung ermöglicht, bewegt werden [29,31,33].

Grundlage der verwendeten Positioniereinheit ist der piezoelektronische Effekt. Dieser ermöglicht die Umwandlung mechanischer Verformungen in elektrische Signale. Bei der piezoelektrischen Positioniereinheit wird jedoch der umgekehrte Effekt ausgenutzt, welcher als inverser Piezoeffekt bezeichnet wird. Das äußerliche Anlegen einer elektrischen Spannung bewirkt die mechanische Verformung des piezoelektrischen Stellgliedes [29].

Aufgrund des allen Rastersondenmikroskopen zugrunde liegenden Positionierverfahrens, werden sie in gleicher Weise klassifiziert. Dazu wird die englische Abkürzung SPM verwendet, wobei das „S“ für scanning, „P“ für probe (Sonde), also die Art der detektierten Wechselwirkungen und „M“ für microscopy steht [31,33].

2.1.2. Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy: STM) nutzt den quantenmechanischen Tunneleffekt, um die Oberflächentopographie elektrisch leitender sowie halbleitender Oberflächen mit bis zu atomarer Auflösung abzubilden [31,32].

Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops

Bei dem Rastertunnelmikroskop besteht die Messsonde aus einer metallischen Spitze. Zwischen diesem Leiter und der zu untersuchenden Oberfläche, dem zweiten Leiter, fließt nach Anlegen einer Spannung durch eine dünne isolierende Schicht, z. B. Luft, Vakuum, ein stark lokalisierter Tunnelstrom. Wird die Spitze in einem Sonde-Proben-Abstand < 1 nm zeilenweise über einen Probenbereich geführt, so wird der Tunnelstrom an jedem Punkt (x,y) aufgezeichnet und mit den anderen Punkten zu einem Gesamtbild der Oberfläche zusammengesetzt. Durch diese Messung kann die lokale elektronische Zustandsdichte experimentell aufgezeichnet werden [35].

Der quantenmechanische Tunneleffekt besagt, dass eine endliche Wahrscheinlichkeit P existiert, dass ein Teilchen der Masse m und einer Energie E eine Potentialbarriere mit der Höhe $V > E$ und Dicke d überwinden kann:

$$P \propto e^{-2 \cdot d \cdot \kappa}$$

mit $\kappa = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (V-E)}}{\hbar}$ [36].

Daraus folgt, dass ein Teilchen mit hinreichend geringer Masse und einer nicht zu großen Potentialhöhe mit einer Wahrscheinlichkeit $P > 0$ eine entsprechend niedrige Barriere überwinden und von einer Elektrode zur anderen tunneln kann, ohne dass diese in direktem Kontakt sind. Diese Potentialbarriere ist bei der Rastertunnelmikroskopie durch die Austrittsarbeit ϕ der beiden Elektroden, d. h. der Messspitze und der Probenoberfläche, welche durch

$$\phi = \frac{1}{2} (\phi_S + \phi_P)$$

definiert ist, bestimmt. ϕ_S ist die Austrittsarbeit der Spitze und ϕ_P die Austrittsarbeit der Probe. Die Richtung, in welche die Elektronen tunneln, hängt von der Polarität der angelegten Spannung ab. Bei negativer Spannung an der Probe tunneln die Elektronen aus den besetzten Energieniveaus der Probe in die unbesetzten Energieniveaus der Sonde [32].

Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit P vom Abstand d hängt die Anzahl der fließenden Ladungsträger, also der resultierende Tunnelstrom, exponen-

tiell von dem Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Der Tunnelstrom wird neben dem Abstand der beiden Leiter auch durch weitere Faktoren beeinflusst, wie z. B. durch die elektronische Struktur und Bandstruktur der beiden Leiter [35].

Jedoch ermöglicht der exponentielle Zusammenhang zwischen der Tunnelwahrscheinlichkeit und dem Abstand den gemessenen Strom als Oberflächenstruktur zu interpretieren.

In der Praxis werden beim Anlegen einer Spannung von -2 bis +2 Volt zwischen der Spitze und der Probe Ströme von wenigen Pikoampere bis hin zu einigen Nanoampere und Abstände von wenigen Atomdurchmessern zwischen der Spitze und der Oberfläche erhalten [31]. Eine Abstandsänderung von 0,1 nm beeinflusst den Tunnelstrom um den Faktor 10 [31]. Aufgrund der großen Empfindlichkeit des Tunnelstroms gegenüber dem Abstand wird eine Auflösung in z-Richtung von 10^{-3} nm erreicht [32].

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird zwischen zwei Betriebsarten unterschieden, dem Konstant-Strom-Modus, bei dem der Tunnelstrom durch vertikale Nachregelung der Position der Probe oder Messsonde konstant gehalten wird und dem Konstant-Höhen-Modus, bei dem die Spitze auf einer konstanten z-Position gehalten wird, sodass der sich je nach Topographie und lokaler Elektronenzustandsdichte der Oberfläche verändernde Tunnelstrom dabei als Grundlage für die Abbildung verwendet wird [31,32].

2.1.3. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscopy: SFM), welche üblicherweise als Atomic Force Microscopy (AFM) bezeichnet wird, erweitert den zu untersuchenden Probenumfang [29,31,33,34,37]. Es ermöglicht eine Untersuchung nichtleitender Proben, sodass das Spektrum auf anorganische, biologische und organische Proben vergrößert werden konnte [29,37]. Die Rasterkraftmikroskopie basiert auch auf dem Verfahren, dass die Probenoberfläche mit einer Messsonde abgetastet wird, wobei die Kraftwechselwirkung zwischen der Messsonde und der Probe gemessen wird bzw. als Regelgröße dient. Jedoch sind der Mechanismus und die zugrunde liegende Wechselwirkung im Vergleich zur Rastertunnelmikroskopie andere. Es werden die bei dem Rastern der Sonde über die Probenoberfläche auftretenden Kräfte gemessen und anschließend zu einer topographischen Abbildung zusammengefügt [29,37].

Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

Die Topographie einer Probenoberfläche wird bei der Rasterkraftmikroskopie so gemessen, dass eine an einem Hebelarm (Cantilever) angebrachte Messsonde einen quadratischen Bereich der Probe zeilenweise abtastet. Dabei wird zu jedem (x,y)-Datenpunkt ein Signal ge-

messen und mithilfe einer Software durch ein topographisches Bild modelliert.

Ein einfaches Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen setzt sich aus einem attraktiven und einem repulsiven Teil zusammen, welche bei dem quasistatischen Rastern der Probe wirken [29].

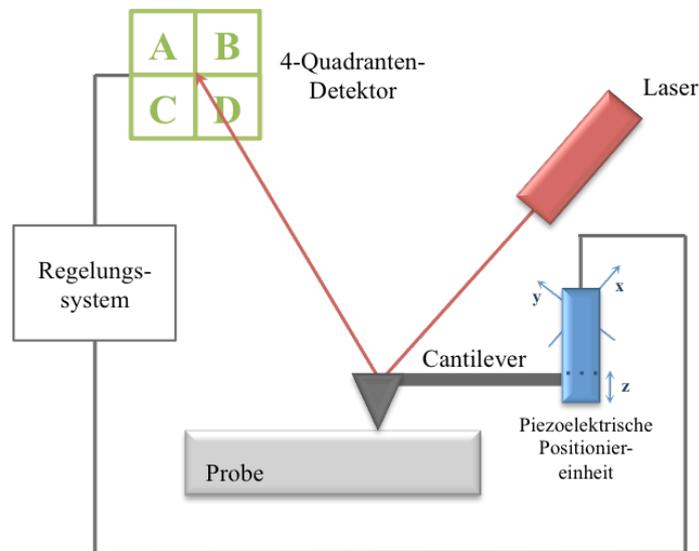


Abbildung 2.1: AFM-Modell mit 4-Quadranten-Detektor. Vertikale Auslenkungen sowie eine Torsion des Hebelarms werden durch die Lage des reflektierten Laserstrahls auf den verschiedenen Quadranten des Detektors, welche aus Photodioden bestehen, ermittelt und in ein topographisches Bild umgesetzt.

Werden ein Atom der Probe und ein Atom der Sonde sehr nahe zusammengebracht, überlappen die Elektronenhüllen dieser beiden Atome. Zwischen ihnen wirkt die Pauli-Abstoßung, d.h. das Aufenthaltsverbot für Elektronen mit gleichen Quantenzahlen am gleichen Ort. Eine interatomare Abstoßung resultiert, welche jedoch erst bei sehr kleinem Abstand r bedeutsam wird, da sie von sehr kurzer Reichweite ist [29,31,32,37]. Diese repulsiven Wechselwirkungen nehmen bei sehr kleinem Abstand sehr stark zu.

Die attraktive Wechselwirkung ist vergleichsweise von größerer Reichweite und wird als Van-der-Waals-Kraft bezeichnet. Sie beschreibt die Wechselwirkung zwischen neutralen Körpern, welche kein permanentes Dipolmoment aufweisen.

Sie wird näherungsweise über

$$V(r) = -\frac{B}{r^6}$$

beschrieben. Sie wirken bei der Vergrößerung des Abstandes, wodurch die Sonde wieder so lange in Kontakt mit der Probe ist, bis dieser instabil wird und die Spitze in dem pull-off von der Oberfläche zurückgezogen wird [29,31].

Die repulsiven Kräfte können über die Formel

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}}$$

beschrieben werden, wie sie beim Lennard-Jones-Potential vorgenommen wird. Es ergibt sich das resultierende Wechselwirkungspotential

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6},$$

welches schematisch in Abbildung 2.2 in Abhängigkeit des Abstandes dargestellt ist.

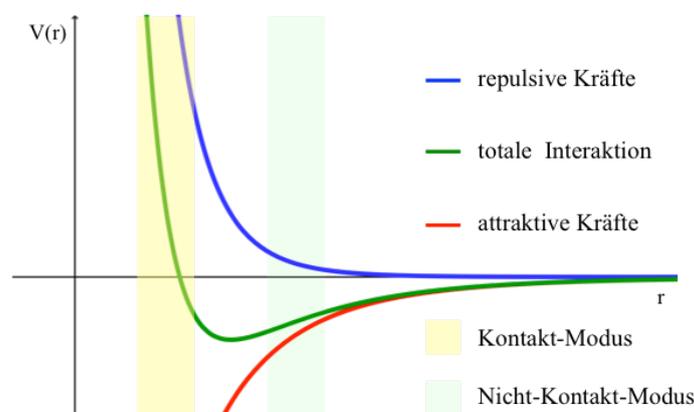


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte im Kontakt-Modus und Nicht-Kontakt-Modus.

Während der Tunnelprozess aufgrund des exponentiellen Abklingens der Tunnelwahrscheinlichkeit mit dem Abstand im Wesentlichen nur zwischen dem letzten Atom der STM-Messspitze und einem Atom auf der Oberfläche stattfindet, sind die Wechselwirkungen bei der Rasterkraftmikroskopie wesentlich langreichweitiger und somit treten sehr viele Atome von Spitze und Probe miteinander in Wechselwirkung. Daher wird eine atomare Auflösung erschwert.

Die Auslenkung des Hebelarms wird lokal mit einem Laserstrahldetektionssystem gemessen und in ein Abbild der Oberfläche umgewandelt [29,31]. Der Strahl eines Lasers wird dabei so auf den vordersten Bereich des Hebelarmes fokussiert, sodass er vollständig reflektiert wird. Diese Reflexion wird mit einem Spiegel auf einen 4-Quadranten-Detektor umgelenkt. Aus dem auf den Photodioden in den vier Segmenten detektierten Differenzsignal

$$(A + B) - (C + D)$$

wird die Oberflächentopographie berechnet [29].

Die Probe oder die Sonde kann mithilfe dieser Piezo-Stellelemente zeilenweise bewegt werden, um ein bestimmtes Messsignal für jeden Punkt der Oberfläche aufzuzeichnen und ein erwünschtes topographisches Profil der Materialoberfläche zu erhalten. Dazu sind für die horizontale Bewegung im unteren Bereich der häufig verwendeten röhrenförmigen Piezokeramiken jeweils zwei einander gegenüberliegende Kontakte verantwortlich. Durch Anlegen einer Betriebsspannung an eine der beiden piezokeramischen Kontakte erfolgt eine Kontraktion der Piezokeramik. Die durch die Kontraktion hervorgerufene Längenänderung der Piezokeramik verursacht eine Verbiegung des Piezo-Stellelementes. Bei wechselseitigem Anlegen der Betriebsspannung an die jeweilige Komponente kann das Piezo-Stellelement in beide Richtungen ausgelenkt werden.

Die vertikale mechanische Verformung erfolgt durch Anlegen eines elektrischen Feldes an den radialen Elektroden der oberen Hälfte der Piezokeramiken.

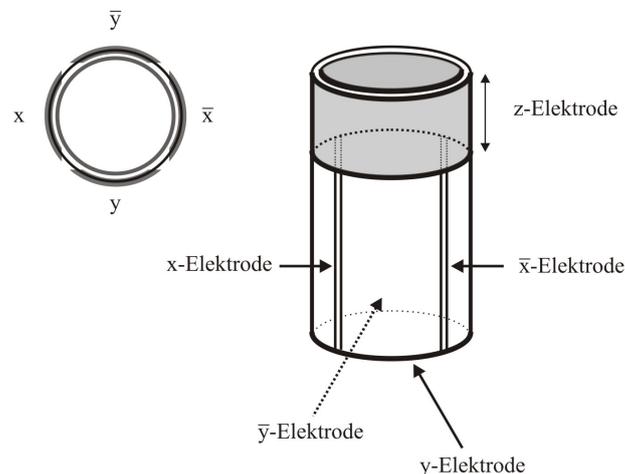


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines piezoelektrischen Röhrenchenners. Durch das Anlegen der Betriebsspannung an die jeweilige Komponente kann das Piezo-Stellelement in beide Richtungen ausgelenkt werden [Überarbeitet und Erweitert aus 37,38].

Topographische Betriebsarten eines Rasterkraftmikroskops

Bei der Kraftmikroskopie werden nicht wie bei einem Lichtmikroskop optische Abbildungen erhalten, sondern die Topographie der Probenoberfläche durch Höhenmessung, die an jedem Punkt der Probe erfolgt, dargestellt [29,37].

Die Weiterentwicklung dieses ersten Rasterkraftmikroskops führte dazu, dass mehr als zwanzig verschiedene Betriebstechniken des AFM existieren [29]. Dabei lassen sich die Betriebsarten auf der Grundlage der experimentellen Umsetzung in zwei Kategorien klassifizieren, einerseits jene, welche die quasistatische Durchbiegung des Hebelarmes messen und andererseits jene, welche die Veränderungen der Schwingung des Hebelarmes durch Wechselwir-

kungen mit der Oberfläche zur Berechnung der Oberflächenabbildung nutzen [29]. Zudem unterscheiden sich diese Methoden auch in den bestmöglich anwendbaren Probenmaterialien sowie den Informationen zu unterschiedlichen Probeneigenschaften, die erhalten werden können.

AFM-Abbildung im Kontakt-Modus

Das Abtasten der Probenoberfläche mit konstanter Auflagekraft im repulsiven Bereich der Potentialkurve wird als Kontakt-Modus bezeichnet. Er bildet die Grundlage für weitere Betriebsarten und ermöglicht es, hochauflösende Bilder einer Oberfläche zu erhalten. Im Kontakt-Modus kann mit einer großen Rastergeschwindigkeit abgebildet werden, da die Spitze, die an dem Hebelarm befestigt ist, direkt über die Probe geführt wird und somit ständig in Kontakt steht, jedoch bilden die möglichen lateralen Scherkräfte sowie die Intensivierung der Kräfte durch starke Kapillareffekte Nachteile für die Oberflächenabbildung [29].

In dem Kontakt-Modus wird diese Auflagekraft mithilfe eines Regelkreises konstant gehalten. Die Kraft, mit der die Messspitze auf der Probe aufliegt, beträgt 1-10 nN und ist proportional zu der Auslenkung des Hebelarmes [29,31,33]. Die Hebelarmauslenkung kann beschrieben werden durch das Hooke'sche Gesetz

$$F = D \cdot \Delta z$$

mit Federkonstante D und Auslenkung des Hebelarmes Δz [29].

Dieser Modus wird häufig nur bei glatten, harten Proben angewendet, da zu große Auflagekräfte zu einer Zerstörung der Spitze oder Deformation gerade weicher, rauer Proben beitragen können. Dadurch kann die Oberfläche in dem topographischen Bild nicht immer realitätsgetreu und reproduzierbar dargestellt werden. Um dies zu verhindern, sollte die Auflagekraft verringert werden.

AFM-Abbildung im Nicht-Kontakt-Modus

Für die Untersuchung weicher Materialien oder Schichten, wie z. B. organische Molekülfilme, eignet sich der Nicht-Kontakt-Modus besonders gut. In diesem Modus werden zur Signalmessung attraktive Kräfte zwischen $10^{-10} - 10^{-12}$ N mit großer Reichweite verwendet [29,31,33]. Trotz des relativ geringen Abstandes zwischen der Messspitze und der Probe, der im Bereich von 0,3 nm bis 10 nm liegt, wird das Auftreten von repulsiven Kräften vermieden [29]. Der Hebelarm wird dabei zu einer Schwingung mit einer Frequenz von üblicherweise wenigen 100 kHz und einer vorgegebenen Amplitude angeregt [33]. Die Änderung der Schwingungsamplitude, die bei Annäherung an die Oberfläche gedämpft wird, ist proportio-

nal zu der Änderung der Kraft [31,33]. Sie wird bei dem Messvorgang durch ein Regelsystem auf dem eingestellten Wert gehalten, sodass sich in Abhängigkeit vom Abstand zu der Oberfläche ein topographisches Bild der Oberflächenstruktur ergibt.

Wegen des fehlenden Kontaktes können ausschließlich Proben mit ultrahydrophoben bzw. hydrophoben Oberflächen an Luft analysiert werden. Falls hydrophile, weiche Materialien, für die sich diese Methode besonders gut eignet, abgebildet werden sollen, ist es notwendig, diese rasterkraftmikroskopische Messtechnik im Ultrahochvakuum durchzuführen, da es ansonsten zu Verschmutzungen durch anorganische und organische Teilchen aus der Umgebungsluft sowie durch das Ablagern einer Wasserschicht zu verstärkenden Kapillarkräften kommen kann [29,31]. Um eine reale Abbildung der Oberfläche im Nicht-Kontakt-Modus zu erhalten, muss die Rastergeschwindigkeit sehr langsam gehalten werden [29].

AFM-Abbildung im Tapping-Modus

Um die Wahrscheinlichkeit einer Deformation oder Zerstörung der Materialoberfläche relativ weicher Schichten zu senken, kann auch der Tapping-Modus verwendet werden. Dieser wird auch als intermittierender Modus bezeichnet und ist heutzutage die meist verwendete Betriebsart [29,31]. Der Hebelarm wird dabei zu Oszillationen ausreichend großer Amplituden nahe der Resonanzfrequenz im Bereich von einigen hundert Kiloherz angeregt [31,33]. Damit die Spitze mit der Probenoberfläche nur ganz kurz in Kontakt tritt, d.h. sie nur leicht antippt, muss die Schwingungsamplitude des Hebelarmes größer sein als die Reichweite der Adhäsionskräfte. Auf der Grundlage des Amplitudensignals kann die Topographie der Probe abgebildet werden, denn wenn die Spitze mit der Probe in Wechselwirkung tritt, ändert sich die Phase, Schwingungsfrequenz und die Amplitude. Somit kann bei dieser Methode auch die Phasenverschiebung zwischen der tatsächlich ausgeführten Schwingung des Hebelarmes und der Anregungsschwingung gemessen werden und auf dieser Grundlage Aussagen über die Oberflächenstruktur gemacht werden, die über die Topographie herausgehen.

Die Scangeschwindigkeit sowie die Auflösung ist im Vergleich zum Abbildungs-Modus mit physikalischem Kontakt geringer.

2.1.4. Lateralkraftmikroskopie

Da die Messsonde im Kontakt-Modus des Rasterkraftmikroskops, bei dem auf konstante Kraft geregelt wird, mit der Probenoberfläche in permanentem Kontakt ist, wirken bei der Bewegung der Messsonde über die Probenoberfläche auch Scherkräfte, die eine Torsion des Hebelarms bewirken. Somit kann nicht nur die Topographie einer Probe sondern auch die Reibung zwischen der Messsonde und einer Probe analysiert werden.

1987 gelang zum ersten Mal die Detektion von Reibungskräften mit einem Rasterkraftmikroskop. Die Reibungskräfte können eindeutig mit Elementarprozessen auf atomarer Ebene in Verbindung gebracht werden, wodurch Reibungseigenschaften von Kontaktflächen im Nanometerbereich aufgeklärt werden konnten [40].

Der Lateralkraftmodus (Lateral Force Microscopy: LFM) ermöglicht also die Messung der Reibung zwischen Spitze und Probe auf atomarer und molekularer Skala und eines Materialkontrastes [40,41]. Ist eine Oberfläche aus Materialien mit verschiedenen Reibungskoeffizienten zusammengesetzt, können mit Hilfe des Lateralkraftmodus Reibungskontraste dargestellt werden, wobei Bereiche mit unterschiedlichen Reibungskoeffizienten in ihrer Darstellung jeweils durch andere Farben bzw. Helligkeit repräsentiert werden.

Bei der Messung wird die Messsonde orthogonal zur langen Achse des Hebelarms über die Probenoberfläche gerastert, wobei der Hebelarm wie in Abbildung 2.4 durch laterale Kräfte tordiert wird. Eine Vergrößerung des Reibungskoeffizienten auf der Probenoberfläche bewirkt eine größere Reibungskraft auf den Hebelarm, der durch das entstehende Drehmoment stärker tordiert wird. Dabei wird die Torsion des Hebelarms vom Photodetektor detektiert, welche durch lokale Änderungen der Reibungskräfte hervorgerufen wird [40,41].

Auf dem Detektor geben die Normal- und die Lateralkraft eine orthogonale Bewegung des Lichtreflexes auf der 4-Quadranten-Photodiode. Die Normal- und Lateralkraft können auf dieser gleichzeitig und unabhängig voneinander bestimmt werden. Während die Verbiegung des Hebelarms, welcher aus der Oberflächentopographie der Probe resultiert, über folgende Formel $(A + B) - (C + D)$ bestimmt wird, erfolgt die Signalanalyse bei der durch die Lateralkräfte verursachte Torsion über $(A + C) - (B + D)$ [40,41].

Der Hebelarm kann jedoch nicht nur durch unterschiedliche Reibungskoeffizienten tordiert werden, sondern auch infolge eines steilen Anstiegs unter dem Einfluss der Tangentialkraft. Die Schwierigkeit besteht darin, wahre Reibungskontraste von Signalen, welche von der Topographie verursacht werden, zu unterscheiden. Somit ist es wichtig, das Topographiebild mit dem Lateralkraftbild zu vergleichen, um Artefakte im Lateralkraftkontrast identifizieren zu können.

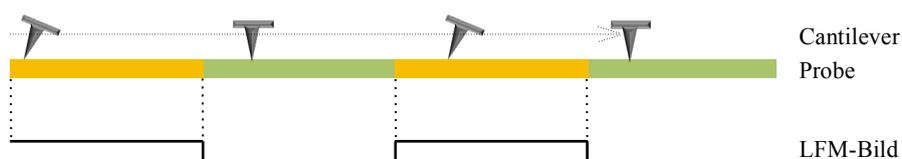


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des LFM-Bildes bei zwei verschiedenen Probenmaterialien auf einer Oberfläche.

2.1.5. Abbildungsfehler bei rastersondenmikroskopischen Messungen

Rastersondenmikroskopische Messungen von Probenoberflächen können auf elektrischer, elektromagnetischer, mechanischer, akustischer und thermischer Ebene beeinflusst werden [29]. Während des Rastervorganges können Abbildungsfehler auftreten, welche nicht systematisch sind. Gerade bei der Funktionalisierung von Oberflächen mit organischen Molekülen sowie der mechanischen Oberflächenstrukturierung fällt auf, dass die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Messsonde häufig sehr instabil sind. Die Ursache dafür kann in der Kontamination der Messsonde mit organischen Molekülen gesehen werden. Darüber hinaus kann die Beschädigung der Spitzengeometrie zu einer schlechteren Auflösung bzw. einer abnehmenden Abbildungsqualität führen, da sie für die Ergebnisanalyse besonders wichtig ist. Dies kann sogar zum Ergebnis haben, dass die reale Oberfläche nicht abgebildet wird, sondern die Messdaten die Überlagerung der Spitzengeometrie mit der Probenoberfläche wiedergeben [29,31]. Das Auftreten einer Hysterese und einer „Kriech“-Bewegung bei piezoelektrischen Positioniereinheiten, die mit thermisch bedingten Längenänderungen der Einzelteile des Mikroskopes verbundene Drift sowie elektromagnetische Störfelder führen zu Fehlern bei der topographischen Aufnahme [29]. Des Weiteren beeinflusst die Kontamination von Wasser oder anderen u. a. organischen Molekülen und einzelnen Partikeln auf der Probenoberfläche die Qualität der Abbildung [29,31]. Dabei können Kontaminationen durch die Messsonde aufgenommen werden. Dieses beeinflusst die Abbildung der Topographie, indem Linien auf dem Bild erscheinen. Die Verunreinigungen können sich auch wieder von der Messsonde lösen, was zu einer weiteren Pegelverschiebung und der Ausbildung von großen Linienbanden führt.

2.1.6. Rasterelektronenmikroskopie

Im Jahre 1965 wurde das Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope: SEM) eingeführt und stellte sich in der Wissenschaft als ein wichtiges und nützliches Instrument heraus, um die Topographie von rauen Oberflächen (Topographiekontrast) bzw. die Materialunterschiede sowie Kristallorientierungen bei entsprechenden Proben abzubilden [26,41,42]. Mit Hilfe dieses Mikroskops lassen sich Proben im sinnvollen Vergrößerungsbereich von bis zu 70.000-fach untersuchen.

Der Wissenschaftler Louis de Broglie erkannte 1924, dass Elektronen gleichzeitig Teilchen- und Wellencharakter besitzen und somit als Elektronenstrahlen vergleichbare Eigenschaften haben wie das Licht.

Er formulierte diesen allgemeinen Zusammenhang zwischen dem Impuls p eines beliebigen Teilchens und der damit verbundenen Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} .$$

Der Impuls p und Wellenlänge λ eines Teilchens sind indirekt proportional zueinander. Die Proportionalitätskonstante ist das Plancksche Wirkungsquantum h .

Schnelle Elektronen haben eine kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht. Da aus der Heisenbergschen Unschärferelation folgt, dass die Auflösung eines Mikroskops durch die Wellenlänge begrenzt ist, kann mit einem Elektronenmikroskop eine deutlich höhere Auflösung von etwa 0,1 nm erreicht werden. Diese Auflösung ist deutlich höher als die eines Lichtmikroskops. Bei üblichen Lichtmikroskopen beträgt die maximale Auflösung 200 nm.

In Bezug auf die Bilderzeugung unterscheiden sich Rasterelektronenmikroskope grundlegend von Lichtmikroskopen. Während Lichtmikroskope durch das Durchdringen von Lichtstrahlen bzw. bei der Auflichtmikroskopie durch von einer Probe emittierte Lichtstrahlen, welche durch die Linsen gehen, mit einem Okular direkte Bilder erzeugen, liefern Rasterelektronenmikroskope indirekte Bilder, da aufgrund der Trennung zwischen dem signalerzeugenden und signalverstärkenden System kein Strahlengang zwischen der Probe und dem rasterelektronenmikroskopischen Bild vorliegt [26,41,42].

Darüber hinaus kann das Rasterelektronenmikroskop im Vergleich zum Lichtmikroskop elektrisch leitende und vakuumbeständige Oberflächen mit großer Schärfentiefe abbilden. Daher ist der Gesamtinformationsgehalt einer rasterelektronenmikroskopischen Abbildung größer. Neben topographischen Informationen können mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops durch die Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlen Angaben über die in einem visuell lokalisierbaren mikrometergroßen Probenbereich vorliegenden Elemente gemacht werden (Röntgen-Mikrobereichs-Analyse) [41].

Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops

Die notwendigen Signale werden durch Wechselwirkungsprozesse eines Elektronenstrahls, welcher die Oberfläche abrastert, mit der Materie der Probe erhalten. Diese Signale werden von einem Detektor detektiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt, welches zunächst verstärkt wird und anschließend die Helligkeit eines Monitors modelliert.

Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops wird in Abbildung 2.5 dargestellt. Das Rasterelektronenmikroskop kann im Wesentlichen in vier Bereiche gegliedert werden, den Kathodenraum mit der Elektronenkathode, die Säule, den Probenraum und das Ausgabegerät. Im Kathodenraum, der Säule und dem Probenraum befindet sich ein Hochvakuum. Die Elektronenkanone besteht aus der Kathode, einem Wehneltzylinder und einer Anode. Die von der Kathode durch thermische Emission, Feld- oder Schottky-Emission erzeugte Elektronenwolke wird von dem Wehneltzylinder gebündelt und durch eine elektrische Spannung von 1 bis 50 kV, welche zwischen der Kathode und der Anode angelegt wird, in Richtung der Anode beschleunigt. Anschließend wird der Elektronenstrahl durch mehrere Spulen- und Linsensysteme im Strahlengang in seinem Durchmesser auf wenige Nanometer verringert und auf die Probenoberfläche fokussiert.

Elektromagnetische Linsen sowie mechanische Blenden verbessern den Strahlenspot, indem sie die ungewollten Bereiche des Strahls ablenken bzw. ausblenden. Die Ablenkspulen werden mit einer veränderlichen Spannung, die von einer Ablenkeinheit erzeugt wird, versorgt. Dabei wird ein Magnetfeld erzeugt, das den Primärelektronenstrahl in einem Raster zeilenweise über einen zu untersuchenden Probenbereich führt [26,43].

Treffen die beschleunigten Primärelektronen (PE) auf die Oberfläche, dringen sie bis zu einige μm tief in das Material ein, wo sie durch Wechselwirkungsprozesse elastisch und unelastisch gestreut werden und mit der Materie der Probe Sekundärsignale erzeugen.

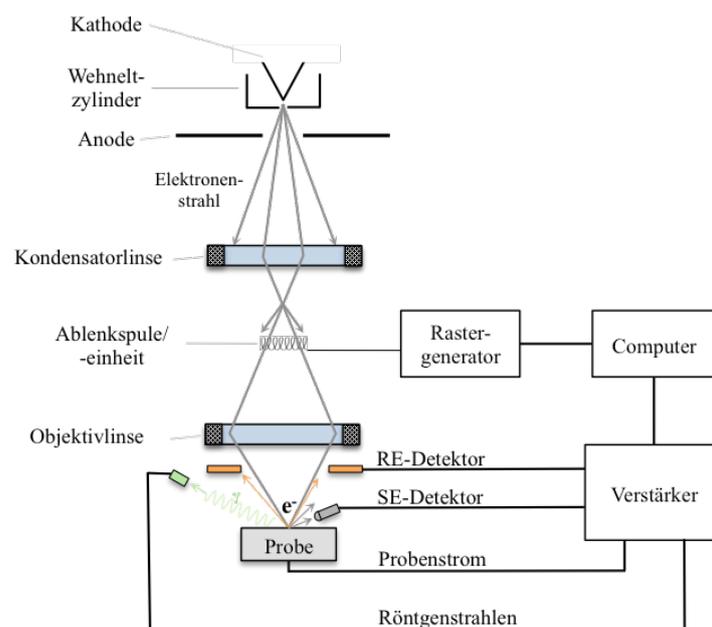


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops. Die Abbildung ist angelehnt an die Abb. 1.1. aus [26] sowie die Abb. 5.3 aus [43] und erweitert.

Neben Röntgenstrahlung, Sekundärelektronen (SE) und rückgestreuten Elektronen (RE) werden dabei auch Auger-Elektronen herausgelöst bzw. gestreut. Dabei können die rückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen in vier Gruppen eingeteilt werden, wie in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Die Sekundärelektronen stellen den mengenmäßig größten Teil der erzeugten Elektronen dar, womit sie das beste Signal-Rausch-Verhältnis aufzeigen. Sekundärelektronen haben definitionsgemäß eine Energie < 50 eV und besitzen deshalb eine geringe Austrittstiefe von wenigen Atomlagen. Wählt man einen geeigneten Detektor, kann mit der Sekundärelektronenabbildung die höchste Auflösung erzielt werden.

Unelastische Streuung führt zu einem Energieverlust und damit zu einer endlichen Reichweite. Dabei werden direkt an der Auftreffstelle des Primärelektronenstrahls auf die Oberfläche aus dieser Probe Sekundärelektronen herausgelöst. Sie werden als Sekundärelektronen der Gruppe 1 (SE 1) bezeichnet und führen zu einer hohen Auflösung [26].

Elektronen, die durch elastische Streuung an den Atomkernen in großen Winkeln abgelenkt werden, können die Probe als rückgestreute Elektronen Gruppe 2 (RE 2) verlassen und direkt in Richtung des Detektors aus der Probe austreten. Die Energie dieser rückgestreuten Elektronen liegt in dem Intervall von 50 eV bis zu der Primärelektronenenergie. An der Austrittsstelle der Rückstreuerelektronen werden in der Oberflächenschicht auch weitere Sekundärelektronen, Gruppe 3 (SE 3), ausgelöst. Zuletzt können rückgestreute Elektronen auf die Wände der Probenkammer treffen und dort Sekundärelektronen der Gruppe 4 (SE 4) herauslösen [26].

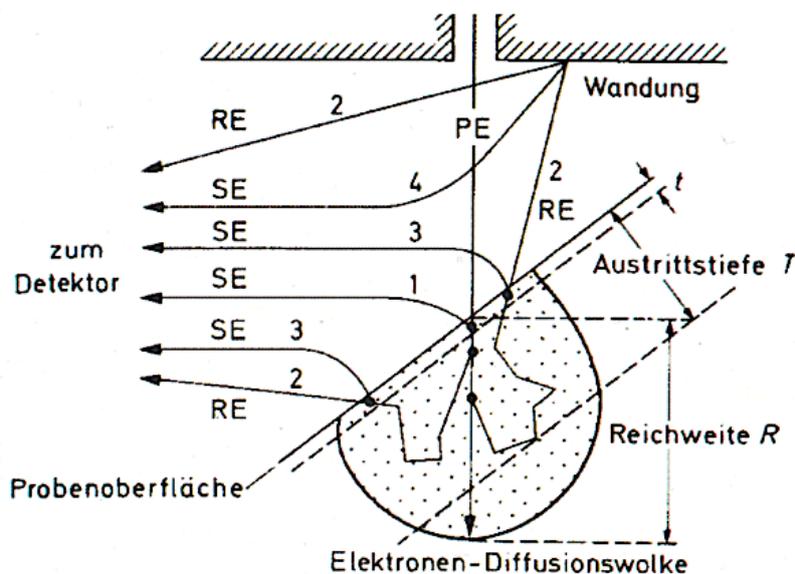


Abbildung 2.6: Klassifikation der vom Primärelektronenstrahl erzeugten Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen in vier Gruppen (übernommen aus [26]).

Diese herausgeschlagenen Elektronen werden durch den Probenstrom ausgeglichen und mittels Detektoren nachgewiesen. Die dabei entstehenden Signale verschiedener Intensität werden verstärkt und Bildpunkte mit Hilfe eines Computerprogrammes mit variierender Helligkeit auf einem Computer zu einem topographischen Bild modelliert, indem er diese mit den Daten der Spannungen, welche zur Elektronenstrahlablenkung genutzt wurden, mit den zugehörigen Bildpunkten in Zusammenhang bringt [26,41,43].

Bei der Bildentstehung im Rasterelektronenmikroskop sind zwei Mechanismen besonders wichtig, der Flächenneigungskontrast und der Kanteneffekt. Kontraste entstehen, wenn auf unterschiedlichen Probenbereichen verschiedene Anzahlen von Elektronen emittiert werden. Der dreidimensionale Eindruck einer rasterelektronenmikroskopischen Abbildung entsteht aus einer lichteoptischen Analogie. Dabei sind die Ausbeute an Sekundärelektronen und die Rückstreukoeffizienten abhängig vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf den abzubildenden Flächenbereich. Die Bildhelligkeit wird durch den Neigungswinkel der Flächennormalen zum Elektronenstrahl und die Detektorgeometrie bestimmt. Von den Flächen, die dem Detektor zugeneigt sind, werden mehr Elektronen aufgefangen. Damit ist die Intensität des Primärstrahls an den dunkleren Flächen jedoch nicht geringer als an den helleren. Es werden nur weniger emittierte Elektronen detektiert. Dadurch entstehen Bilder, die den Eindruck einer einseitigen Beleuchtung vermitteln. Dieser plastische Eindruck wird durch Abschattungseffekte und Kanteneffekte erhöht [26,41].

An hervorstehenden Kanten bzw. Oberflächenbereichen mit vergrößerter Oberfläche wird die Diffusionswolke stärker abgeschnitten. Dadurch können mehr Rückstreuelektronen bzw. transmittierte Elektronen aus der Probe austreten. Gleichmaßen werden an Kanten auch mehr Sekundärelektronen (Gruppe 3) aus der Probenoberfläche herausgelöst. Dies wird als Kanteneffekt bzw. Kantenkontrast bezeichnet. Er bewirkt, dass die Auflösung der genauen Kantenform sehr schlecht wird und daher oft nicht unterschieden werden kann, ob eine Kante einen großen oder kleinen Krümmungsradius besitzt. Jedoch bewirkt er bei Kanten, die zwischen Flächen gleicher Helligkeit liegen, dass deren Verläufe erst durch diesen Effekt sichtbar werden. Durch das Herabsetzen der Energie der Primärelektronen lässt sich der Kanteneffekt vermindern [26,41].

2.2. Beschreibung der verwendeten Mikroskope

Die Strukturierung und Analyse erfolgt mit den Mikroskopen MultiMode™-SPM der Firma Digital Instruments Veeco Metrology Group, easyScan E-AFM der Nanosurf AG, LEO 1530 Gemini FESEM, dem Lichtmikroskop der Firma Leitz und dem Rastertunnel-Rasterelektronenmikroskop JSPM-4500S (Schmetterling) der Firma Jeol. Diese Mikroskope sind gut geeignet, um Strukturen und Funktionalisierungen im Mikrometer- und Nanometer-Bereich herzustellen und zu untersuchen.

2.2.1. Multi-Mode™-SPM

Der größte Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde an dem rastersondenmikroskopischen Kombinationsgerät MultiMode™-SPM durchgeführt.

Da dieses Mikroskop multifunktional ist, können damit sowohl rasterkraftmikroskopische als auch rastertunnelmikroskopische Messungen durchgeführt werden [37].

Dieses Gerät ermöglicht rasterkraftmikroskopische Betriebsarten wie den Kontakt-Modus, den Tapping-Modus, den Magnetkraft-Modus und den Lateralkraft-Modus. Der Kontakt-Modus und der Tapping-Modus können beide in Luft sowie in Flüssigkeiten betrieben werden. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen im Tapping-Modus eignen sich besonders gut, um die Veränderung und Zerstörung an der zu untersuchenden Oberfläche gering zu halten. Beim Abrastern der Probenoberfläche wird durch Bewegung der Probe die Oberflächentopographie sowie deren Reibungseigenschaften im Lateralkraftmodus analysiert [37]. Die Untersuchungen mithilfe dieses Mikroskops sind durch den Scanbereich in x-, y-Richtung und auf der z-Achse begrenzt. Der Probenbereich, der untersucht werden kann, hat eine Größe von maximal $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ [37]. Die maximale Auslenkung der piezoelektrischen Positioniereinheit normal zur Probenoberfläche beträgt bei diesem Mikroskop $4,8\ \mu\text{m}$, so dass es nicht für Proben mit einer Rauigkeit in dieser Größenordnung geeignet ist [37].

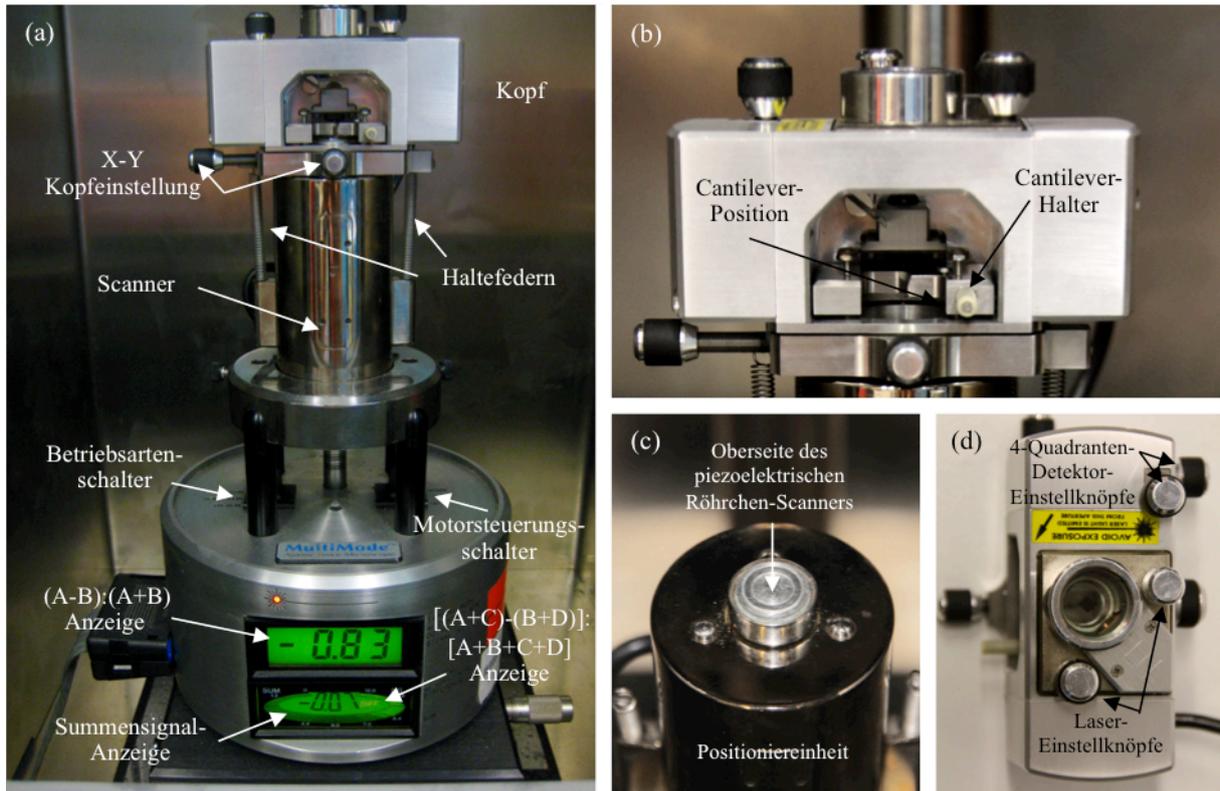


Abbildung 2.7: (a) Multi-Mode™-SPM mit (b) Frontansicht des AFM-Kopfes, (c) der Positioniereinheit sowie (d) der Aufsicht des AFM-Kopfes.

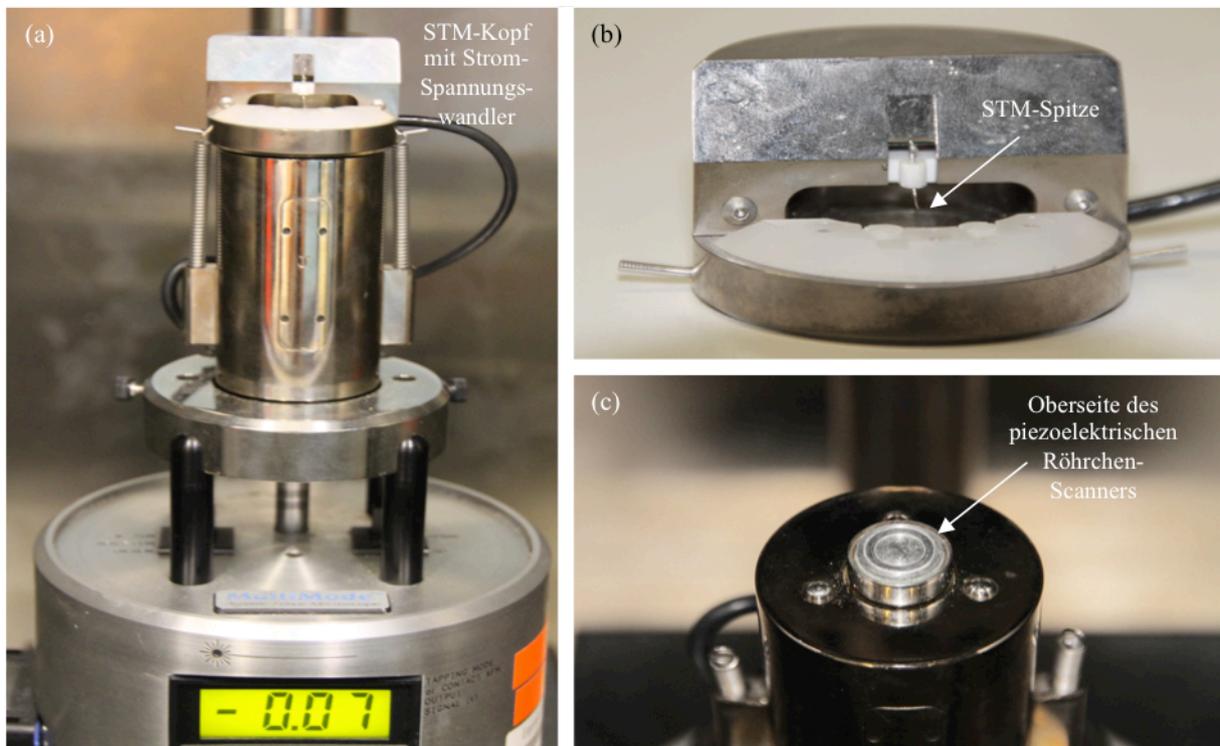


Abbildung 2.8: (a) Multi-Mode™-SPM mit (b) STM-Kopf und (c) Positioniereinheit.

2.2.2. Rasterkraftmikroskop easyScan E-AFM

Das kompakte Rasterkraftmikroskop eignet sich besonders gut, um Oberflächenstrukturen mit einem Höhenprofil von bis zu 20 μm abzubilden. Dieses Mikroskop ist zur Untersuchung großer Proben geeignet, ohne dass sie geschnitten werden müssen. Der zweidimensionale x-y-Bereich ist auf eine Größe von bis zu 83 $\mu\text{m} \times 83 \mu\text{m}$ limitiert [44]. Im Gegensatz zu dem vorher vorgestellten SPM-Mikroskop ist es weniger komplex.

Bei diesem Mikroskop wird der Hebelarm mit Messsonde in x-, y- und z-Richtung positioniert, die Probenposition bleibt unverändert. Mit dem easyScan E-AFM kann nur im Kontakt-Modus gemessen werden, sodass es zur Abbildung von weichen sowie organischen Proben nicht gut geeignet ist, da es zu Veränderungen an der Probe und damit zu Abbildungsfehlern kommen kann.

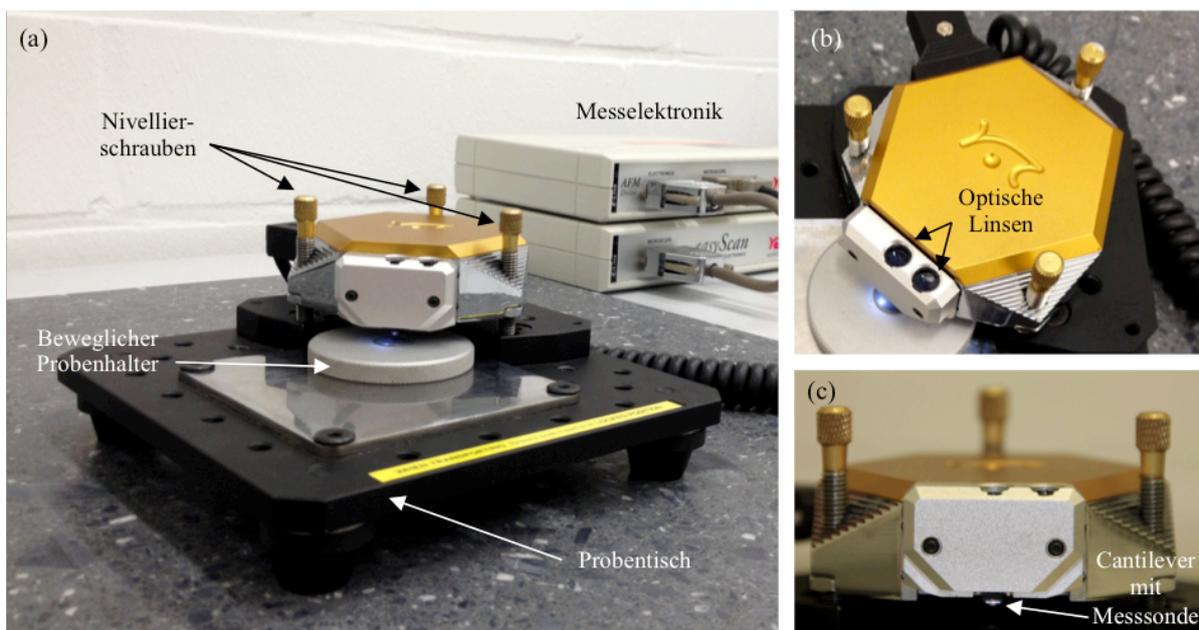


Abbildung 2.9: (a) Großaufnahme des easyScan E-AFM, (b) Ansicht von oben mit optischen Linsen zur Kontrolle bei der Annäherung und (c) seitliche Nahaufnahme des Mikroskops mit den Stellschrauben, die zur Grobannäherung an die Probe dienen.

2.2.3. Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 Gemini FESEM

Zusätzlich sind im Rahmen dieser Masterarbeit einige rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Neuser am zentralen Rasterelektronenmikroskop der Ruhr-Universität Bochum entstanden. Dabei handelt es sich um das hochauflösende LEO Modell 1530 der Firma Gemini (jetzt Zeiss) mit einem Probenstrom von ungefähr 220 pA bei 10 kV und einer Auflösung von 2-3 nm bei 10-12 kV und einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar [45].

Je nach Bedarf kann die Beschleunigungsspannung beim Mikroskopieren von 0,1 kV bis 30 kV variiert werden [45].

Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls auf der Probe ist dabei normal. Aus dieser Position kann die Probe in einen Winkel von bis zu 45° gekippt werden. Neben einem Detektor für Sekundärelektronen vom Typ 3 (SE 3) hat das Mikroskop einen Inlens-Detektor, welcher vorrangig die SE 1-Elektronen detektiert sowie einen 4-Quadranten-Rückstreu-Elektronen-Detektor. Zur Durchführung einer Elementanalyse steht ein Analysesystem für charakteristische Röntgenstrahlung der Firma Oxford Instruments zur Verfügung [45].

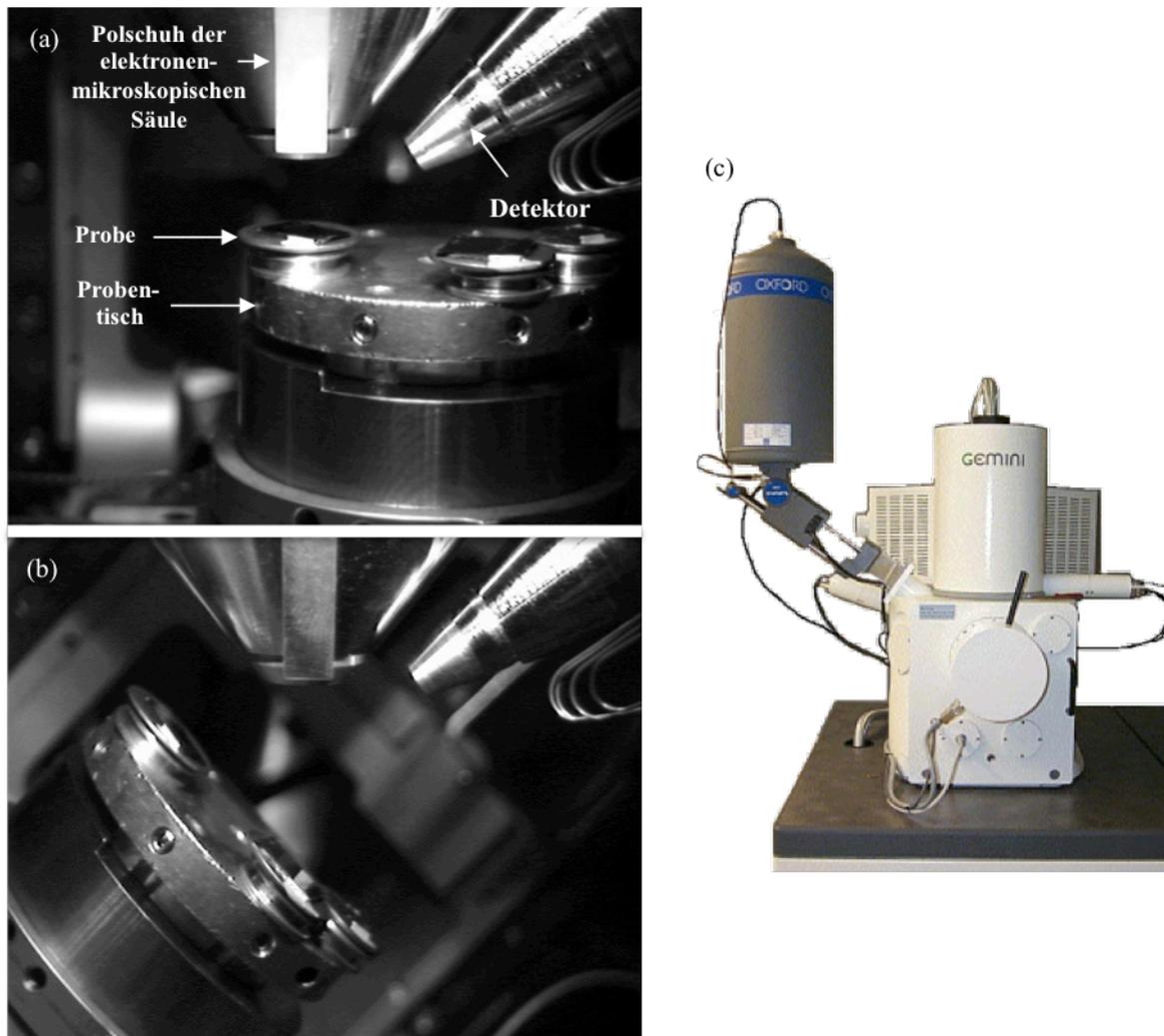


Abbildung 2.10: Innenansicht der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops LEO 1530 Gemini FESEM der Firma Zeiss mit Ausrichtung des Probentisches in (a) 0° -Stellung und (b) 45° -Stellung. (c) Aufbau des Mikroskops (übernommen aus [45]).

2.2.4. Lichtmikroskop der Firma Leitz

Die Lichtmikroskopie ist eine der ältesten wissenschaftlichen Untersuchungstechniken [42]. Sie ermöglicht die Betrachtung von Probenbereichen mit einer Größe von $500\ \mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche, um wiederkehrende Strukturen, welche einen Abstand von mehr als $100\ \mu\text{m}$ voneinander haben, zu identifizieren. Daher wurden einige der strukturierten und funktionalisierten Proben zusätzlich mit einem Lichtmikroskop der Firma Leitz untersucht. Das mit einer Kamera ausgestattete Mikroskop bietet die Möglichkeit, den sichtbaren, mikroskopierten Ausschnitt zu fotografieren. Die Kamera ist dazu so auf einer Fotoröhre montiert, dass ihre Fokusebene dieselbe ist, als wenn man mit den Augen durch die Okulare schaut. Jedoch ist aufgrund der geringen Schärfentiefe bei einem Lichtmikroskop die auswertbare Höheninformation sehr gering.

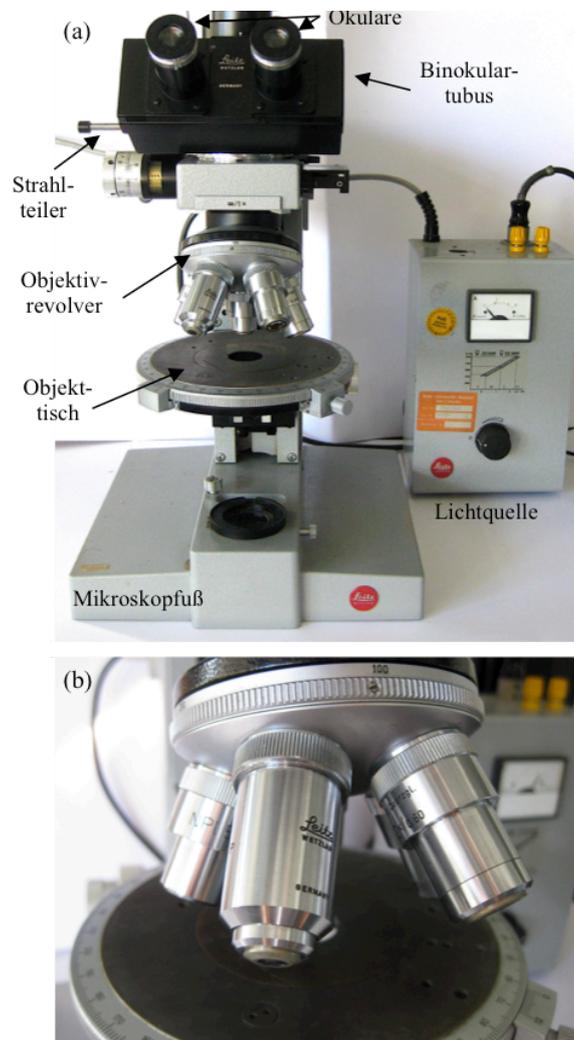


Abbildung 2.11: (a) Lichtmikroskop mit Lichtquelle und (b) fünf Objektiven unterschiedlicher Vergrößerung (5-, 10-, 20-, 32-, 64-fach).

2.2.5. Rastertunnel-Rasterelektronenmikroskop Jeol JSPM-4500S

Die Experimente zur rastertunnelmikroskopischen Modifikation von Probenoberflächen wurden mit Hilfe des Rastertunnel-Rasterelektronenmikroskops (Schmetterling) der japanischen Firma Jeol durchgeführt (Abb. 12 a). Die Apparatur bietet unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) die Möglichkeit zur Präparation und Untersuchung von Probenoberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) und Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction: LEED) [46,47]. Sie besteht im Wesentlichen aus drei Kammern, der Ladekammer, der Präparationskammer und der Analysenkammer, welche durch pneumatisch betriebene Plattenventile voneinander getrennt sind [47]. Unter Verwendung von Transferstangen, die sich von außen mithilfe von Magneten bewegen lassen, können Proben und STM-Spitzen über die Ladekammer in die Präparationskammer geschleust werden.

In der Präparationskammer können Proben mit Hilfe einer Sputterquelle, die sich im oberen Bereich der Kammer befindet, gereinigt werden, indem die Probenoberfläche mit Ar^+ -Ionen beschossen und gleichzeitig oder anschließend geheizt wird.

Die STM-Spitzen und die präparierten Proben können von dort in die Analysenkammer transferiert werden, in der sich die Messgeräte zur Charakterisierung von Probenoberflächen befinden [47].

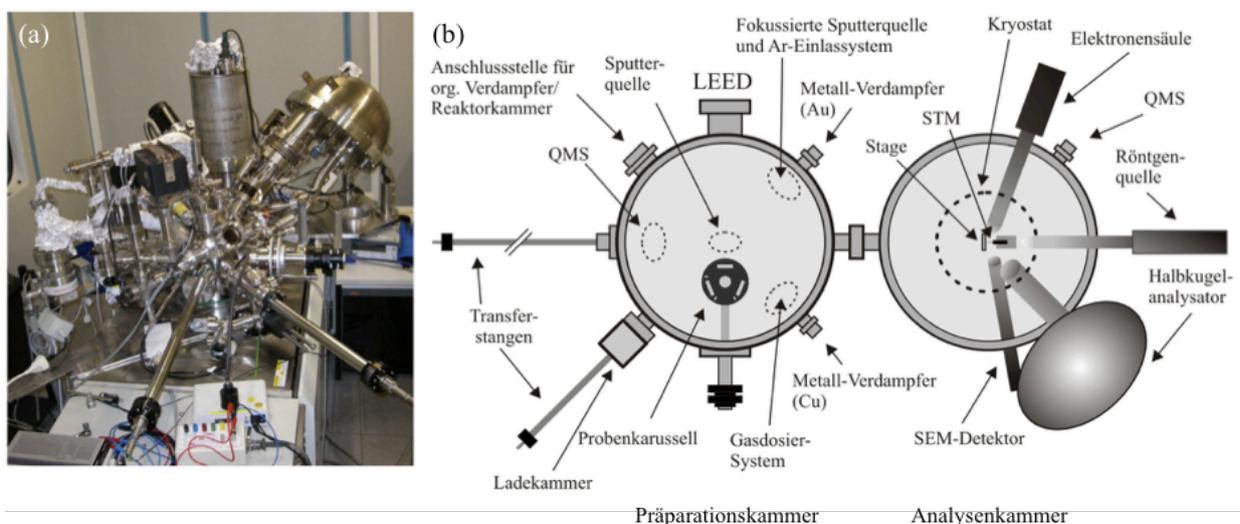


Abbildung 2.12: (a) Ansicht des Rastertunnel-Rasterelektronenmikroskops Jeol JSPM-4500S und (b) die schematische Darstellung des Aufbaus des Jeol JSPM-4500S (übernommen aus [48]).

2.3. Beugungsexperimente und Kontaktwinkelmessungen

Durch Ausnutzung des Phänomens der Lichtbeugung lassen sich periodische Strukturen mit Abmessungen im Mikrometerbereich charakterisieren. Die Interpretation des Beugungsbildes ermöglicht, dass mit Hilfe der Bragg-Bedingung die Abstände der periodischen Strukturen berechnet werden können. Um Aussagen zur Benetzbarkeit einer Oberfläche zum Beispiel mit Wasser zu untersuchen, eignet sich die Methode der Messung des Kontaktwinkels. Der Kontaktwinkel ist definiert durch das Kräftegleichgewicht an der Dreiphasen-Kontaktlinie. Es handelt sich um zwei Methoden, die im Schulunterricht eingesetzt werden können, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anhand verschiedener Oberflächen zu thematisieren.

2.3.1. Beugungsoptische Messungen

Im Jahr 1913 wiesen die Physiker W.H. Bragg und W.L. Bragg nach, dass die Reflexion von Röntgenstrahlung an Kristallen wellenlängenselektiv ist [49]. Aufgrund der Periodizität der Kristallebenen kommt es zur Beugung der einfallenden Strahlung, wenn diese im richtigen Winkel einfällt. Prinzipiell ist Beugung die Konsequenz der Interferenz. Physikalisch gesehen beruht Beugung auf der Streuung elektromagnetischer Strahlung an den im Atom bzw. Molekül enthaltenen Elektronen. Durch elektromagnetische Felder führen diese Elektronen Schwingungen aus und senden kugelförmige Streuwellen derselben Wellenlänge λ aus. Als Interferenz wird hingegen das Fundamentalphänomen der Wechselwirkungen von Wellenfeldern, die mit fester Phasenbeziehung angeregt werden und Grundlage der Beugung sind, bezeichnet. Trifft nun eine Welle der Wellenlänge λ auf einen Spalt d , der viel größer ist als λ ($d > \lambda$), so werden die eintreffenden Wellen auf die Länge des Spaltes reduziert, jedoch kommt es zu keiner Beugung. Bei einer Spaltgröße, die kleiner ist als die Wellenlänge ($d < \lambda$), werden die Wellen ebenfalls nicht gebeugt. Wenn nun die Wellenlänge ungefähr der Spaltgröße entspricht, breiten sich die Wellen in den geometrischen Schattenbereich des Hindernisses aus, was bedeutet, dass es zur Beugung kommt, bei der Interferenzmaxima verschiedener Ordnungen entstehen. Addieren sich die Amplituden zweier Wellen, wodurch ihre Wirkung verstärkt wird, handelt es sich um konstruktive Interferenz. Bei destruktiver Interferenz heben sich die Amplituden der Wellen jedoch gegenseitig auf [50].

Diese Verstärkung der mit Interferenzmaxima benannten Streifen entsteht, da sich der Gangunterschied, d.h. der Abstand zwischen den zwei Wellenzentren zu einem weiteren Punkt auf der Oberfläche, um ein ganzzahliges Vielfaches von λ unterscheidet. Diese konstruktive Interferenz wird mathematisch durch

$$\Delta x = |r_1 - r_2| = n \cdot \lambda \text{ mit } n \in \mathbb{Q}$$

beschrieben.

Wenn der Gangunterschied von zwei aufeinander treffenden Wellen ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge ist, subtrahieren sich die Amplituden zu einem verminderten Ausschlag. Dieses Phänomen der Auslöschung wird als destruktive Interferenz bezeichnet:

$$\Delta x = |r_1 - r_2| = \frac{2n + 1}{2} \cdot \lambda \text{ mit } n \in \mathbb{Q} [50].$$

In dem Modellversuch treten diese beiden Auswirkungen aufgrund der Beugung des Laserstrahls an einer periodisch strukturierten Oberfläche, die der Gitterstruktur eines Kristalls ähnelt, in Erscheinung (Abb. 2.13).

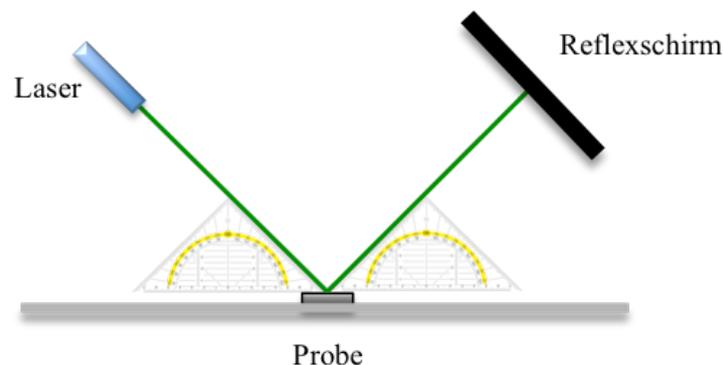


Abbildung 2.13: Aufbau zur beugungsoptischen Messung.

Durch die Wechselwirkungen zwischen der Gitterstruktur des Kristallgitters und dem einfallenden Strahl breiten sich Teilstrahlen in räumlich verschiedene Richtungen aus, wobei die Interferenz unterschiedliche Erscheinungen bewirken kann. Dabei führen die Elektronen Schwingungen aus, die mit denen des Wassers vergleichbar sind. Somit kommt es in Bereichen, in denen Wellenberg und Wellental aufeinander treffen, zur Aufhebung der Wirkung (destruktive Interferenz) und in den Gebieten, wo sich zwei Wellenberge treffen, durch Addition zur Verstärkung der Wirkung (konstruktive Interferenz).

Der mathematische Zusammenhang wird geometrisch beschrieben mit der Bragg-Bedingung

$$2 \cdot d \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = N \cdot \lambda$$

mit λ : eingesetzte Wellenlänge, θ : Bragg'scher Winkel und Gitterebenenabstand d [49].

Eine Reflexion kann nur dann beobachtet werden, wenn eine Schar paralleler Gitterebenen so orientiert ist, dass der einfallende Strahl genau unter dem Bragg'schen Winkel θ einfällt. Bei Betrachtung des Beugungsbildes stehen die Gangunterschiede im Gitter in Beziehung mit den beobachteten Reflexen. Durch die Interpretation des Beugungsbildes, aus dem sich der Bragg'sche-Winkel errechnen lässt, können Netzebenenabstände bestimmt und damit auch die Abmessungen der Elementarzelle berechnet werden [49,50].

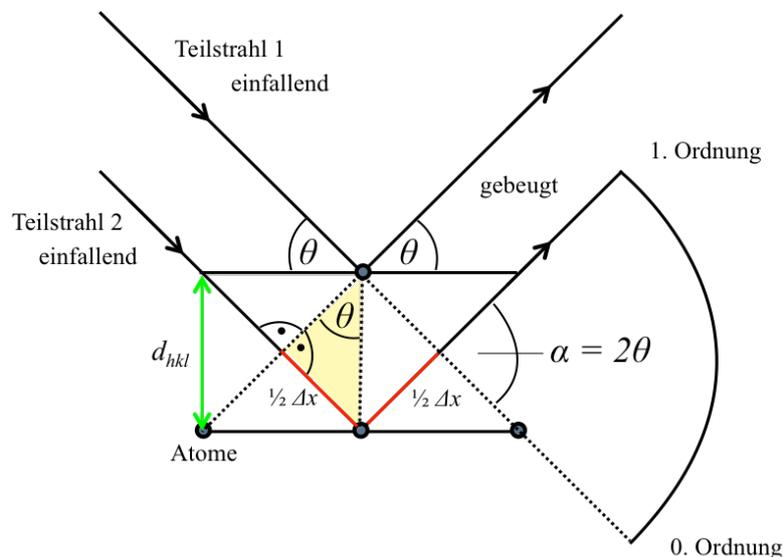


Abbildung 2.14: Skizze zur Herleitung der Bragg'schen Bedingung, wobei nach der Definition die Beugung von Röntgenstrahlen als eine Art Reflexion an den Netzebenenscharen des Gitters aufgefasst werden kann.

2.3.2. Messung von Kontaktwinkeln

Die Wechselwirkung von Flüssigkeitstropfen und einer festen Oberfläche können am Kontaktwinkel und am Abrollwinkel identifiziert werden. Der Kontaktwinkel hängt von den Materialeigenschaften und der mikroskopischen Struktur der untersuchten Oberfläche ab.

Der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer idealen, stabilen Oberfläche ist definiert durch das Kräftegleichgewicht an der Dreiphasen-Kontaktlinie, d.h. der Kontaktlinie zwischen der festen Oberfläche, dem Tropfen und der Luft [51,52].

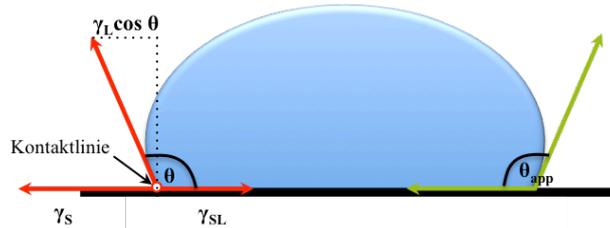


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Kräftegleichgewichtes an der Dreiphasenkontaktlinie sowie beispielhafte Messung des statischen, apparenten (sichtbaren) Kontaktwinkels θ_{app} mittels Tangentenverfahren.

Thomas Young hat 1805 eine Beziehung erkannt, durch die der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer glatten, inerten, harten Oberfläche bestimmt werden kann. Sie basiert auf den molekularen Spannungen, welche angeben, wie viel Arbeit erforderlich ist, um die Grenzfläche zu vergrößern. Diese Beziehung erfasst folgende Gleichung:

$$\gamma_L \cdot \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} ,$$

wobei γ_L bzw. γ_S die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bzw. des Festkörpers und γ_{SL} die Grenzflächenspannung der Grenzschicht fest/flüssig bezeichnen [51,52]. Die Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannung ergeben sich aus der Kohäsion und der Adhäsion, d.h. den Wechselwirkungen der Moleküle im Volumen bzw. an der Grenzfläche. Die Beziehung des Kontaktwinkels zu der Oberflächenstruktur wird in Abbildung 2.16 dargestellt [53].

Das aus der Struktur und Eigenschaft der Oberfläche resultierende Verhalten gegenüber Flüssigkeitstropfen wird in dem Abschnitt 4.2.2. als weiteres Charakteristikum von Oberflächen herangezogen, um Erkenntnisse durch Funktionalisierung der Strukturen auf makroskopischer Ebene zu erhalten.

Bei der experimentellen Bestimmung des statisch, apparenten Kontaktwinkels wird ein gefärbter Wassertropfen eines bestimmten Volumens mit einer Eppendorf Pipette aufgetragen und fotografiert. Zu dessen Quantifizierung wird das Tangentenverfahren angewendet, bei dem, wie in Abbildung 2.15 dargestellt, zwei Tangenten an den sich auf den Oberflächen formenden Tropfen gelegt werden und der eingeschlossene Winkel θ_{app} gemessen wird [51-53].

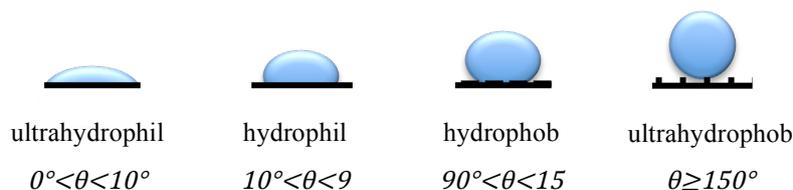


Abbildung 2.16: Einteilung der Oberflächenbenetzbarkeit in vier Kategorien anhand des Kontaktwinkels [53].

3. Probenpräparation und Mikrostrukturierung

Nach der einführenden Darstellung der Grundlagen der verwendeten Messmethoden und der eingesetzten Mikroskope wird im Folgenden auf die für die Experimente verwendeten Substrate und Materialien eingegangen, welche zur Probenpräparation und Mikrostrukturierung verwendet wurden. Ferner wird mit der Methode der Softlithographie eine Technik zur Substratpräparation eingeführt.

3.1. Substratpräparation

3.1.1. Gold auf Silizium

Beim Aufdampfen von Gold auf Silizium(100)-Wafer bilden sich geschlossene Schichten mit einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur [54].

Der Silizium(100)-Wafer wurde dazu in der Bedampfungsanlage Leybold Univex 300 im Vakuum bei Raumtemperatur mit 8 nm Titan bei einer Bedampfungsrate von $1,0 \text{ \AA/s}$, anschließend mit 150 nm Gold bei einer Bedampfungsrate von 10 \AA/s beschichtet.

Beim Bedampfen eines Si(111)-Wafers mit elementarem Gold bildet sich vorwiegend eine Gold(111)-Oberfläche aus. Diese weist eine hexagonale Oberflächenstruktur auf. Jedoch besteht die Oberfläche aus ziemlich unebenen einkristallinen Bereichen mit Korngrenzen [54].

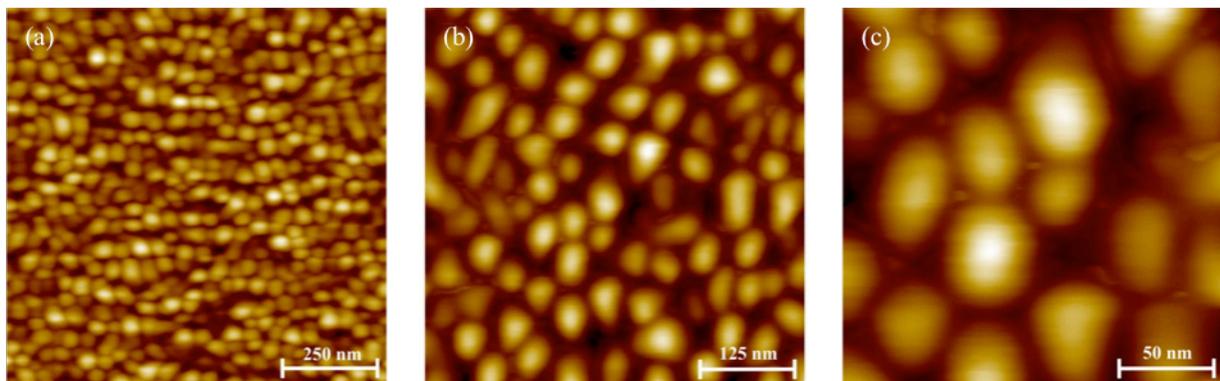


Abbildung 3.1: (a) AFM-Bild an einem mit Gold bedampften Silizium-Substrat. Als Haftvermittler zwischen Silizium und Gold dient Titan. (b) AFM-Bild eines Ausschnitts der Goldoberfläche (c) AFM-Bild eines Ausschnitts der Goldoberfläche mit Clustern mit einer durchschnittlichen Größe von 56 nm.

3.1.2. Gold auf Mica

Atomar glatte Goldschichten können auf einem Silizium(100)-Wafer nur schwer hergestellt werden. Deswegen wurden bei einigen Untersuchungen Glimmer (engl. mica), ein Schichtsilikat als Substrat verwendet. Durch das Bedampfen mit elementarem Gold entsteht eine Schicht, welche wiederum $\langle 111 \rangle$ -Orientierung aufweist. Aufgrund der Oberflächenspannung bildet sich eine $(23 \times \sqrt{3})$ – Rekonstruktion aus, die sogenannte Herringbone-Struktur [54-56].

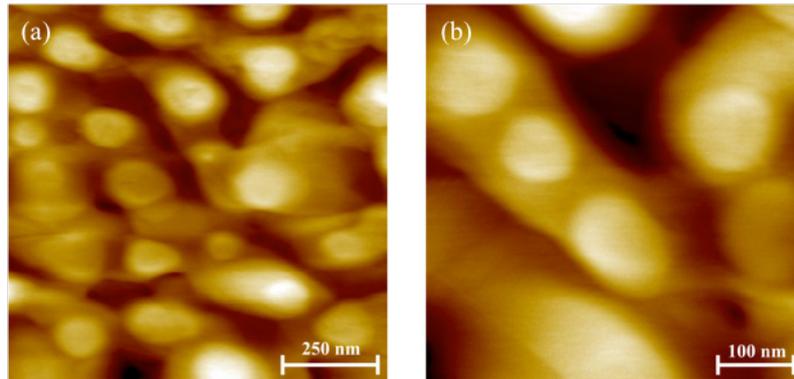


Abbildung 3.2: (a) AFM-Bild an einem mit Gold bedampften Mica-Substrat. (b) Bildausschnitt des Mica-Substrats, wobei die Goldcluster flacher und großflächiger ausgebildet sind als bei dem mit Gold bedampften Silizium-Substrat.

Das Schichtsilikatsubstrat wurde auch in der Bedampfungsanlage Leybold Univex 300 bei $8 \cdot 10^{-8}$ mbar und 335°C mit einer Bedampfungsrate von 10 \AA/s mit Gold bedampft. Die Schichtdicke des benutzten Wafers beträgt bei Gold 150 nm.

Der Vorteil dieses Substrates liegt in der Möglichkeit, dieses mit Hilfe einer Butan/Propan-Sauerstoff-Flamme zu präparieren. Dieses Verfahren wird als „flame annealing“ bezeichnet und führt zum einen dazu, dass Kontaminationen von der Oberfläche entfernt werden und zum anderen zur Ausbildung von Terrassen mit einer Größe von bis zu 500 nm [47,54,56].

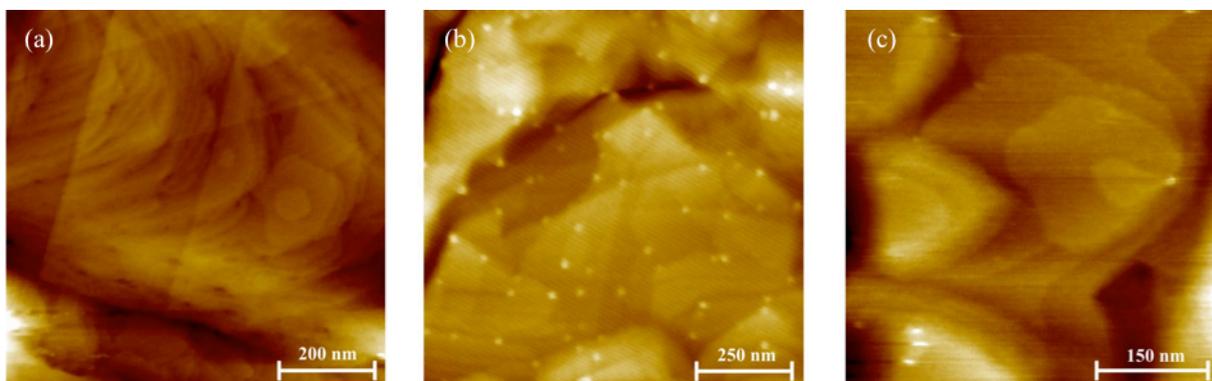


Abbildung 3.3: AFM-Bilder an einem mit Gold bedampften Mica-Substrat nach dem flame annealing. (a) AFM-Bild eines Ausschnittes der Oberfläche. (b) Im Ausheilungsprozess werden einige lokale Verschmutzungen ausgebildet und (c) eine Terrasengröße von mehreren 100 nm erreicht.

3.1.3. Cu(111)-Einkristall

Zur Strukturierung einer Cu(111)-Oberfläche sowie zur Abbildung der hergestellten Struktur wurde ein Rastertunnelmikroskop verwendet. Kupfer liegt in einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur mit einer hexagonalen Oberflächenstruktur vor [57].

Zunächst wurde der Kristall gereinigt, um eine saubere Einkristalloberfläche zu erhalten. Diese Präparation erfolgt in zwei Schritten. Die Oberfläche wird im ersten Schritt eine Stunde lang mit Argonionen beschossen (Sputtern), um die Oberfläche von Verschmutzungen zu befreien. Der Argon-Druck beträgt dabei $8\text{-}9 \cdot 10^{-3}$ Pa und die Beschleunigungsspannung 800 V. Beim Sputtern wurden dann Probenströme von etwa 0,4-0,6 μA gemessen.

Im zweiten Schritt wird dann der Kristall bei ungefähr 450°C (1,85 A und 5,7 V) für eine Stunde geheizt, das zur Erhöhung der Beweglichkeit der Kupferatome beiträgt, so dass die durch das Sputtern entstandenen Defekte in der Probenoberfläche wieder ausheilen können [57]. Insgesamt wurden drei Präparationszyklen durchgeführt.

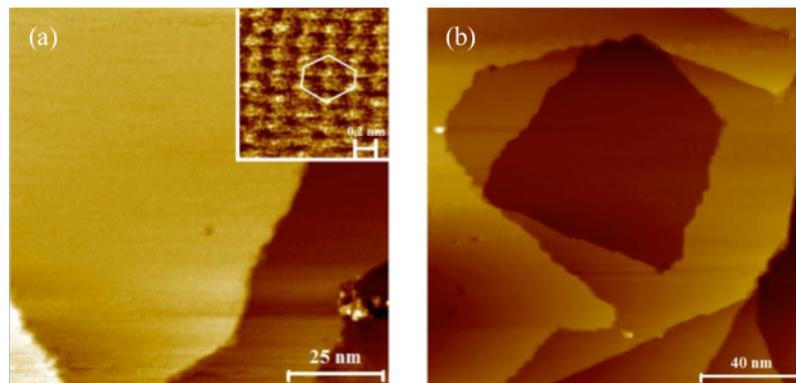


Abbildung 3.4: (a) STM-Bild einer sauberen Kupferoberfläche mit großflächigen Terrassen. Im eingesetzten Bild ist die hexagonale Oberflächenstruktur durch die atomare Auflösung abgebildet. (b) STM-Bild eines weiteren Bereiches der Kupferoberfläche.

3.2. Organothiole auf Goldoberflächen

Organothiole werden in der Nanotechnologie, der Sensorik und der Lithographie eingesetzt, um organische, molekulare Schichten mit kontrollierbarer Schichtdicke herzustellen [15]. Die Herstellung dieser organischen Monolagen erfolgt infolge der Selbstorganisation von Organothiole.

Dabei weisen diese Moleküle einen speziellen Aufbau auf, der prinzipiell immer gleich ist. In Abbildung 3.5 ist dieser am Beispiel des 11-Mercapto-1-undecanol dargestellt.

Dazu müssen Moleküle drei wesentliche funktionell verschiedene Einheiten besitzen, die Ankergruppe, das Rückgrat und die Endgruppe.

Mit Hilfe der Ankergruppe bindet das Organothiol an die Substratoberfläche. Durch die Reaktion dieser Ankergruppen mit den Oberflächenatomen entstehen monomolekulare Adsorbatschichten, die selbstordnende Monolagen (self assembling monolayers: SAMs). Das Rückgrat dient als Verbindung zwischen der Ankergruppe und der Endgruppe (Terminierung). Es ist verantwortlich für die Dicke des Films, als auch anteilig für dessen Orientierung und mechanische Stabilität. Die Endgruppe bestimmt die Funktionalität, die physikalischen und die chemischen Eigenschaften des organischen Films [14,15,47,54,58]. Organothiole eignen sich wegen dieser Terminierung besonders gut, um Oberflächeneigenschaften wie das Klebeverhalten, Haftverhalten, das Gleitverhalten und das Benetzungsverhalten gezielt zu modifizieren. Darüber hinaus können diese Filme auf Grund von Veränderungen in dem Benetzungsverhalten beim Korrosionsschutz eingesetzt werden [14,15].

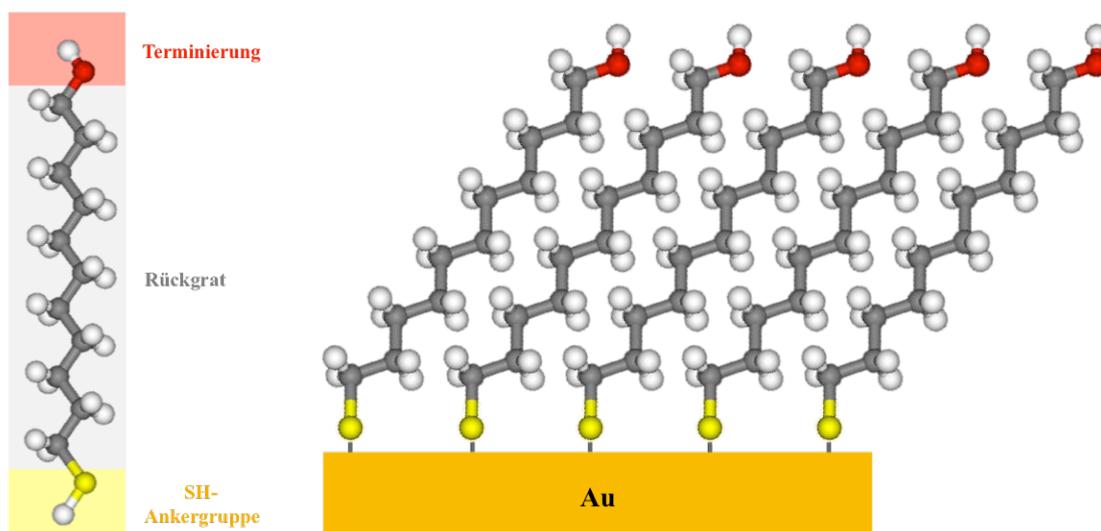


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau einer selbstorganisierten Monoschicht eines Organothiolates am Beispiel des 11-Mercapto-1-undecanol.

Der Selbstordnungsprozess wird durch verschiedene Größen beeinflusst, die auf der Seite des Adsorbats sowie des Substrates liegen. Einerseits wird er durch die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat und die Wechselwirkung der Adsorbate untereinander bestimmt. Darüber hinaus wirkt die Temperatur des Substrats durch die daraus resultierende Mobilität der Adsorbatmoleküle auf diesen Prozess ein.

Andererseits bestimmt das Substrat, dessen Oberfläche häufig aus Gold, Silber oder Kupfer besteht, den Prozess der Selbstordnung durch seine chemische Beschaffenheit, die Reaktivität, die Stärke der Wechselwirkungen, die Orientierung, die Stufendichte und die räumlichen Abstände. Diese Abstände sind definiert durch die Gitterkonstante des jeweiligen Substrates.

3.2.1. Adsorption und Filmstruktur

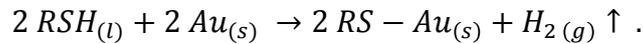
Zur Herstellung selbstordnender Monolagen existieren unterschiedliche Ansätze. Zwei wesentliche Methoden sind die Langmuir-Blodgett-Technik und die durch Adsorption und Selbstorganisation [47,54,58]. Bei der ersten Methode entsteht die molekulare Ordnung im Langmuir-Blodgett-Film primär durch einen äußeren Zwang (Druck), der auf das System einwirkt [47,54,58]. Im Gegensatz dazu basiert der Selbstordnungsprozess der SAMs auf den thermodynamischen Gesetzen. Organische Monolagen ordnen sich durch Einlegen in eine Thiol-Lösung von selbst in der Struktur mit dem energetischen Minimum an und lassen sich daher einfacher und mit höherer Qualität herstellen [47,54,58].

Bei der nasschemischen Präparation werden zunächst Thiole in eine Lösung (meistens Ethanol) gebracht. Diese Lösungen weisen üblicherweise eine Konzentration von einigen μMol bis wenigen mMol auf. Anschließend wird das gereinigte Substrat, welches meistens eine orientierte Kristalloberfläche von Gold, Silber oder Kupfer ist, in die entsprechende Lösung eingebracht und für einige Zeit darin eingelegt [15,47,54,58]. Die Filmbildung folgt überwiegend dem Langmuir-Gesetz. Dies besagt, dass die Adsorptionsrate proportional zu der Anzahl der freien Adsorptionsplätze und damit abhängig von der bereits erreichten Bedeckung ist. Nach einigen Minuten werden so Bedeckungen um 90 % erreicht [54].

Nach einiger Zeit wird das Substrat aus der Lösung genommen und die physisorbierten Multilagen werden entfernt, indem das Substrat mit dem genutzten Lösungsmittel gespült wird. Durch das anschließende Trocknen im Stickstoff-Gasstrom verdunstet das übrige Lösungsmittel.

Bei dem Adsorptionsprozess physisorbiert das Organothiol zunächst an der Goldoberfläche. Daraufhin spaltet sich die S-H-Bindung des Thiols und die Au-S-Bindung bildet sich aus. Es erfolgt eine Chemisorption. Die schwach an der Oberfläche gebundenen Wasserstoffatome

diffundieren und dimerisieren mit anderen Wasserstoffatomen zu Wasserstoffmolekülen und desorbieren [54,59,60]:



Es entsteht eine stabile Verankerung der Moleküle auf der Oberfläche durch eine kovalente Bindung. Die Bindungsenergie beträgt ungefähr $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [15]. Dabei bildet sich ein hochgeordneter und -orientierter, dichtgepackter, molekularer Film aus, dessen Dicke durch die Moleküllänge bestimmt ist. Die Anordnung des Films bestimmt sich aus der Energieoptimierung der Struktur, bei der die Bindungsenthalpie der Gold-Schwefelbindung dominiert. Aufgrund der hexagonalen Struktur der Goldoberfläche (vgl. Kap. 3.1.1.) adsorbieren die Schwefelatome in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Struktur. In dieser Struktur besitzen sie den minimalen Abstand zueinander, welcher durch den Platzbedarf der Ketten gegeben ist. Dieser minimale Abstand ist jedoch meistens größer als der Abstand innerhalb des organischen Kristalls. Somit wird durch das Kippen und das Drehen der Moleküle versucht, den Abstandsunterschied zu kompensieren. Dabei nehmen die Moleküle die energetisch günstige Oberflächenenergie ein [47,54].

Die Struktur der verwendeten Thiole ist in Abbildung 3.6 in Form von Strukturformeln und Kalottenmodellen dargestellt, wobei sie in etwa im gleichen Maßstab gezeigt sind.

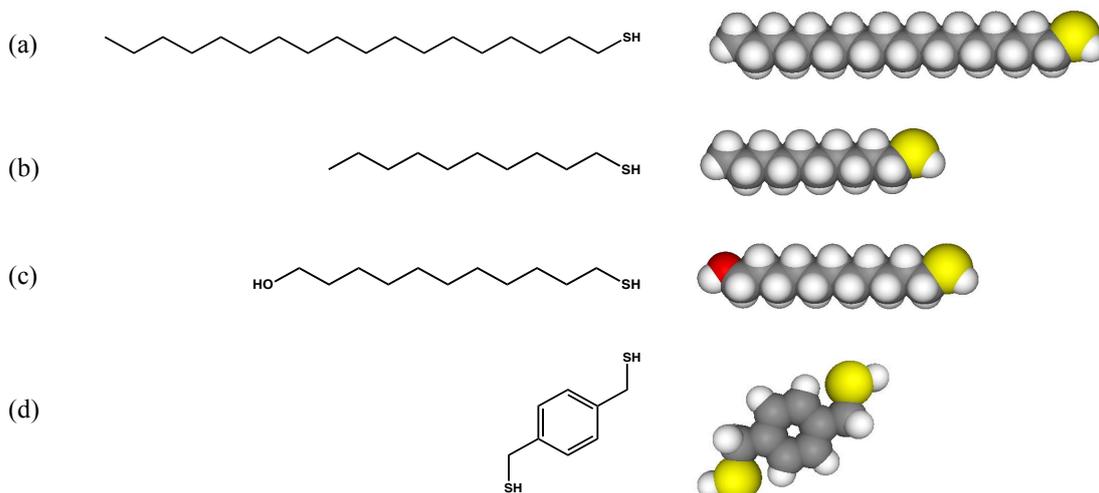


Abbildung 3.6: Strukturformeln und Kalottenmodell der intensiver verwendeten Thiol-Moleküle. (a) zeigt das Molekül Octadecan-1-thiol ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$) [ODT]. In (b) ist das Molekül 1-Decanthiol ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$) [DT], in (c) 11-Mercapto-1-undecanol ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$) [MUD] und in (d) 1,4-Benzenedimethanethiol ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$) [BDMT] dargestellt.

3.3. Methode der Softlithographie

Die Methode der Softlithographie dient als Alternative für die Photolithographie und die Replikationstechnologie. Xia und Whitesides prägten den Begriff der Softlithographie [61,62]. Er ist ein Sammelbegriff für eine Vielzahl lithographischer Techniken, die Elastomerstempel wie PDMS, als Abdruck von einem originalen festen Master verwenden, um Strukturen zu übertragen, wie z. B. Mikrokontakt-Drucken und Mikroformen in Kapillaren [61-63,65,66]. Die Softlithographie ist auch bekannt unter der Bezeichnung Mikrokontaktstempelmethode, da dies eine der wichtigsten Methoden ist.

3.3.1. Herstellung der Polydimethylsiloxan (PDMS)-Stempel

Die meisten Methoden der Softlithographie basieren auf der Verwendung eines elastomeren Stempelmateriale. Diese Elastomere eignen sich besonders gut, da sie chemisch inert sind. Somit reagieren sie nicht mit den zu strukturierenden Substanzen. Darüber hinaus sind mit diesem Material Übertragungen ohne große Fehler möglich. Besonders häufig wird das Polydimethylsiloxan (PDMS) als Stempelmateriale verwendet. Zunächst wird eine Replikatform durch Photolithographie, Mikrospritzgießen oder andere Techniken hergestellt. Diese Abgussform besteht aus einem strukturierten Silizium-Wafer. Bevor der neue Stempel gegossen werden kann, wird diese Vorlage mit Ethanol gereinigt und der PDMS-Polymervorläufer wird angerührt. Dieser eingesetzte Vorläufer besteht aus einem 2-Komponentensystem, dem Silikonelastomer und einem Härter, die im Verhältnis 10:1 vorliegen [61-66].

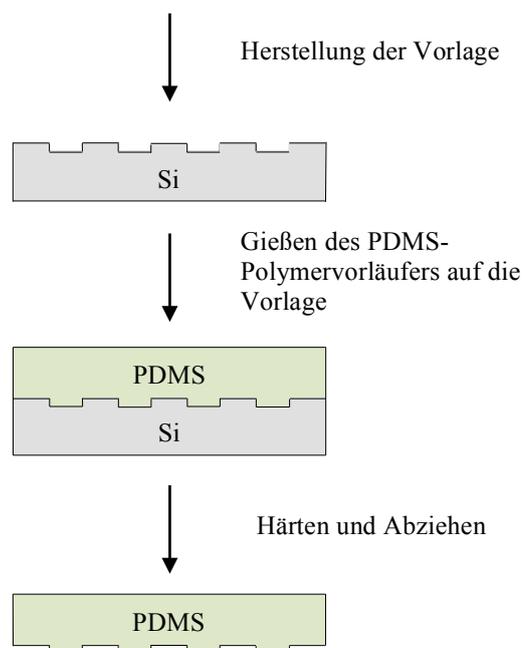


Abbildung 3.7: Schema zur Herstellung eines PDMS-Stempels.

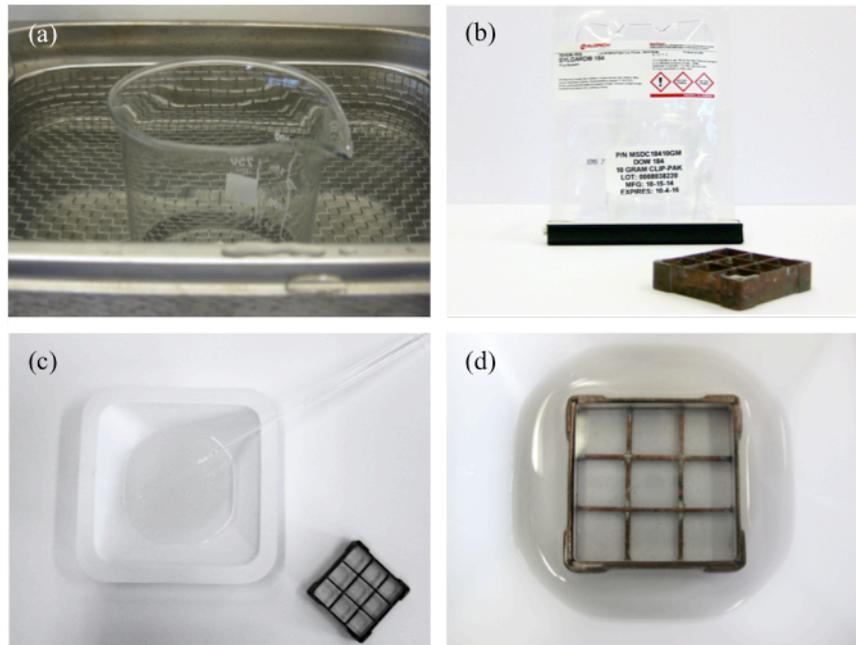


Abbildung 3.8: Herstellung des Polydimethylsiloxanstempels. (a) Reinigung der Silizium-Replikatform mit Ethanol im Ultraschallbad. (b) Zweikomponenten des 184 Silicon Elastomer der Firma Dow Corning® [65]. (c) Zusammenmischen des Silikonelastomers mit einem Härter und (d) anschließendes Gießen des Polymervorläufers in die Vorlage.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3.9 zeigen, dass durch dieses Herstellungsverfahren eine periodische Struktur von $50\ \mu\text{m}$ sehr gut reproduziert werden kann. Jedoch können bei dem Gießen des Stempels Fehler aufgrund von Luftblasen entstehen sowie Defekte beim Herauslösen des ausgehärteten Stempels aus der Silizium-Vorlage.

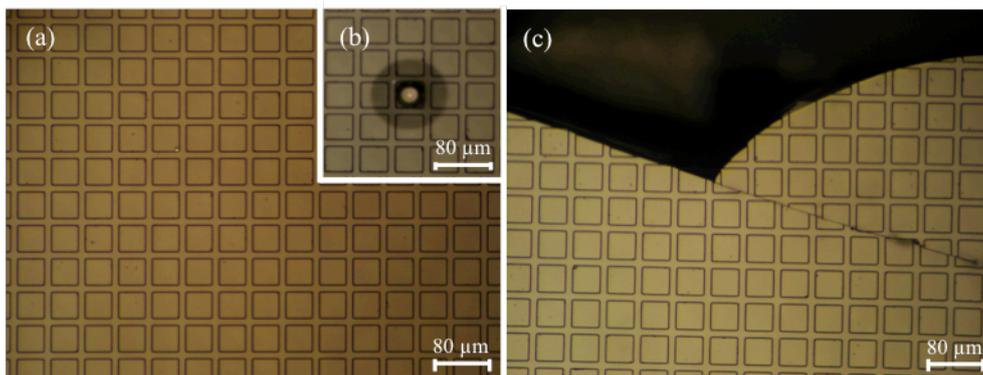


Abbildung 3.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen des hergestellten Polydimethylsiloxanstempels. (a) Er weist eine periodische Struktur von $50\ \mu\text{m}$ auf. (b) Bei dem Gießen des Stempels ist eine Luftblase entstanden, welche sich nach dem Trocknen an der Stempeloberfläche befindet. (c) Beim Herauslösen des Stempels aus der Abgussform hat der Stempel einen einseitigen Riss, der durch das weiche Material bei leichtem Ziehen entstehen kann.

3.3.2. Die Eigenschaften von Polydimethylsiloxan

Das Polydimethylsiloxan ist ein Polymer, das auf Siliziumatomen basiert. Die Struktur des PDMS setzt sich aus alternierenden Si-O-Einheiten in der Hauptkette mit jeweils zwei Methylgruppen an jedem Siliziumatom zusammen (Abb. 3.10). Es kann u.a. in Form von Elastomeren vorkommen, wie es bei der Herstellung der PDMS-Stempel genutzt wird. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz von 1,7 zwischen Silizium und Sauerstoff besitzt die Si-O-Bindung einen polaren Charakter. Diese Bindung ist im Vergleich zur C-C-Bindung (356 KJ/mol) stärker, da sie eine Bindungsenergie von 444 KJ/mol besitzt [64]. Das hat zur Folge, dass das Polydimethylsiloxan sehr beständig gegenüber der Temperatur (ideales Temperaturintervall: -45°C bis 200°C), ultravioletter Strahlung und oxidierenden chemischen Verbindungen ist [64].

Das Polydimethylsiloxan eignet sich durch seine Eigenschaften besonders gut als Stempelmaterial. Zum einen passt sich das Elastomer an Oberflächen mit Strukturen im Mikrometerbereich sehr gut an. Gleichzeitig können auch Strukturen auf nicht ebenen Oberflächen erzeugt werden. Aufgrund des großen Si-O-Si-Bindungswinkels, der an der Hauptkette vorliegt und 130° - 150° beträgt, sowie der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten besitzt PDMS eine hohe Kettenbeweglichkeit [64]. Dabei zeichnet sich das PDMS auch durch die außergewöhnliche Elastizität (Viskosität: $3,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) aus, welche auch bei niedrigen Temperaturen erhalten bleibt. Dies führt dazu, dass sich dieses Elastomer gut von Strukturen ablösen lässt [64,67]. Jedoch bereitet diese elastische Eigenschaft auch Probleme, da gerade beim Mikrokontaktstempeln auch Deformationen wie Durchhängen, Verdichten und Paarbildung entstehen können. Die unpolaren Methylgruppen schirmen die anorganische Kette nach außen hin ab. Dadurch hat das PDMS eine sehr niedrige freie Oberflächenenergie und ist chemisch inert. Daher haften bzw. reagieren organische Moleküle nicht irreversibel an der PDMS-Oberfläche, wodurch die Stempel mehrmals verwendet werden können [67].

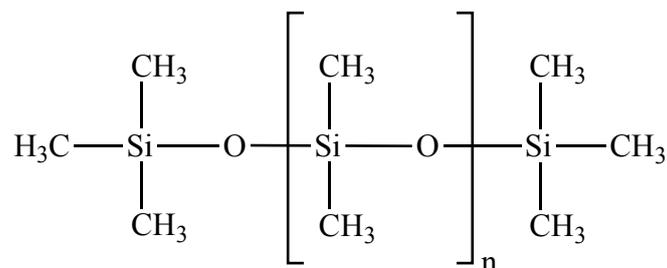


Abbildung 3.10: Ausschnitt der Struktur des Polydimethylsiloxan, eines Polymers auf Siliziumbasis, in dem Dimethylsilyl-Gruppen über Sauerstoffbrücken miteinander in einer Kette verbunden sind.

3.4. Chemische Funktionalisierung

Um Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich herzustellen, werden in der Forschung zwei Verfahren eingesetzt, das Top-Down-Verfahren und das Bottom-Up-Verfahren. Beide Verfahren eignen sich gut, um komplexe Nanostrukturen herzustellen. Jedoch eröffnet die Kombination dieser beiden Strategien die Möglichkeit der Herstellung maßgeschneiderter Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich, wobei die chemische Funktionalisierung besonders wichtig ist.

Durch den Bottom-up-Ansatz werden dabei die chemischen Aktivitäten der Struktur verwirklicht. Diese funktionellen Einheiten können mit dem Top-Down-Ansatz an bestimmten Stellen der Substratoberfläche gebunden werden. Diese Methode ermöglicht eine präzise Struktur sowie eine gute Reproduzierbarkeit [16].

In Abbildung 3.11 ist ein Beispiel für eine solche Kombination dargestellt. Dabei wird die Substratoberfläche durch zwei Thiolmoleküle mit unterschiedlichen terminalen Gruppen gleichzeitig strukturiert und chemisch funktionalisiert.

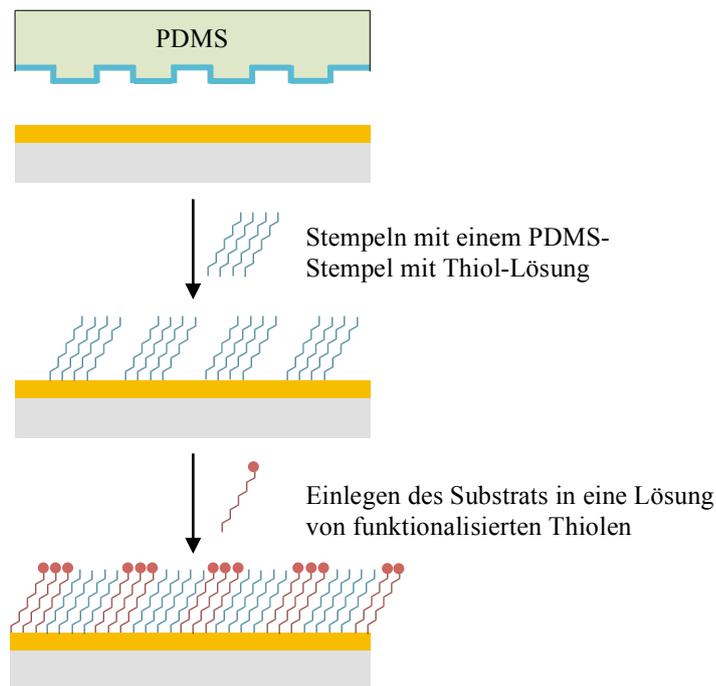


Abbildung 3.11: Schema zur Herstellung und Funktionalisierung von Strukturen nach dem Mikrokontaktstempelverfahren. Zunächst wird der Stempel mit einer Thiol-Lösung für 10 Minuten benetzt. Anschließend im Stickstoffstrom getrocknet und auf das Substrat gestempelt. Nach kurzer Zeit wird dieser Stempel von der Substratoberfläche genommen. Das Substrat wird in eine Lösung von anders funktionalisierten Thiolen eingelegt. Nach 10 Minuten verdunstet das übrige Lösungsmittel auf dem Substrat im Stickstoffstrom.

4. Ergebnisse der Messungen und Diskussion

Für einen Schreibvorgang sind in der Regel Stift und Papier erforderlich. Die Verwendung von Farbstoffen ist jedoch kein notwendiger Bestandteil dieses Vorganges. Auch in der Nanotechnologie ist das Schreiben das Hauptmittel zur Erzeugung beliebiger Muster auf der Oberfläche eines Substrates. Dabei beeinflusst die Schärfe der Feder die Auflösung des Ergebnisses erheblich und kann daher von makroskopischen Strukturgrößen bis in den atomaren Bereich hineinreichen [62,68].

In diesem Kapitel werden zunächst einfache Experimente durch Anwendung verschiedener Methoden zur Strukturierung und Funktionalisierung auf den in Abschnitt 3.1. vorgestellten Substraten vorgestellt und charakterisiert. Dabei handelt es sich um Techniken, die keine Tinte benötigen, um Strukturen zu erzeugen. Aus methodischer Sicht haben alle diese Techniken den gleichen Mechanismus, mit dem die auf der Oberfläche vorhandene Fläche eines Substrats in einem räumlich begrenzten Bereich oft irreversibel verändert wird. In der Praxis können solche Veränderungen durch mechanische, chemische, physikalische, elektrische oder magnetische Mittel oder deren Kombination induziert werden. Auf diesen Grundlagen basieren die rastertunnelmikroskopischen und rasterkraftmikroskopischen Strukturierungstechniken. Sie können in drei Kategorien eingeteilt werden: Materialmodifikation, Materialdeposition (vor allem induzierte Deposition) und Materialabtragung (einschließlich Ätzen) [69]. Einige dieser Möglichkeiten werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Bei der Strukturierung und Funktionalisierung von Oberflächen hat die Herstellung und Modifikation von Strukturen auf einer selbstordnenden Monolage aufgrund der Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Durch den Einsatz des „dig-down“ Verfahrens können in diesen Monolagen Quadrate und Streifen hergestellt werden. Dabei können die SAMs durch den Einfluss eines Elektronenstrahls, des UV-Lichtes oder einer rastersondenmikroskopischen Sonde zersetzt oder weggekratzt werden [70,71].

Diese rastersondenmikroskopischen Techniken sind wegen einer gezielten Steuerung der Spitzenposition und der hohen räumlichen Auflösung besonders attraktiv. In der rastersondenmikroskopischen Forschung wurden mit dem Rasterkraftmikroskop und dem Rastertunnelmikroskop bedeutende Fortschritte erreicht. Einer der wichtigsten Vorteile der SPM-basierten Methoden über die „dig-down“ Verfahren ist die Möglichkeit, die Nanostruktur mit Hilfe der Moleküle mit spezifischen Funktionen zu funktionalisieren. Die funktionalisierte

Oberflächenstruktur kann weiter verwendet werden, um daran andere Moleküle mit unterschiedlichen Funktionen, Nanopartikel oder Proteine zu befestigen [70,71].

Gegen Ende jedes Abschnittes werden Anknüpfungspunkte sowie Erweiterungen der Versuche für den Schulunterricht thematisiert. Diese sollen u. a. durch die Herstellung eines für Schülerinnen und Schüler interessanten Lebensweltbezugs zur anschaulichen Gestaltung des Basiskonzeptes Struktur-Eigenschaft beitragen.

4.1. Mechanische Oberflächenstrukturierung mit dem AFM

Im folgenden Abschnitt wird ein Experiment zur Strukturierung funktionalisierter Oberflächen vorgestellt. Mittels des Rasterkraftmikroskops können Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich auf mechanische Art und Weise hergestellt werden. Dabei kann das Oberflächenmaterial durch direktes Kratzen der Spitze auf der Oberfläche entfernt werden.

In dem Experiment wurde zunächst ein mit Gold beschichtetes Silizium-Substrat in eine Octadecan-1-thiol-Lösung für 1 Stunde hineingelegt, wodurch eine monomolekulare, selbstordnende Adsorbatschicht von Octadecan-1-thiol-Molekülen auf dem Substrat erzeugt wurde. Diese Probe wurde anschließend mit dem Rasterkraftmikroskop weiter bearbeitet. Durch das Anlegen einer geeigneten Spannung an der piezoelektrischen Positioniereinheit kann die Spitze so dicht an die Oberfläche herangeführt werden, dass es gerade zur Berührung kommt. Wird in dieser Position die Spitze bewegt, so werden Atome in den oberflächennahen Bereichen verschoben und es werden Spuren in die Oberfläche gekratzt. Die Verwendung von Cantilevern vom Typ TM-Cantilever Silicon SPM-Sensor im Kontakt-Modus lieferte die besten Ergebnisse; die geritzten Strukturen konnten anschließend mit der gleichen Spitze abgebildet werden [72]. Die Ergebnisse sind in den Abb. 4.1 bis 4.4 zu sehen.

Durch das Aufbringen einer gewissen Kraft auf die Spitze während des Ab tastens der Substratoberfläche wurden erfolgreich mehrere Rechtecke auf einer mit selbstordnenden Monolagen bedeckten Goldoberfläche erzeugt. Dazu wurde eine $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ -große Fläche mit einer Zeilenwiederholungsfrequenz von 5 Hz für 7 Minuten abgerastert und die Auflagekraft beim Schreiben im Vergleich zum Abbildungsmodus erhöht. Das erhaltene Rechteck ist von Erhöhungen von einigen zehn nm umgeben, welche aus der Materialverschiebung resultieren (Abb. 4.1).

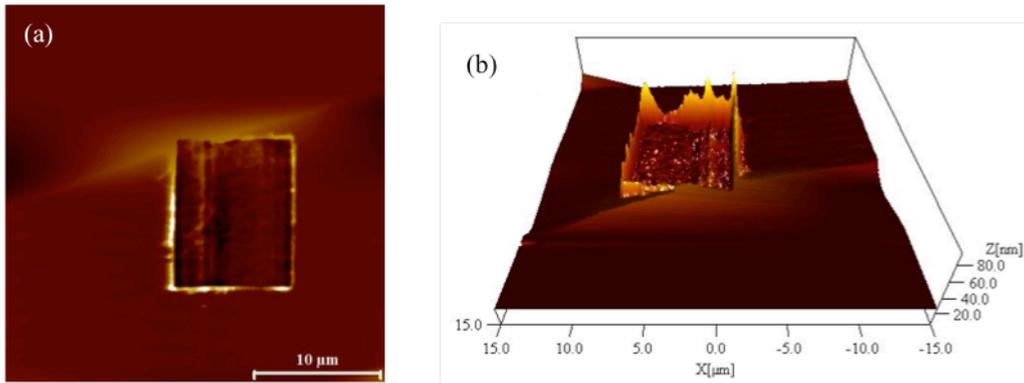


Abbildung 4.1: (a) AFM-Bild eines $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ -großen Rechtecks, das mit einem Tapping-Mode Cantilever im Kontakt-Modus in einen auf Gold aufgetragenen ODT-SAM geritzt wurde. Zur Herstellung dieser Struktur wurde die Spitze für 7 Minuten mit erhöhter Auflagekraft und einer Zeilenwiederholungsfrequenz von 5 Hz über die Probe gerastert. (b) Dreidimensionale Darstellung der AFM-Abbildung aus a.

Um diese Materialanhäufungen zu verhindern, wurde die Scanzeit bei der Herstellung auf 5 Minuten verringert und zusätzlich die Strukturgröße verkleinert, sodass nur wenig Material abgetragen wurde, wodurch das verschobene Material nicht am Rand des Rechtecks angehäuft wurde. Die folgende Abbildung zeigt, dass dieses erfolgreich war.

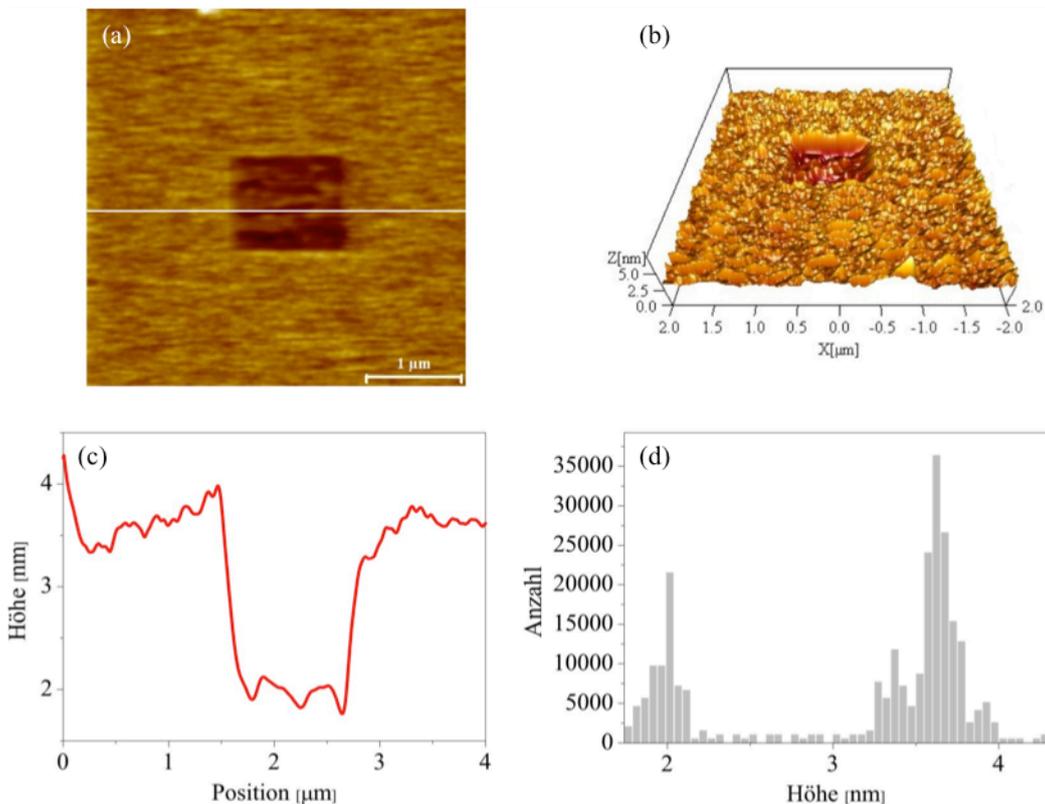


Abbildung 4.2: (a) AFM-Bild eines $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ -großen Rechtecks, das im Kontakt-Modus in einen auf Gold aufgetragenen ODT-SAM geritzt wurde. Zur Herstellung dieser Struktur wurde die Auflagekraft für 5 Minuten erhöht. (b) Dreidimensionale Darstellungen der AFM-Abbildung aus a. (c) Linienprofil zur in a eingezeichneten Linie. (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe.

Es konnte ein $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ - großes Rechteck erhalten werden, das im Durchschnitt 2 nm tief war. Dies kann durch die Betrachtung des Histogramms bestätigt werden. Es treten zwei Maxima auf, welche die Struktur (2 nm) und die umliegende Fläche (3,75 nm) beschreiben. Trotz der geringen Tiefe der Struktur von 2 nm ist das Intervall 0,5 nm bis 1 nm groß, in dem die jeweiligen Höhen variieren. In der dreidimensionalen Darstellung wird besonders deutlich, dass die Spitze durch die Octadecan-1-thiol-Monolage und den Kratzvorgang modifiziert wird. Der um die Struktur liegende Substratbereich wird nicht mehr so abgebildet, wie es in Abbildung 3.1 der Fall war.

Da die AFM-Spitze durch die geordnete Monoschicht bewegt wird, werden zunächst die Moleküle entfernt. Jedoch wird bei längerem Rastern und einer erhöhten Auflagekraft über einen Bereich das darunterliegende Gold mit weggekratzt. Nach 11 Minuten wurde daher ein $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ - großes und 60 nm tiefes Rechteck erhalten (Abb. 4.3).

Bei der Betrachtung des Linienprofils in Abbildung 4.3 d kann vermutet werden, dass die seitlichen Anlagerungen durch das weggekratzte Material (Moleküle und Gold) entstehen.

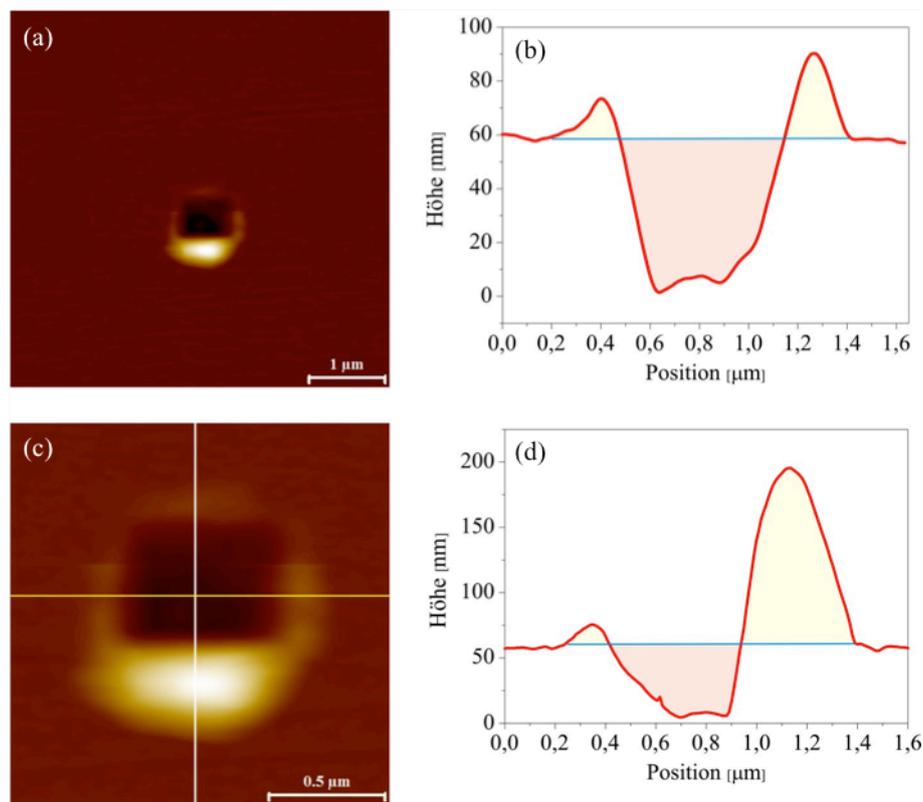


Abbildung 4.3: (a) AFM-Bild eines $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ großen Rechtecks. Zur Herstellung dieser Struktur wurde die Spitze für 11 Minuten mit erhöhter Auflagekraft und einer Zeilenwiederholungsfrequenz von 5 Hz über die Probe gerastert. (b) Linienprofil zur in c eingezeichneten horizontalen, gelben Linie. (c) AFM-Bild des in die Goldoberfläche geritzten Rechtecks. (d) Linienprofil zur in c eingezeichneten vertikalen, weißen Linie.

Wenn man eine zur x-Achse parallele Linie in dieses Diagramm zieht, ist deutlich zu erkennen dass die Fläche der Erhöhung und die Fläche der Vertiefung im Querschnitt den gleichen Betrag aufweisen. Wird das Integral über die Länge von $1\ \mu\text{m}$ gebildet und die weniger hohen Anhäufungen hinzugerechnet, die aus Abbildung 4.3 b erhalten werden, entspricht dieser Wert betragsmäßig dem Inhalt der Fläche, der eingeschlossenen Vertiefung. Das gesamte Gold wurde somit bei dem Vorgang zur Seite geschoben.

Darüber hinaus ist es möglich, auf diese Weise komplexere Strukturen herzustellen, wie in Abbildung 4.4 exemplarisch gezeigt ist. Dabei liegt ein $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ -großes, $2\ \text{nm}$ tiefes Rechteck zentriert in einem $1\ \text{nm}$ tiefen $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ Rechteck. Durch das Verschieben, die Vergrößerung oder Verkleinerung des Scanbereiches sowie durch unterschiedliche Auflagekräfte können dabei verschiedene Strukturen hergestellt werden.

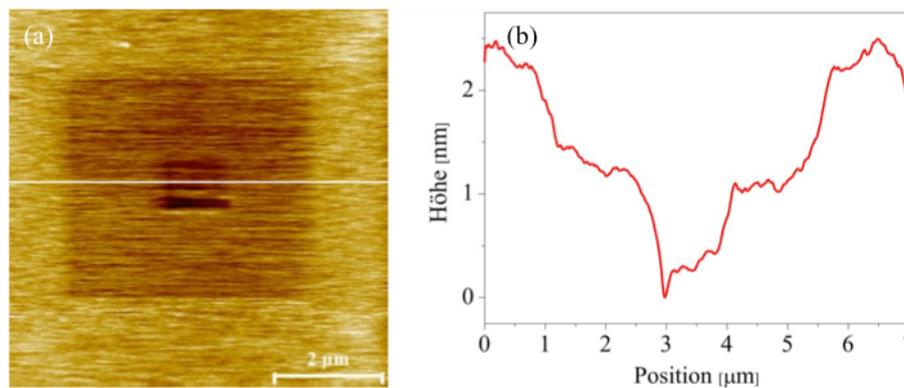


Abbildung 4.4: (a) AFM-Bild eines $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ großen Rechtecks, das in ein $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ Rechteck eingeschrieben ist. Zur Konstruktion dieser Struktur wurde zunächst das größere Rechteck und anschließend durch Verkleinern des Scanbereiches das kleinere Rechteck hergestellt. Dabei wurde die Auflagekraft jeweils für 5 Minuten erhöht und mit einer Zeilenwiederholungsfrequenz von 2 Hz gescannt. (b) Linienprofil zur in a eingezeichneten Linie.

Einfluss der Spitzenstruktur

Aus diesen Experimenten lässt sich folgern, dass nicht alle Arten von Hebelarmen für die mechanische Strukturierung von Oberflächen geeignet sind. Der Contact-Mode Siliziumnitrid Hebelarm kann aufgrund seiner Eigenschaften (kleiner Federkonstante: Cantilever 1: $0,08\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, Cantilever 2: $0,32\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) für mechanisches Ritzen nicht eingesetzt werden. Mit dem TM-Cantilever Silicon SPM-Sensor können aufgrund der Geometrie (einer Länge von $160\ \mu\text{m}$ und einer Breite von $45\ \mu\text{m}$) und der höheren Federkonstante von $42\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ hingegen gut Strukturen geschrieben werden [72]. In der Praxis ist dabei jedoch wichtig, dass der Hebelarm den Substratbereich mit einer erhöhten Auflagekraft orthogonal zu seiner Hauptachse abrasiert, d. h. im 90° Winkel. Durch geeignete Wahl der Parameter lassen sich so mecha-

nisch selbst komplexe Strukturen in einen auf Gold aufgetragenen ODT-SAM ritzen. Jedoch werden bei diesem Strukturierungsverfahren auch Einschränkungen deutlich. Wie in Abbildung 4.3 deutlich zu erkennen ist, lagert sich das weggekratzte Material bei einer hohen Kratztiefe um die Struktur herum an. Somit stellt eine hohe Kratztiefe die hauptsächliche Einschränkung der Anwendbarkeit dieser Methode zur direkten, mechanischen Modifikation dar. Darüber hinaus eignet sich dieses Verfahren nicht besonders gut, um sehr komplexe Strukturen über einen großen Bereich von einigen 100 μm zu schreiben, da die Herstellungsdauer sehr hoch ist. Um die Geschwindigkeit zu erhöhen können Sonden hergestellt werden, die aus mehreren Spitzen bestehen und somit gleichzeitig dieselben Strukturen in unterschiedlichen Oberflächenbereichen schreiben. Des Weiteren treten aufgrund der aufgetragenen Kräfte nach einiger Zeit Schädigungen an der Spitze auf, wodurch die Lebensdauer der Spitze drastisch reduziert wird.

Das Verfahren der mechanischen Strukturierung kennen alle Schülerinnen und Schüler aus ihrem Alltag, da ihnen Kratzer in Oberflächen von z. B. Handys, Autolacken bekannt sind. Dass diese Methode jedoch gezielt einsetzbar ist und auch angewendet wird, um Strukturen zu erzeugen, ist an dieser Stelle für die Schülerinnen und Schüler neu. Mit einfachen Mitteln kann diese Art der Strukturierung im Chemieunterricht modellhaft durchgeführt werden, indem z. B. mit einer feinen Nadel mechanisch auf einer metallischen Oberfläche sowie auf eine Beschichtung aus Lack eingewirkt wird und so gezielt ein bestimmtes Muster erstellt wird. Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen dienen dabei zur Erweiterung, um Einblicke in den Mikrometerbereich zu gewinnen.

Das beschriebene Experiment zeigt, dass es mit dem Rasterkraftmikroskop möglich ist, Strukturen in beschichteten Oberflächen gezielt herzustellen. Dabei werden die Spitzen im mechanischen Kontakt über glatte Metalloberflächen geführt.

Jedoch stellt aufgrund von Beschädigungen der Spitze durch hohe Auflagekräfte, die eingeschränkte Reproduzierbarkeit ein enormes Problem dar. Bei niedriger Auflagekraft kann dieses Verfahren zur Verschiebung der Moleküle eines ausgewählten Bereiches eingesetzt werden. Die dabei entstehenden freien Ankerstellen in Bereichen der Oberfläche können durch anschließende Adsorption von neuen Adsorbatmolekülen aufgefüllt werden [73]. Um dieses Problem anderweitig zu umgehen, wurde zur kontrollierten und präzisen Herstellung nanoskalierter Strukturen der Nanolithographie-Modus der Firma Bruker entwickelt. Mit der Software NanoMan und NanoPlot können so vektorbasiert Muster entworfen werden, die durch Anlegen einer Spannung an die AFM-Spitze eine oxidierte Schicht direkt unter der Spitze herstellen und das programmierte Muster auf die Oberfläche übertragen [74].

4.2. Mikrokontaktstempel-Technik

Mit der Methode der Softlithographie können Oberflächen mit Hilfe eines weichen Trägermaterials großflächig lateral strukturiert werden. Dabei wird nicht wie in Abschnitt 4.1. mit einer AFM-Spitze geschrieben, sondern mit selbst-assemblierenden Molekülen auf einer metallischen Oberfläche. Dieses Verfahren unterscheidet sich konzeptionell nicht viel von der bekannten Stempeltechnik, bei der ein Stempel mit Tinte beladen wird und auf Papier übertragen wird. Die Mikrokontaktstempel-Technik ist ähnlich, da der Träger ein Stempel aus Polydimethylsiloxan ist und die Tinte in diesem Fall Thiole sind. Die so hergestellten Strukturen haben Abmessungen im Mikrometerbereich und sind damit deutlich kleiner als die beim Stempeln auf der makroskopischen Ebene gestempelten Strukturen.

4.2.1. Herstellung von strukturierten Goldfilmen durch nasschemisches Ätzen

Zur Herstellung von Strukturen im Mikrometerbereich wurden das in Abschnitt 3.1.1. beschriebene goldbedampfte Siliziumsubstrat und der in Abbildung 4.5 dargestellte PDMS-Stempel verwendet. Zur Herstellung selbstordnender Monolagen, die als Ätzesist zur Strukturierung der Goldfilme dienen sollen, wurde Octadecan-1-thiol in ethanolischer Lösung eingesetzt. Dieses bildet molekulare, selbstordnende Monolagen von hoher Qualität aus und ist darüber hinaus zu einem niedrigen Preis kommerziell erhältlich.

Whitesides, der Begründer des Begriffs der Softlithographie, entwickelte mit seinen Kollegen eine wässrige Ätzlösung [75]. Diese wässrige Lösung setzt sich aus Kaliumhexacyanoferrat(III) [0,01 g/mol], Kaliumhexacyanoferrat(II) [0,001 g/mol], Kaliumhydroxid [1 g/mol] und Natriumthiosulfat Pentahydrat [0,1 g/mol] zusammen und ätzt selektiv die freie Goldschicht.

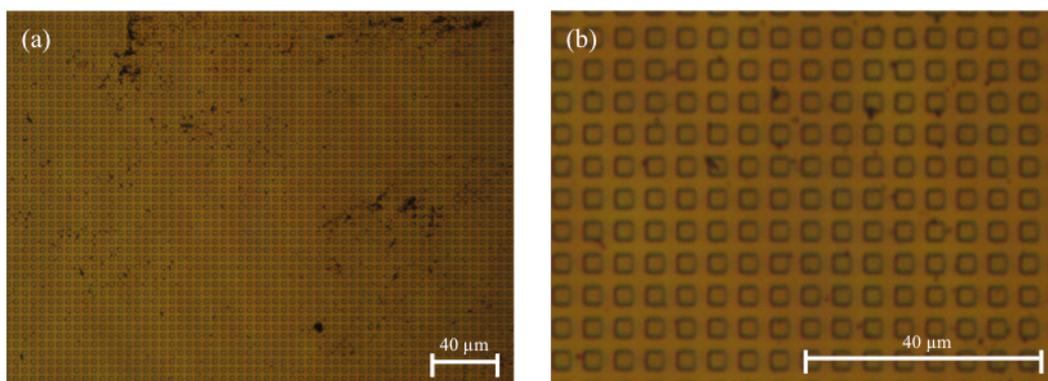
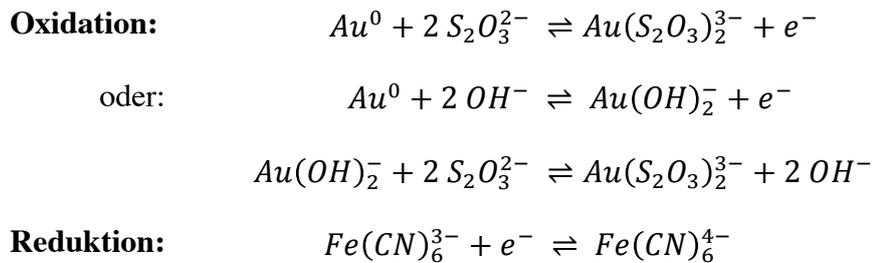


Abbildung 4.5: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme des PDMS-Stempels, der quadratische Erhöhungen mit einer Kantenlänge von 3 µm aufweist und (b) vergrößerter Ausschnitt aus Teilabb. a.

Es wird angenommen, dass die Thiosulfat-Ionen an Gold(I) koordinieren und Goldthiosulfat gebildet wird. Dieser Vorgang wird durch den Überschuss an Thiosulfat-Ionen ermöglicht, da das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben wird. Die mit den selbstordnenden Monolagen beschichteten Bereiche werden geschützt und daher in der Ätzlösung nicht gelöst. Für diesen Prozess wird so folgende Reaktion postuliert [75]:



In dem durchgeführten Experiment wurde der Stempel aus Abbildung 4.5 zunächst mit einer Octadecan-1-thiol-Lösung für 10 Minuten benetzt, danach im Stickstoffstrom getrocknet und auf das mit Ethanol gereinigte Goldsubstrat gestempelt. Nach einer Minute wurde der Stempel von dieser Oberfläche genommen. An den gestempelten Stellen hat sich so eine monomolekulare, selbstordnende Adsorbatschicht von Octadecan-1-thiol-Molekülen auf dem Substrat ausgebildet. Dieser Schritt wurde mit zwei Goldsubstraten wiederholt. Anschließend wurden diese Goldsubstrate für drei verschiedene Zeiten (10, 20 und 30 Minuten) in die zuvor beschriebenen Ätzlösung unter Rühren eingehängt. Die Ergebnisse sollen anhand der folgenden Abbildungen verglichen werden.

Durch den geschützten Ätzprozess bilden sich nach allen drei Zeiten periodische Strukturen aus, die durch die dreidimensionale Darstellung der AFM-Daten in Abbildung 4.6 sehr anschaulich werden. Diese Strukturen bestehen aus einer Erhöhung und einer anliegenden Vertiefung. Die Erhöhungen haben eine quaderförmige Struktur und stehen normal auf der Oberfläche.

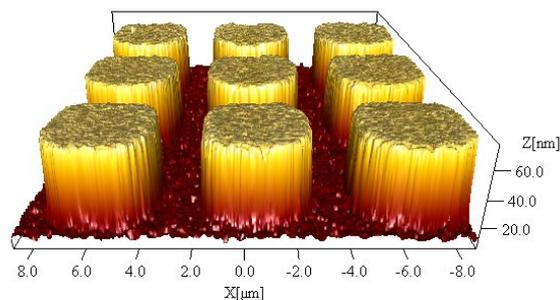


Abbildung 4.6: Dreidimensionale Darstellung der in einem Goldsubstrat hergestellten periodischen Struktur mit neun Erhöhungen nach 20-minütigem Ätzen.

Die rechteckige Grundfläche weist dabei abgerundete Ecken auf. Schon bei der Betrachtung der Strukturausschnitte in Abbildung 4.7 fällt folgendes auf: während sich die Strukturen in a, c und d, f auf den ersten Blick ähneln, weisen die strukturellen Erhöhungen in b und e vergleichsweise größere Abmessungen in x- und y-Richtung auf. Genau umgekehrt verhält es sich mit den zwischenliegenden, tieferen Bereichen, die kleinere Abmessungen in x- und y-Richtung besitzen. Die geringeren Abmessungen, welche die erhöhten Strukturen bei 30-minütigem Ätzen aufweisen, könnten aus dem Effekt des Unterätzens resultieren. Beim nass-chemischen Ätzverfahren mittels Abdeckmaske aus schützenden Thiolmolekülen wirkt der Ätzangriff vom Ätzgraben aus nicht nur normal zur Substratoberfläche sondern auch in alle anderen Richtungen, d.h. auch parallel zur Substratoberfläche. Die Seitenflächen sind dabei nicht geschützt und können somit leicht weggeätzt werden. Dieser Effekt wird als Unterätzen bezeichnet.

Dies würde jedoch die Erkenntnisse, die beim Vergleich der Linienprofile in Abbildung 4.8 auffallen nicht erklären: die Größen der erhöhten Bereiche sind bei unterschiedlichen Ätzzeiten zwar verschieden, jedoch verändern sich die Längen der periodischen Struktur in x- und y-Richtung nicht.

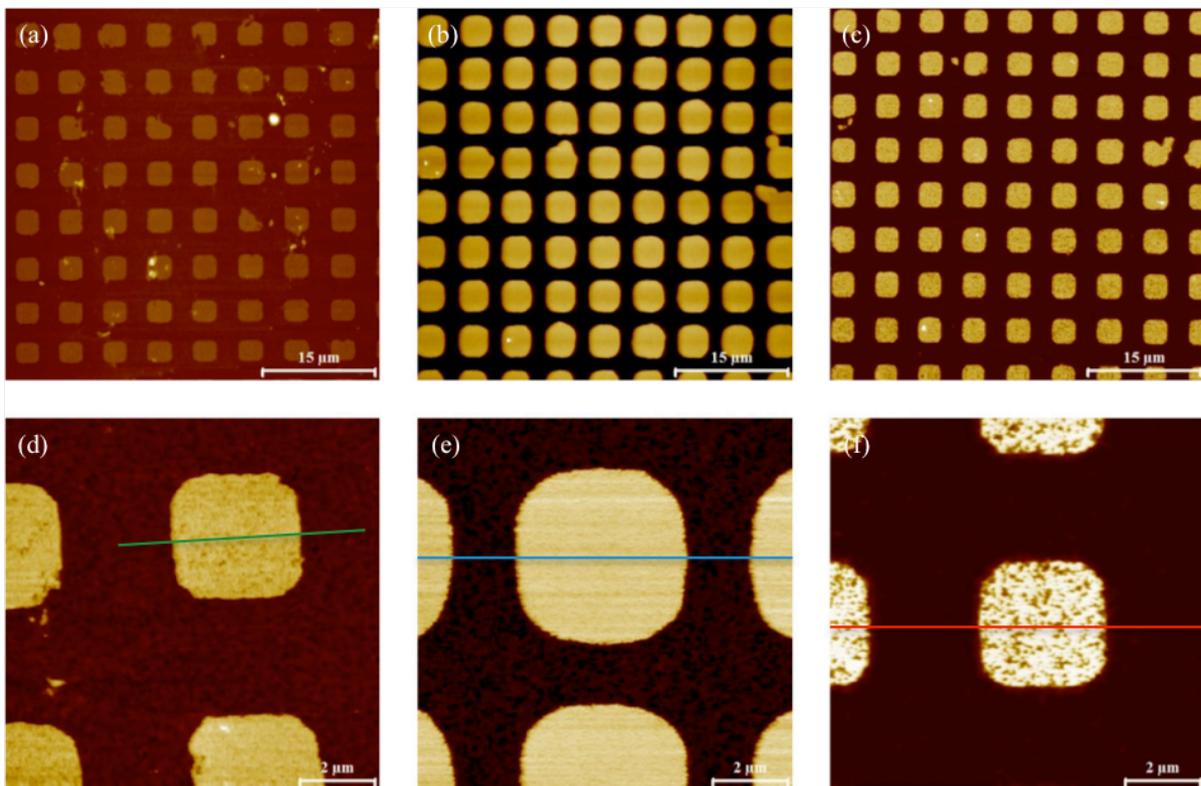


Abbildung 4.7: (a)-(c) AFM-Bild der durch Mikrokontaktstempeln hergestellten periodischen Struktur des Goldsubstrates nach (a) 10-minütigem, (b) 20-minütigem und (c) 30-minütigem Ätzen. (d)-(f) AFM-Bild einzelner quaderförmiger Strukturen im Goldsubstrat nach (d) 10-minütigem, (e) 20-minütigem und (f) 30-minütigem Ätzen.

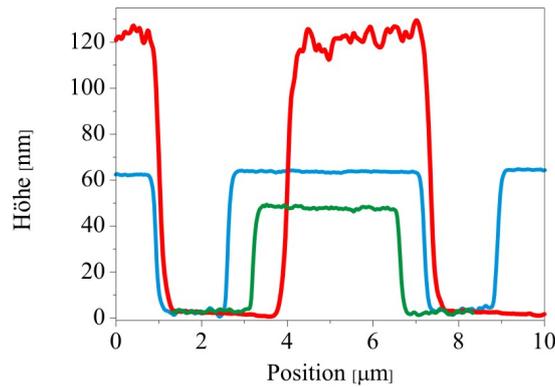


Abbildung 4.8: Linienprofil zur in Abb. 4.6 d (grün), e (blau) und f (rot) eingezeichneten Linien.

Bei allen Ätzzeiten weist die periodische Struktur eine Ausdehnung in x- und in y-Richtung von annähernd $6 \mu\text{m}$ auf (10 Minuten: $6,3 \mu\text{m}$ in x-Richtung, $6,2 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ in y-Richtung; 20 Minuten: $5,9 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ in x-Richtung und $6 \mu\text{m}$ in y-Richtung; 30 Minuten: $6 \mu\text{m}$ in x-Richtung und $5,4 \mu\text{m}$ in y-Richtung). Viel wahrscheinlicher ist somit, dass sich der durch den Anpressdruck des elastischen PDMS-Stempels auf der Substratoberfläche gegebene Einfluss auf die Größe der quadratischen Flächen auswirkt.

Durch den nasschemischen Ätzprozess werden aufgrund des zuvor beschriebenen isotropen Effektes keine scharfen und glatten Ränder an den Strukturen erhalten. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.9 zeigen diese unregelmäßigen und ausgefrans-ten Kanten einer geätzten Struktur.

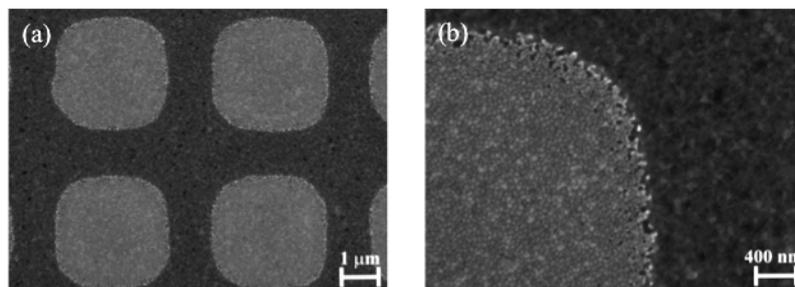


Abbildung 4.9: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Ausschnittes der durch 20-minütiges Ätzen hergestellten Probe. (b) Rasterelektronenmikroskopische Großaufnahme der Kante einer im Goldsubstrat geätzten Struktur.

Gleichzeitig beinhalten die in Abbildung 4.8 dargestellten Linienprofile Höheninformationen. Nach dem 10-minütigen Ätzen beträgt der durchschnittliche Höhenunterschied zwischen den geschützten quaderförmigen Strukturen und den geätzten Bereichen $33 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. Bei längerem Ätzen (20 Minuten) nimmt die durchschnittliche Höhe weiter linear zu und beträgt $59 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. Bei 30-minütigem Ätzen würde damit eine Höhendifferenz von etwa 90 nm erwartet werden, jedoch verdoppelt sich die Höhenzunahme und die Höhe der quaderförmigen

gen Struktur beträgt nach 30-minütigem Ätzen im Durchschnitt $128 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Beim Vergleich der gemessenen Höhen kann eine Abhängigkeit zu der Zeit festgestellt werden, die in Abbildung 4.10 graphisch aufgetragen ist.

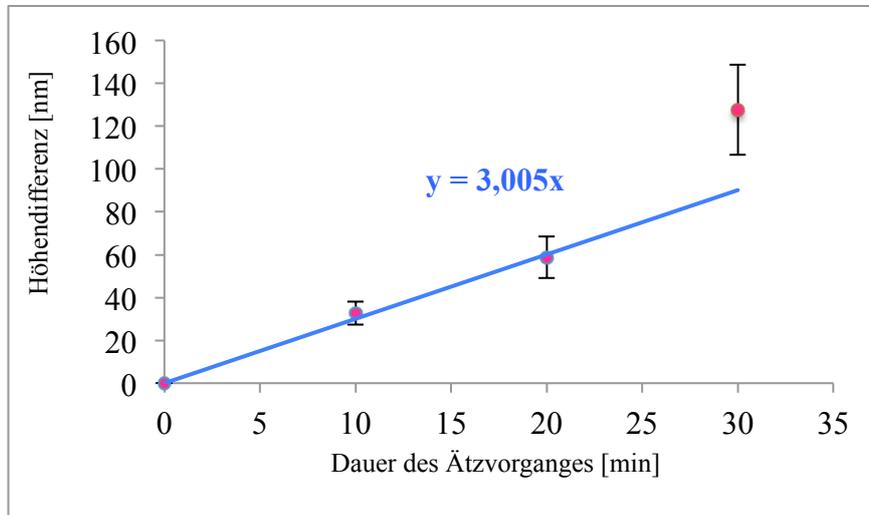


Abbildung 4.10: Graphische Auftragung der Höhendifferenz in Abhängigkeit von der Dauer des Ätzvorganges.

Es kann ein annähernd linearer Zusammenhang erkannt werden. Lediglich der letzte Messwert, bei einer Zeit von 30 Minuten, passt mit dem zuvor beschriebenen Verlauf nicht zusammen. Bei diesem letzten Ätzvorgang musste die Ätzlösung neu angesetzt werden. Wie zu Beginn dieses Abschnittes erläutert, wird angenommen, dass die Thiosulfat-Ionen an Gold(I) koordinieren und dieser Vorgang erst durch den Überschuss an Thiosulfat-Ionen ermöglicht wird. Daher basiert eine mögliche Erklärung auf der chemischen Grundlage der beim Ätzen ablaufenden Gleichgewichtsreaktion. Da die zuvor bei dem 10- und 20-minütigen Ätzvorgang verwendete Ätzlösung vor einigen Monaten hergestellt wurde, kann es sein, dass die Konzentration der Thiosulfat-Ionen in der Ätzlösung abgenommen hat, dagegen in der neu angesetzten Lösung höher war. Durch diese erhöhte Konzentration konnte daher das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben und der Ätzprozess begünstigt werden. Ab einer Ätzzeit von 30 Minuten sind auch in den gestempelten Bereichen kreisförmige Vertiefungen mit einem Durchmesser von 20 nm bis 100 nm zu erkennen. Diese Abtragung kann dadurch bedingt sein, dass sich an einigen Stellen trotz des Stempelns mit dem zuvor benetzten Stempel keine Thiolmoleküle durch die Ausbildung kovalenter Bindungen fest an diesen Bereichen der Oberfläche verankern konnten.

Bei diesem nasschemischen Ätzverfahren kann das Unterätzen dazu führen, dass bei Substraten, die eine Stunde im Ätzbad sind, auf der Oberfläche kein Gold mehr festgestellt werden kann, da auch von den Seiten aus geätzt wird.

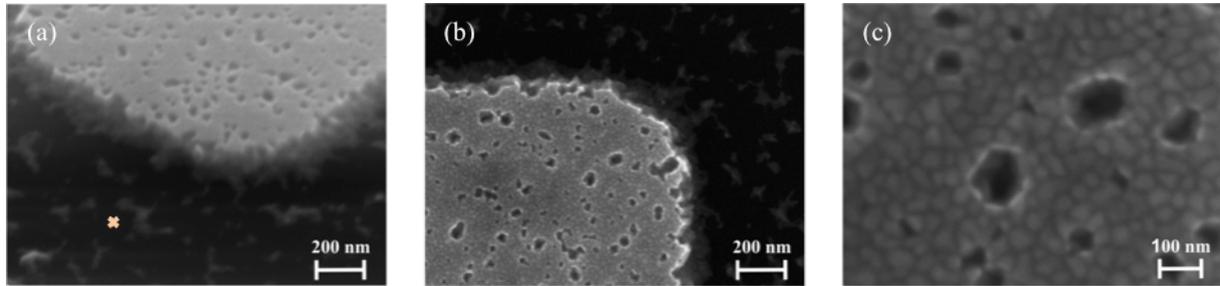


Abbildung 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der für 30 Minuten geätzten Struktur. (a) Im 45°-Stellung. (b) Großaufnahme der Aufsicht eines Stempelquaders. (c) Nahaufnahme der durch das Stempeln von Thiolen geschützten Fläche.

Die Elementanalyse mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) zum in Abbildung 4.11 gekennzeichneten Punkt gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung in dem Bereich der Probe, der nach einem Ätzprozess von 30 Minuten erhalten wurde. Das EDX-Spektrum besteht aus elementspezifischen Peaks. Zur Auswertung des Spektrum werden meistens die K_{α} -Peaks betrachtet. Jedoch liegen diese sehr weit weg von den Titan und Silizium K_{α} -Peaks. Da der K_{α} -Peak bei Gold bei 68,8 keV liegt, wurden die L_{α} und M_{α} -Peaks betrachtet. Der Au L_{α} -Peak liegt bei 9,7 keV, der Au M_{α} bei 2,1 keV. Diese beiden wurden bei der Analyse nicht detektiert. Auch der Ti K_{α} -Peak bei 4,51 keV wurde nicht detektiert. Somit konnten in dem analysierten Bereich die Elemente Gold und Titan nicht nachgewiesen werden. Sie wurden an dieser Stelle also offensichtlich komplett weggeätzt.

Zusammenfassend ergibt sich, dass durch Mikrokontaktstempeln und nasschemischem Ätzen reproduzierbar großflächige, periodische Strukturen hergestellt werden können. Bei diesem Verfahren kann es jedoch durch falsche Handhabung beim Mikrokontaktstempeln zu Strukturdefekten kommen: wird der Stempel nach kurzzeitigem Aufliegen noch einmal verschoben, ist eine doppelt gestempelte Struktur mit einem Versatz zu erkennen. Dabei weist die aus dem nasschemischen Ätzen resultierende Struktur versetzte Rechtecke unterschiedlicher Höhen auf (Abb. 4.12).

In Abbildung 4.7 a und b werden Abweichungen von der eigentlichen Struktur erkennbar, die aus Fehlern im Stempel oder der Abgussvorlage sowie der Deformation des Stempels während des Mikrokontaktstempeln resultieren können. Durch Staub waren häufig kreisrunde Defekte von einigen μm Größe in Form unterbrochener Strukturen festzustellen (Abb. 4.13).

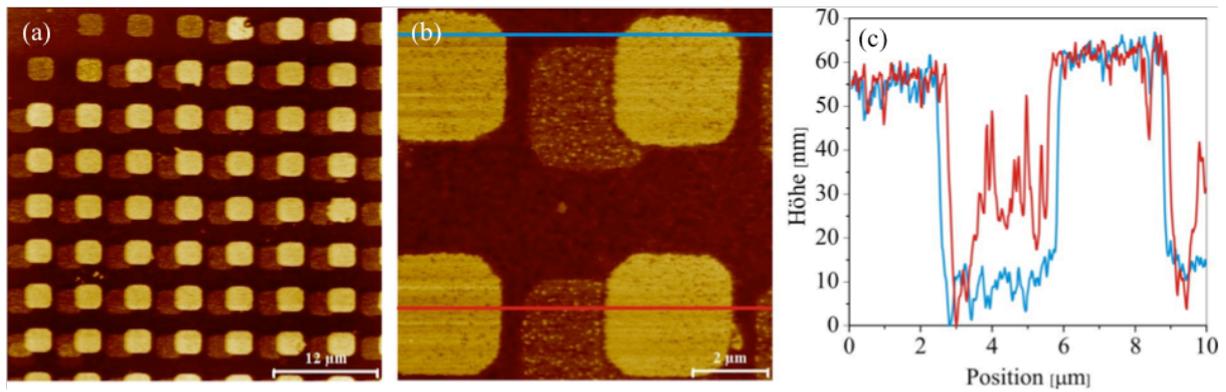


Abbildung 4.12: (a) AFM-Bild der durch Mikrokontaktstempeln hergestellten doppelt gestempelten, periodischen Struktur des Goldsubstrates nach 10-minütigem Ätzen. (b) AFM-Bild einzelner quaderförmiger Strukturen im Goldsubstrat. (c) Linienprofil zu den in b eingezeichneten Linien.

Die Ursache war die Kontamination der Goldoberfläche und/oder des PDMS-Stempels durch Staub aus der Laboratmosphäre. Durch das Vorhandensein eines Staubpartikels konnte an dieser Stelle die Goldoberfläche nicht mit dem PDMS-Stempel berührt werden und sich somit kein SAM ausbilden (Abb. 4.13). Demzufolge wurde das Gold an diesen Stellen vollständig weggeätzt. Darüber hinaus können Defekte von 1 µm Größe auch durch die Kontamination mit Staub oder anderen Adsorbaten nach dem Ätzzvorgang auftreten, die als kreisrunde Erhöhungen auf der Oberfläche zu erkennen sind (Abb. 4.7 a).

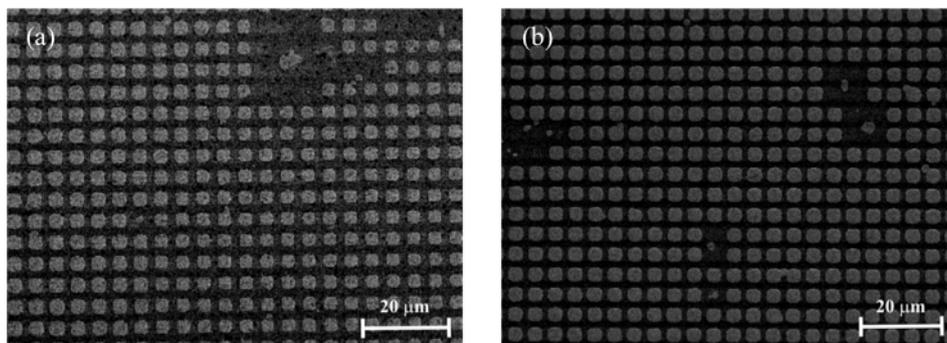


Abbildung 4.13: Übersicht der periodischen Strukturen mit Defekten nach einem Verbleib von (a) 10 Minuten und (b) 20 Minuten in der Ätzlösung.

Bei den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der strukturierten Goldoberfläche sind rechteckige, periodische Strukturen aufgefallen, die ein punktuellies Aufliegen eines Wassertropfens ermöglichen könnten (Abb. 4.6). Experimente zum Benetzungsverhalten zeigen zwar, dass der Kontaktwinkel steigt, die Oberflächen jedoch weiterhin als hydrophil einzustufen sind.

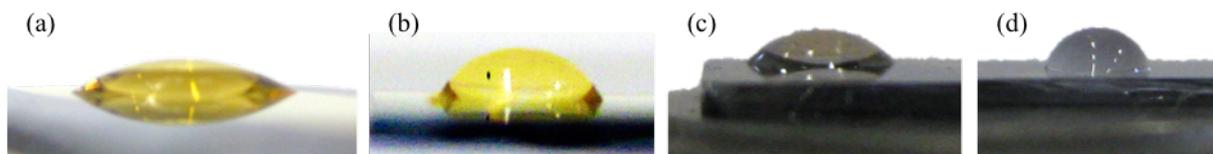


Abbildung 4.14: Benetzungsverhalten eines Wassertropfens mit einem Volumen von $5 \mu\text{l}$ auf (a) Gold auf Silizium ($\theta = 30^\circ$), (b) nach geschütztem, 10-minütigem Ätzen ($\theta = 63^\circ$), (c) nach geschütztem, 30-minütigem Ätzen ($\theta = 62^\circ$) und (d) einer Siliziumoberfläche ($\theta = 85^\circ$).

Dieses relativ kostengünstige Verfahren zur Strukturierung- und Funktionalisierung von Oberflächen im Mikrometerbereich eignet sich besonders gut, um in der Schule die Kontaktstempel-Technik sowie die Methode des nasschemischen Ätzens kennen zu lernen. Beim Besprechen der dabei ablaufenden Reaktion kann auf Bekanntes bezüglich der Donator-Akzeptor-Reaktionen zurückgegriffen werden. Die Schülerinnen und Schüler können eigenständig PDMS-Stempel herstellen. Dabei kann die Technik erklärt werden. Durch den Einsatz eines Thiols können die Grundlagen des Selbstordnungsprozesses und die Schutzfunktion von Molekülen thematisiert werden, wobei gleichzeitig die bekannten Themen Wechselwirkungen und kovalente Bindung auf dieses Beispiel übertragen werden können. Der Vorteil dieser Strukturierungsmethode ist die einfache Handhabung: sie kann auch von Schülerinnen und Schülern durchgeführt werden. Durch lichtmikroskopische Aufnahmen kann die hergestellte Struktur auch in der Schule mit einfachen Mitteln abgebildet werden, jedoch wird die Höheninformation nicht quantitativ erfassbar (Abb. 4.15 a). Durch die Abbildungen, die mit dem Rasterkraftmikroskop in dieser Arbeit vorliegen, kann die Höheninformation anschließend quantifiziert werden. Die Durchführung eines Beugungsexperimentes macht zum einen die Periodizität der hergestellten Struktur erkennbar. Zum anderen kann an dieser Stelle die Bragg'sche Bedingung angewendet werden, um die Abstände zwischen den Erhöhungen zu bestimmen. Mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ konnte bei einem Abstand von $d = 42 \text{ cm}$ zwischen Probe und Schirm sowie mit einem gemessenen Abstand der Beugungsmaxima 1. Ordnung von $a_1 = 0,08 \text{ m}$ in y-Richtung und $a_2 = 0,06 \text{ m}$ in x-Richtung Strukturabstände von $5,6 \mu\text{m}$ in y-Richtung und $6,4 \mu\text{m}$ in x-Richtung ausgerechnet werden. Diese entsprechen annähernd der Ausdehnung der mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildeten periodischen Struktur.

Darüber hinaus bereitet dieses Experiment das Thema der Röntgenstrukturanalyse zur Bestimmung des atomaren Aufbaus eines Kristalls vor. Daher eignet sich dieses Strukturierungsverfahren besonders bei der Behandlung in der Schule gut für die Thematisierung von Verfahren zur Herstellung von Strukturen im Mikrometerbereich.

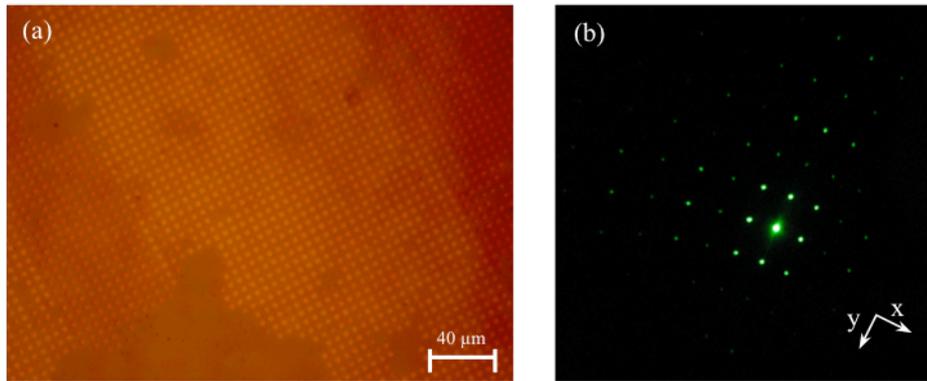


Abbildung 4.15: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme des geätzten Gitters und (b) dessen Beugungsbild.

4.2.2. Funktionalisierung

Wie in Abschnitt 3.2. angesprochen, wird die Funktionalität von Organothiolen und damit die physikalischen und die chemischen Eigenschaften eines organischen Thiofilms durch deren Endgruppe bestimmt [14,15,47,54,58]. Dies ermöglicht die Herstellung von Oberflächen mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften.

Im folgenden Experiment wurden zur Funktionalisierung von Strukturen im Mikrometerbereich das in Abschnitt 3.1.1. beschriebene goldbedampfte Siliziumsubstrat und der in Abbildung 3.9 dargestellte PDMS-Stempel verwendet. Dieser Stempel weist eine periodische Struktur von $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ auf. Zunächst wurde der Stempel mit einer ethanolischen 1-Decanthiol-Lösung für 10 Minuten benetzt. Anschließend wurde dieser Stempel im Stickstoffstrom getrocknet und auf das Substrat gestempelt. Nach 2 Minuten wurde dieser Stempel von der Substratoberfläche genommen. Durch anschließendes Einlegen in die ethanolische 11-Mercapto-1-undecanol-Lösung wurden die nicht gestempelten Bereiche mit diesen Molekülen aufgefüllt. Nach weiteren 10 Minuten verdunstet das übrige Lösungsmittel auf dem Substrat im Stickstoffstrom. Das hier verwendete Verfahren der Strukturierung mit gleichzeitiger Funktionalisierung wurde in Abbildung 3.11 dargestellt.

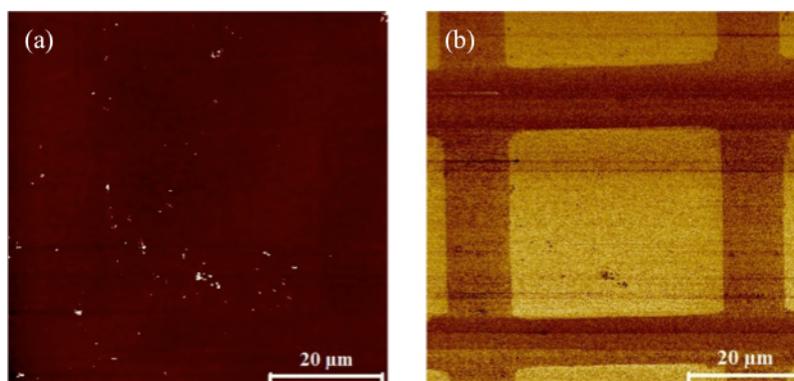


Abbildung 4.16: (a) AFM-Bild der mit 1-Decanthiol gestempelten und 11-Mercapto-1-undecanol aufgefüllten Oberfläche und (b) LFM-Bild desselben Oberflächenausschnitts.

Die so präparierte Oberfläche wurde anschließend mit dem Rasterkraftmikroskop im Kontakt-Modus abgebildet. In dem topographischen Bild in Abbildung 4.16 a ist kein Höhenunterschied zwischen den OH-terminierten und CH₃-terminierten Bereichen erkennbar. Da die Kettenlängen der beiden eingesetzten Thiole annähernd gleich sind, entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen. In den Aufnahmen des Lateralkraft-Modus ist die Struktur deutlich erkennbar. Durch die Bewegung der Spitze über die Bereiche unterschiedlich terminierter Thiolat-Monolagen wird die Struktur aufgrund der unterschiedlichen Reibungskräfte erkennbar [15].

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Herstellungsverfahren eignet sich besonders gut für den Unterricht, um die Beziehungen zwischen der Molekülstruktur und deren Eigenschaften zu thematisieren. Durch die Funktionalisierung können auf diese Weise nicht nur die unterschiedlichen Reibungseigenschaften aufgegriffen werden, sondern ganz einfach Oberflächeneigenschaften modifiziert werden, welche auf der makroskopischen Ebene betrachtet werden können. Besonders gut eignen sich dafür Kontaktwinkelmessungen und Korrosionsexperimente. Gleichzeitig kann infolge dieser Experimente zwischen hydrophilen und hydrophoben Moleküleigenschaften unterschieden werden.

Wasserabweisende Oberflächen

Bei der Betrachtung der Benetzungseigenschaften fällt auf, dass gerade ein hydrophober Charakter der Oberfläche einen Zusammenhang zu dem Verhalten bei der Entstehung von Korrosion erkennen lässt. Für dieses Experiment wurde ein mit Gold bedampftes Siliziumsubstrat für 15 Minuten in die jeweilige ethanolische Thiol-Lösung (Octadecan-1-thiol, 1-Decanthiol, 11-Mercapto-1-undecanol) eingelegt und anschließend gründlich mit Ethanol gereinigt. Durch das Einlegen in die entsprechende Thiol-Lösung hat sich eine selbstordnende organische Monolage auf der jeweiligen Oberfläche ausgebildet.

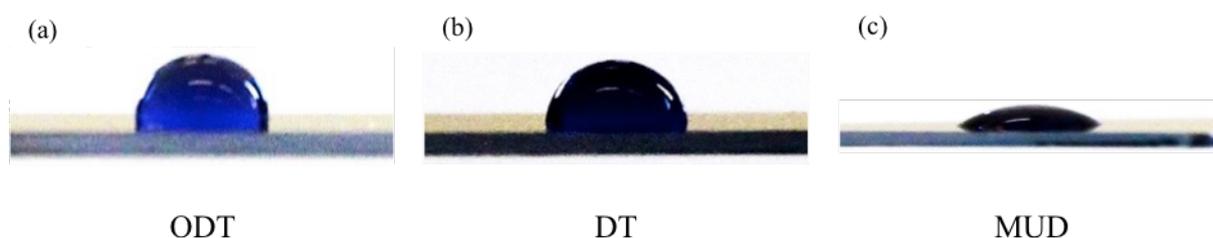


Abbildung 4.17: Benetzungsverhalten eines gefärbten Wassertropfens auf einem mit einer selbstgeordneten Monolage aus (a) Octadecan-1-thiol ($\theta = 98^\circ$), (b) 1-Decanthiol ($\theta = 106^\circ$) und (c) 11-Mercapto-1-undecanol ($\theta = 26^\circ$) bedeckten Goldwafern.

Bei der experimentellen Bestimmung des Kontaktwinkels auf den bereits vorgestellten Probenoberflächen wird ein eingefärbter Wassertropfen mit einem Volumen von 10 μl aufgetragen, fotografiert und anschließend der Kontaktwinkel ermittelt.

Zwei der insgesamt 3 Proben zeigen hydrophobe Oberflächeneigenschaften. Die Kontaktwinkel der Goldoberflächen mit einer selbstordnenden organischen Monolage aus Octadecan-1-thiol und 1-Decanthiol betragen über 95° . Im Vergleich dazu weist die Goldoberfläche mit einem SAM aus 11-Mercapto-1-undecanol keine hydrophobe Oberfläche auf. Der Kontaktwinkel zwischen dem Wassertropfen und der Probe ist bei dieser Oberfläche klein ($\theta = 26^\circ$). Daher ist diese Probenoberfläche als hydrophil zu bezeichnen.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Kontaktwinkel von Wasser auf den drei Oberflächen können durch chemische Überlegungen nachvollzogen werden. Bei den Molekülfilmen aus Octadecan-1-thiol und 1-Decanthiol besteht die Luft-Film-Grenzfläche aus Methylgruppen (Abb. 3.6). Da diese einen eher hydrophoben Charakter haben, ist der Kontaktwinkel größer und bei beiden annähernd gleich. Das bedeutet, dass die Oberfläche nicht so stark benetzt wird. Experimentell hat sich gezeigt, dass die Hydrophobie bei ungefähr 130°C aufgehoben wird.

Bei dem 11-Mercapto-1-undecanol besteht die Luft-Film-Grenzfläche aus Hydroxylgruppen (Abb. 3.6). Die eher hydrophile Terminierung führt zu der Ausbildung eines geringeren Kontaktwinkels und die Oberfläche wird stärker benetzt.

Diese verschieden terminierten Filme werden im Folgenden bei einem Korrosionsexperiment untersucht. Die aus dem Benetzungsverhalten erhaltenen Informationen können dabei eingesetzt werden, um das Phänomen des unterschiedlichen Verhaltens gegenüber Korrosion zu erklären.

Korrosion

Korrosion ist ein alltägliches Problem. Nicht nur bei älteren Autos treten diese Probleme auf, sondern auch an Anlagen z. B. der chemischen Industrie, Kraftwerken oder an Brücken. Damit sind erhebliche Kosten verbunden, da Korrosionsschäden zu Betriebsausfällen führen können. Die Korrosion verursacht beträchtliche Schäden; die jährlichen Kosten durch Korrosionsschäden werden auf annähernd 4% des Bruttosozialproduktes geschätzt [76]. Antikorrosionsbeschichtungen können eingesetzt werden, um diese Kosten einzudämmen oder gar zu verhindern. Aufgrund der hohen gesellschaftlichen Bedeutung wird dieses Thema auch in der Schule besprochen. Das Inhaltsfeld der Metalle und das Themengebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes sind im Kernlehrplan der Sekundarstufe I sowie der Sekundarstufe II auf-

geführt [1,77]. Durch das Wiederaufgreifen des Themas auf einem höheren Abstraktionsniveau in der Sekundarstufe II kann eine Anwendungsmöglichkeit der Funktionalisierung mit organischen Molekülen betrachtet werden.

Für die folgenden Versuche werden vier 1-Cent-Münzen durch Eintauchen in konzentrierte Salzsäure gereinigt und anschließend mit Ethanol abgespült [15]. Eine dieser Münzen wird unbehandelt für drei Wochen in Wasser gelegt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abbildung 4.18 dargestellt.

Auf der Oberfläche bildet sich aus dem elementaren Kupfer durch Redoxprozesse eine Deckschicht aus rot-braunem Cuprit und blau-grünem Malachit. Die Oberfläche verändert sich jedoch nur ungleichmäßig stark. Dieser chemischen Korrosion kann entgegen gewirkt werden, indem eine Schutzschicht aus jeweils verschieden terminierten, organischen Thiol-Monolagen auf die Oberfläche aufgebracht wird. Dazu werden die übrigen gereinigten 1-Cent-Münzen für 30 Minuten in die jeweilige ethanolische Thiol-Lösung eingelegt. Auch diese mit SAMs funktionalisierten Münzen werden anschließend drei Wochen lang in Wasser eingelegt. Die mit 11-Mercapto-1-undecanol funktionalisierte Oberfläche bildet auch eine braun-grüne Deckschicht aus, wobei dieser Oxidationsprozess durch die Funktionalisierung begünstigt wird. Der Prozess der Korrosionsbildung verläuft bei der mit einer 1,4-Benzenedimethanethiol-Monolage benetzten Münze viel langsamer als bei den ersten beiden Oberflächen. Im Vergleich dazu weist die mit Octadecan-1-thiol überzogene Münze kaum Veränderungen auf und bildet eine solche Deckschicht nur sehr langsam aus.

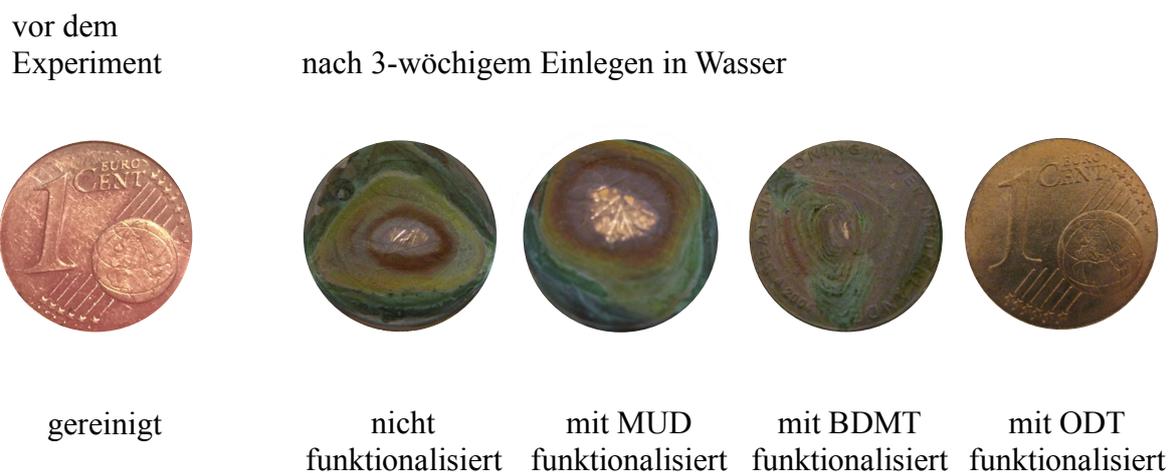


Abbildung 4.18: Experimentelle Ergebnisse nach Einlegen gereinigter 1-Cent-Münzen in Wasser für 3 Wochen. Dabei sind die 1-Cent-Münzen wie in der Abbildung dargestellt mit BDMT, MUD und ODT unterschiedlich funktionalisiert.

Dabei fällt auf, dass eine absolute Korrosionsbeständigkeit auch durch die Funktionalisierung mit Octadecan-1-thiol nicht erreicht werden kann. Jedoch kann die Geschwindigkeit des korrosiven Angriffs so weit verringert werden, dass eine Schädigung erst nach vielen Wochen auftritt. In der Bauindustrie wird dahin gehend u. a. durch eine geeignete Beschichtung eines Werkstoffes an einem Schutz gearbeitet, mit dem die Korrosion eines Bauteils während seiner Lebensdauer vermieden werden kann.

Bei diesem Experiment ist jedoch zu beachten, dass es nicht bei Oberflächen eingesetzt werden kann, die aufgrund einer vorliegenden Oxidschicht nicht mit einer Schicht selbstordnender Thiol-Monolagen benetzt werden können.

4.2.3. Ablagerung von Goldnanopartikeln auf strukturierte und funktionalisierte Oberflächen

Die Untersuchung der Struktur und der Chemie von dünnen organischen Filmen auf Metalloberflächen ist ein Arbeitsgebiet von wachsender Bedeutung. Selbstordnende Nanostrukturen, einschließlich Gold-Nanopartikel und organischer Moleküle bilden als Bausteine eine entscheidende Grundlage zur Herstellung von Nanostrukturen, welche in der Elektronik ihre Anwendung finden. Die Immobilisierung und die Verbindung von Gold-Nanopartikeln auf Oberflächen sind sehr wichtig, um elektronische Schaltungen auf der Nanometerebene herzustellen.

So lassen sich Gold-Nanopartikel mit Hilfe von Dithiolmolekülen an ein Substrat binden: die eine SH-Gruppe fungiert als Anker am Goldsubstrat, während die andere SH-Gruppe am Nanopartikel verankert wird [78-82].

In diesem Experiment werden Nanostrukturen gezeigt, die sich aus Goldnanopartikeln zusammensetzen, die durch Dithiolmoleküle auf einer SAM-Oberfläche gebunden sind. Dabei werden bei der folgenden Strukturierung die Techniken des Mikrokontaktstempel-Druckes und der in-situ-Abscheidung miteinander verbunden. Die in-situ-Abscheidung ist gerade für die lokale Positionierung von Nanopartikeln, wie auch von Biomolekülen vorteilhaft.

Als Substrat wird eine Goldoberfläche verwendet, die unter Einsatz der Mikrokontaktstempel-Technik mit zwei Organothiolen strukturiert wird. Dazu wurde zunächst ein Monothiol, Octadecan-1-thiol (ODT), mit dem in Abbildung 4.5 dargestellten Stempel gestempelt und die freien Bereiche mit einem Dithiol, 1,4-Benzenedimethanethiol (BDMT), aufgefüllt.

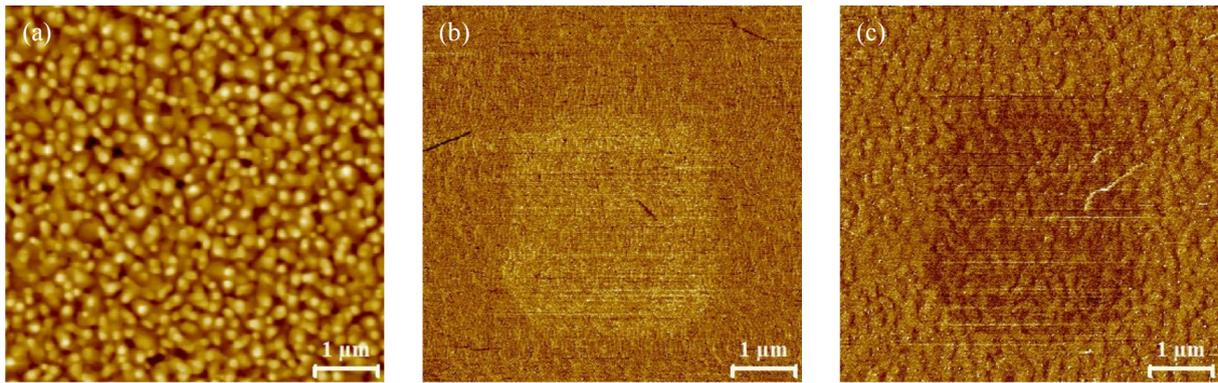


Abbildung 4.19: (a) AFM-Bild der Topographie einer Goldoberfläche, auf die ODT-Moleküle gestempelt und die Zwischenräume mit BDMT-Molekülen aufgefüllt wurden. (b) LFM-Bild desselben Oberflächenausschnitts in der Scanrichtung Retrace und in (c) Trace.

Zunächst wurde das Rasterkraftmikroskop verwendet, um diese Strukturen auf einer funktionalisierten Goldoberfläche darzustellen.

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass dadurch eine funktionalisierte Goldoberfläche hergestellt werden konnte. Im Topographiemodus ist zwar kein Höhenunterschied zwischen den Bereichen der mit ODT-funktionalisierten und der mit BDMT-SAMs bedeckten Bereichen zu erkennen, jedoch ist die angestrebte laterale Strukturierung im Lateralkraftmodus aufgrund der Kontraste zu erkennen, die durch unterschiedliche Reibung entstehen.

Dass es sich um eine periodische Struktur, wie in Abschnitt 4.2.1. handelt, wird durch die Abbildung 4.20 gezeigt.

Danach wurde diese Oberfläche mit einer Dispersion mit Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 10 nm benetzt und die übrige Lösung nach einer halben Stunde mit dem Lösungsmittel abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

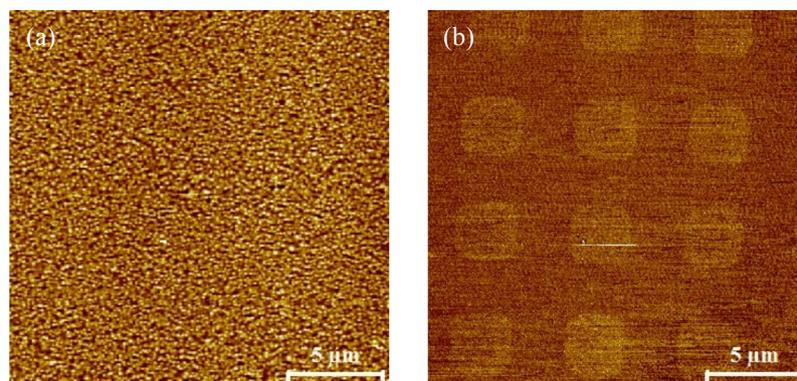


Abbildung 4.20: (a) AFM-Bild der Topographie einer Goldoberfläche, auf die ODT-Moleküle gestempelt und die Zwischenräume mit BDMT-Molekülen aufgefüllt wurden. (b) LFM-Bild desselben Oberflächenausschnitts.

Anschließend wurde die Probe mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. In den Aufnahmen sind einige erhöhte Bereiche zu erkennen (Abb.21). Diese erhöhten Bereiche bilden jedoch keine periodische Struktur aus, die der in Abbildung 4.20 dargestellten lateralen Struktur entspricht.

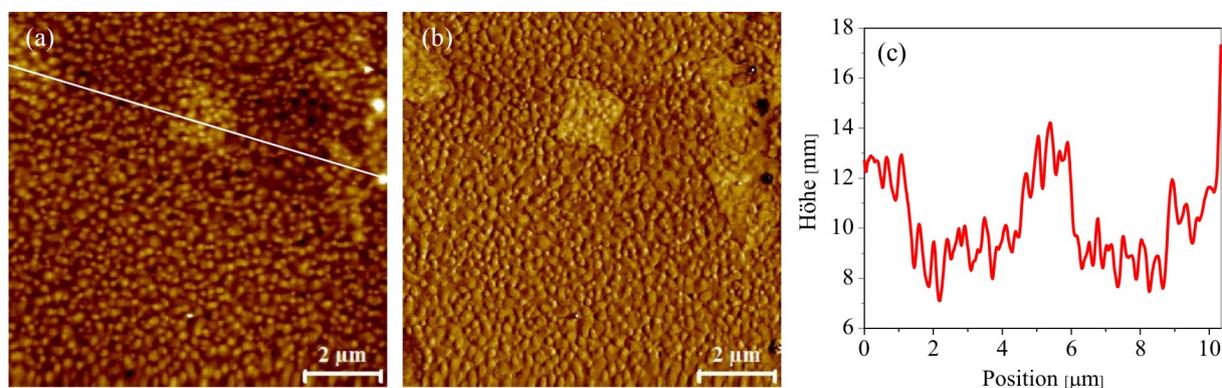


Abbildung 4.21: (a) AFM-Bild der Goldoberfläche, auf der an den freien SH-Gruppen der BDMT-Moleküle Gold-Nanopartikel gebunden wurden. (b) LFM-Bild desselben Bildausschnittes in Teilabb. a. (c) Linienprofil zu der in Teilabb. a eingezeichneten Linie.

In einigen Oberflächenbereichen können Abstände und Höhen gemessen werden, die einer Monolage der aufgetragenen Goldnanopartikel entsprechen könnten. Die Breite der drei Erhöhungen in Abbildung 4.21 beträgt $1,33 \mu\text{m}$. Diese Erhöhungen haben eine durchschnittliche Höhe von $6,9 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$. Dabei variieren die Höhenwerte zwischen $6,0 \text{ nm}$ und $8,1 \text{ nm}$ und entsprechen damit nicht dem Durchmesser von 10 nm der aufgetragenen Gold-Nanopartikel. Zwischen diesen Erhöhungen werden einheitlich hohe Bereiche von $3,1 \mu\text{m}$ und $2,9 \mu\text{m}$ Länge gemessen. Bei näherer Betrachtung dieser Erhöhungen werden Strukturen erkennbar, die den Clustern auf einer Gold(111)-Oberfläche ähneln.

Bei diesem Experiment sind somit einige Schwierigkeiten erkennbar geworden, die auf verschiedenen Ursachen basieren. Eine Schwierigkeit kann in den Eigenschaften des Dithiols liegen. Gute Bedingungen für die Ausbildung von BDMT-Monolagen wurden durch die Wahl eines Goldsubstrates geschaffen. In der Literatur ist zu finden, dass sich dieses Thiol auf einer Gold(111)-Oberfläche parallel zur Oberflächennormalen und bei einem Silbersubstrat eher liegend auf der Oberfläche ausrichtet [81]. Darüber hinaus weist dieses Molekül zwei SH-Gruppen auf. Es ist jedoch trotzdem möglich, dass sich beim Ausbilden der SAMs die Moleküle nicht normal ausrichten, sondern beide funktionellen Gruppen mit der Goldoberfläche reagieren. Die beste Ausrichtung wurde in Experimenten beim Lösen im Lösungsmittel Hexan erzielt, in dem das Dithiol für das Experiment auch eingesetzt wurde [78,82]. Jedoch liegt ein Problem in der kurzen Verdampfungszeit. Vorteilhafte Versuchsbedingungen zur Ausbil-

dung einer normal ausgerichteten Dithiol-Monolage werden in einer dunklen Umgebung und einer Temperatur von 60 °C gesehen [79]. Jedoch ließen sich diese Versuchsbedingungen in dem kurzen Zeitraum dieser Masterarbeit nicht optimal realisieren. Darüber hinaus kann ein Problem in der wässrigen Dispersion der Gold-Nanopartikel liegen. Möglicherweise ordnen sich die organischen Monolagen durch den Einfluss des Lösungsmittels Wasser um, sodass sie nicht mehr, wie im hydrophoben Lösungsmittel Hexan, normal zur Oberfläche ausgerichtet sind und dadurch die Verankerung der Goldpartikel erschwert wird.

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Gold auf Silizium konnte in einigen Bereichen der Stempel Strukturen abgebildet werden, die mit dem Rasterelektronenmikroskop dunkler dargestellt werden (Abb. 4.22). Dieses Phänomen basiert auf unterschiedlichen Materialien. Diese dunkleren Bereiche in den Rechtecken können möglicherweise daraus resultieren, dass an diesen Stellen die ODT-Moleküle nicht optimal gestempelt wurden und daher durch das Benetzen mit BDMT, diese Moleküle innerhalb der gestempelten Flächen an die freien Ankerstellen des Goldsubstrates gebunden wurden.

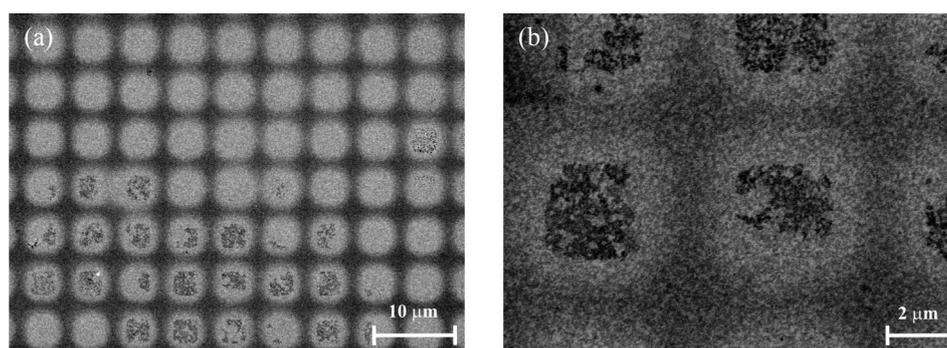


Abbildung 4.22: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche, auf der an den freien SH-Gruppen der BDMT-Moleküle Gold-Nanopartikel gebunden wurden und (b) Vergrößerung eines Ausschnittes.

Jedoch fällt auch hier auf, dass aufgrund der relativ rauen Oberfläche des mit Gold bedampften Siliziumsubstrates 10 nm-große Gold-Nanopartikel nicht so gut erkannt werden können, da sie sich in die unterschiedlich hohen Oberflächenbereiche anlagern.

Deswegen wurde das Experiment im nächsten Schritt an einem mit Gold bedampften Mica-Substrat durchgeführt, bei dem zunächst durch „flame annealing“ Terrassen mit einer Größe von bis zu 500 nm hergestellt werden konnten (Abb. 3.3). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ließen jedoch keine weiteren Erkenntnisse zu.

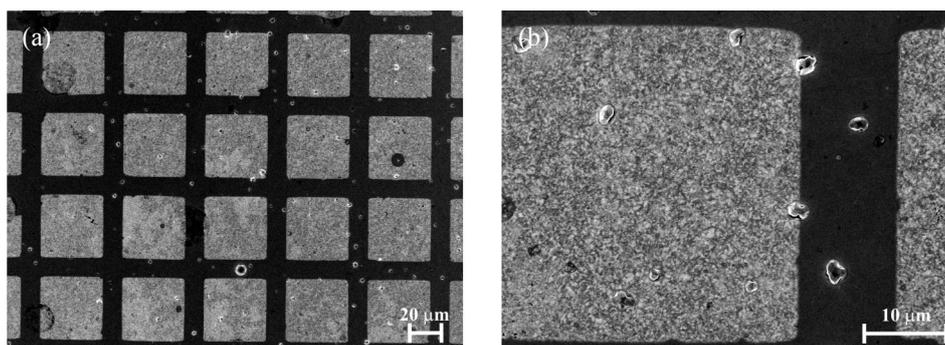


Abbildung 4.23: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der periodischen Struktur von 50 µm auf einer Goldoberfläche eines Mica-Substrats, auf der an den freien SH-Gruppen der BDMT-Moleküle Gold-Nanopartikel gebunden wurden und in (b) ein vergrößerter Ausschnitt.

Bei weiteren Experimenten könnte versucht werden, die einzelnen Schritte der Präparation zu optimieren. Anhand dieses Beispiels können in der Schule die unterschiedlichen Einflussfaktoren und Bedingungen diskutiert werden, die erforderlich sind, dass Reaktionen ideal ablaufen. Darüber hinaus können Schwierigkeiten dieses Herstellungsverfahrens besprochen werden.

Herstellung von Goldnanopartikeln und deren katalytische Wirkung

Weiterführend können Schülerinnen und Schüler im Chemieunterricht selbstständig kugelförmige Goldnanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 17 nm bis 25 nm herstellen, die in einer wässrigen Dispersion vorliegen. Zu deren Herstellung dient Trinatriumcitrat als Reduktionsmittel. Dieses wird mit Tetrachlorogoldsäure in destilliertem Wasser mit gleichzeitigem Rühren zusammengegeben und auf 100 °C erhitzt [83]. Die Goldverbindung wird dabei zum nullwertigen Edelmetall reduziert. Gleichzeitig lagern sich die Citrat-Anionen an der Oberfläche der Goldnanoteilchen an und erzeugen so eine negative Oberflächenladung. Dadurch stoßen sich die Nanopartikel ab und können nicht zu größeren Komplexen verklumpen.

Neben dem Farbeffekt, der durch die sogenannte Plasmon-Resonanz entsteht, verursachen die Elektronen auf der vergrößerten Partikeloberfläche eine erhöhte chemische Reaktivität, wodurch die Gold-Nanopartikel auch als Katalysator eingesetzt werden können [83]. Dabei kann der Einfluss von Katalysatoren bei chemischen Reaktionen sowie der Einfluss der Partikelgröße auf die Wirksamkeit als Katalysator im Chemieunterricht anhand der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit dieser hergestellten Gold-Nanopartikel-Dispersion thematisiert werden.

4.3. Modifikation von Oberflächen mit einem Rastertunnelmikroskop

Für die nanotechnologische Forschung ist die Möglichkeit zur gezielten Manipulation der Struktur und der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche im Mikrometer- und Nanometerbereich von zentraler Bedeutung [13]. In diesem Bereich haben sich rastersondenmikroskopische Techniken aufgrund ihrer guten Verwendbarkeit zur Herstellung von Nanostrukturen mit verschiedenen Ansätzen vom Basiskonzept zur Kommerzialisierung stark vermehrt. Dabei wird ausgenutzt, dass sich diese Mikroskope auch dank ihrer Auflösung im atomaren Bereich und anderer einzigartiger Funktionen besonders gut für selektive Änderungen auf einer Oberfläche mit einer genauen Lokalisierung eines definierten Musters eignen. Darüber hinaus liegen die Vorteile dieser Techniken in der Kosteneffektivität und den verhältnismäßig einfachen Operationen. Durch die Forschung in diesem Bereich sind einige Techniken, die ursprünglich für folgegebundene Abläufe bestimmt waren und für die Produktion von Prototypen verwendet wurden, entwickelt worden, bei denen durch parallele Operationen die Produktivität erhöht werden konnte [69]. Die Rastertunnelmikroskopie bietet als rastersondenmikroskopische Technik die Möglichkeit, Atome oder Moleküle auf reinen und glatten Metalloberflächen gezielt anzulagern.

Herstellung von STM-Spitzen

Da im Fokus dieser Strukturierungsmethode die STM-Spitze steht, wird zunächst das verwendete Verfahren zur Spitzenherstellung beschrieben. In der Schule kann dieses Verfahren besprochen werden, um in der Sekundarstufe II elektrochemische Prozesse und deren Anwendung zu thematisieren.

Zur Präparation der STM-Spitze wurde das elektrochemische Ätzgerät der japanischen Firma JEOL TM-59060 eingesetzt [84]. Es ermöglicht ein leichtes Präparieren einer sehr guten Spitze aus Wolfram mit einem Verrundungsradius von < 50 nm.

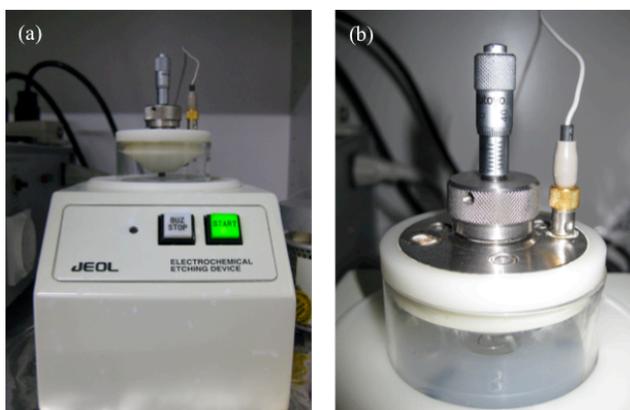
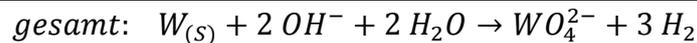
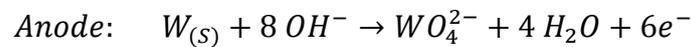
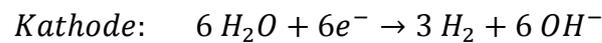


Abbildung 4.24: (a) Aufnahme des elektrochemischen Ätzgerätes von Jeol zur Herstellung der STM-Spitzen und (b) vergrößerte Ansicht der elektrochemischen Zelle zum Ätzen der STM-Spitzen.

Dazu wird der Wolframdraht zunächst mechanisch grob poliert. Dann wird dieser polierte Draht in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt und anschließend die Spitze geätzt. Beim elektrochemischen Ätzen wird ein ringförmiger Platindraht als Gegenelektrode genutzt. Sie liegt an der Flüssigkeitsoberfläche einer Natriumhydroxid-Lösung [$c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$], die als Elektrolyt fungiert, an. Der vorbehandelte Wolframdraht wird in die Natriumhydroxid-Lösung eingetaucht und es wird zwischen dem Wolframdraht und der Platin-Gegenelektrode eine Gleichspannung von 10 V angelegt [84]. Durch elektrochemische Prozesse wird der Draht an der Flüssigkeitsoberfläche immer dünner, da in Wasser lösliche WO_4^{2-} -Ionen entstehen.



Wenn der Ätzvorgang beendet ist, d. h. wenn ein Teil des Wolframdrahtes abfällt, gibt es einen drastischen Spannungsabfall. Im letzten Schritt wird die geätzte Spitze mit 80°C warmem Wasser gereinigt. Im Anschluss an die Herstellung ist ein schnelles Überführen in eine Vakuumapparatur notwendig, da die Wolframspitze sehr schnell oxidiert [84].

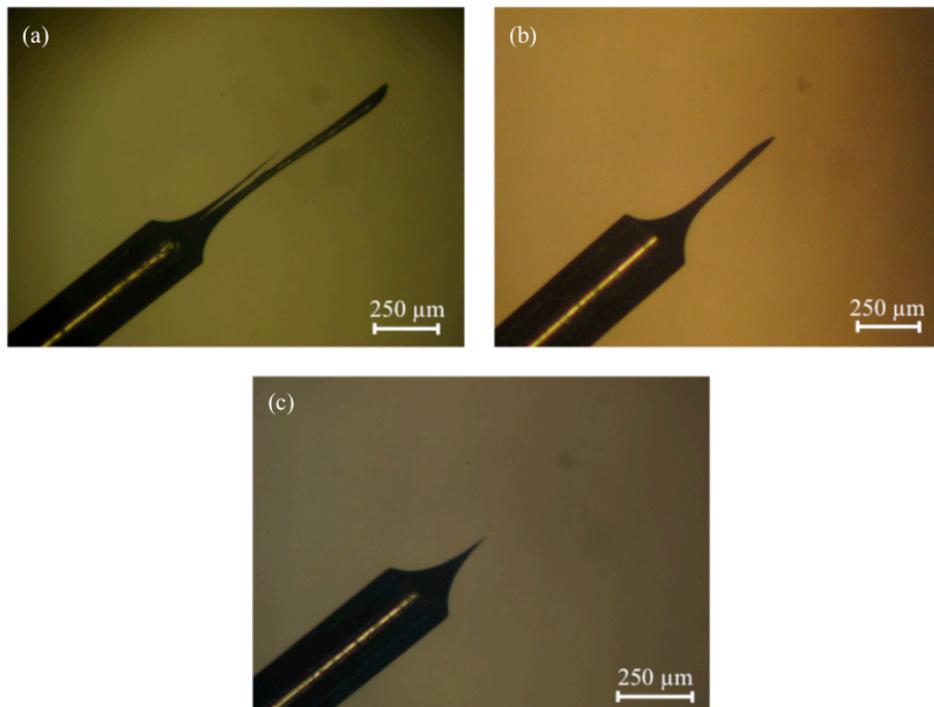


Abbildung 4.25: Lichtmikroskopische Aufnahme von geätzten STM-Spitzen aus Wolfram. (a) Doppelspitze, (b) lange und runde Spitze und (c) gute Spitzenform für rastertunnelmikroskopische Messungen.

Materialabscheidung mit einem Rastertunnelmikroskop

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Rastertunnellithographie für die direkte Materialabscheidung eingesetzt, in der die STM-Spitze als Emissionsquelle dient. Wenn an eine STM-Spitze Spannungspulse angelegt werden, können Materialtransporte auftreten. So können im Bereich des Tunnelkontaktes gezielt Atome oder Nanopartikel von der Spitze auf die Zieloberfläche abgesetzt werden [85].

Durch das Anlegen einer geeigneten Spannung an die piezoelektrische Positioniereinheit kann die Spitze so dicht an die Oberfläche herangeführt werden, dass es gerade zu einer Berührung kommt. Wird in dieser Position die Spitze bewegt, so werden Atome in den oberflächennahen Bereichen verschoben und Spuren in die Oberfläche gekratzt. Die Experimente wurden mit einer Spitze aus Wolfram an einer Kupferoberfläche eines Kupfer(111)-Einkristalls im Ultrahochvakuum durchgeführt.

Zunächst wurde ein $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ -großer Bereich einer Kupferterrasse mit hoher Geschwindigkeit und einem sehr geringen Spitze-Proben-Kontakt (Probenspannung: $0,01 \text{ V}$, Stromstärke: 5 nA) für kurze Zeit abgerastert. Anschließend wurde in einem Scanbereich von $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ die Probenspannung auf $0,1 \text{ V}$ und die Stromstärke auf $0,2 \text{ nA}$ gesetzt und ein Spannungsimpuls von -5 V für einige Mikrosekunden an die Spitze gelegt. Mit derselben Spitze konnten danach die tunneltunnelmikroskopischen Bilder der auf der Oberfläche abgeschiedenen Materialien aufgezeichnet werden.

In Abbildung 4.26 ist das Ergebnis des Experiments zu sehen. Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Cu(111)-Oberfläche vor der Materialabscheidung wie erwartet Stufenkanten einer Höhe von 205 pm besitzt (Abb. 4.26 a). Durch den gezielten Spannungspuls wurde eine kreisförmige Materialanhäufung mit einem Durchmesser von etwa 70 nm und einer maximalen Höhe von etwa $0,6 \text{ nm}$ abgeschieden.

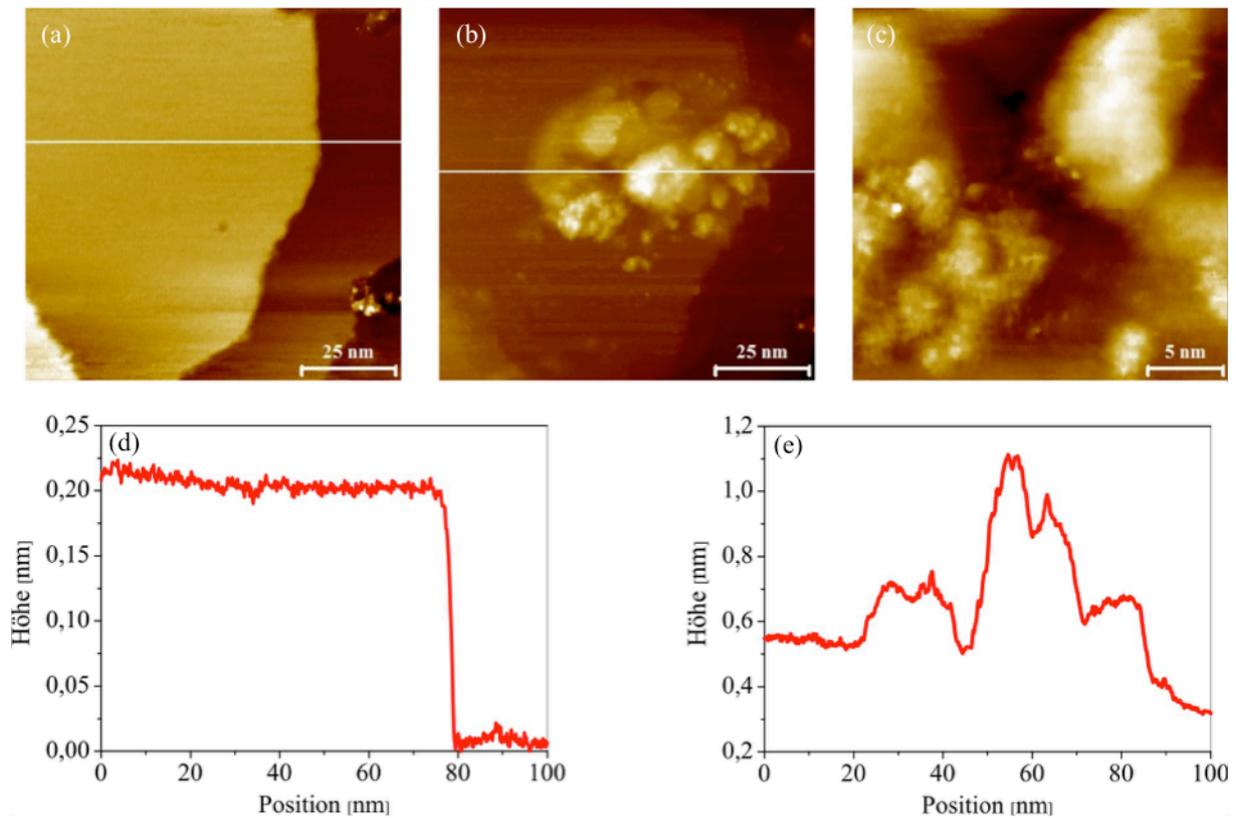


Abbildung 4.26: (a) STM-Bild der sauberen Cu(111)-Oberfläche. (b) Kontamination auf der Kupferoberfläche nach Anlegen eines Spannungspulses von -5 V an die Spitze und (c) Nahaufnahme der Materialabscheidung. (d) Linienprofil zu der in Teilabb. a eingezeichneten Linie. Für die Cu(111)-Oberfläche wird wie erwartet eine Stufenhöhe von 205 pm gemessen. (e) Linienprofil zu der in Teilabb. b eingezeichneten Linie.

Dass mit Hilfe einer rastertunnelmikroskopischen Spitze eine lokale und präzise Materialabscheidung möglich ist, wird in Abbildung 4.27 deutlich.

Dabei wurde gezielt auf die untere Terrasse, welche von höher liegenden Terrassen umgeben ist, Material abgelagert. Auch hierbei wurde für ungefähr 100 ms eine negative Spannung von 5 V an die Spitze angelegt. Das Linienprofil zeigt, dass sich eine 1,5 nm hohe und 50 nm breite Struktur ausgebildet hat (Abb. 4.27 d). Bei der Betrachtung der Ablagerung fällt auf, dass bei Position 70 μm eine Vertiefung zu erkennen ist (Abb. 4.27 b). Um diesen Punkt lagert sich das Material infolge des Spannungspulses kreisförmig ab. Eine mögliche Erklärung dafür kann darin liegen, dass sich die Spitze bei der Auslösung des Spannungspulses in dieser Position befindet und die Kontamination so von allen Seiten der Spitze abgeschieden wird.

Bei dieser Materialabscheidung könnte es sich um organische sowie anorganische Substanzen handeln, die sich an die Spitze angelagert haben. Jedoch trat der Effekt der Materialablagerung mit einer frischen Wolframspitze bei gleichen Parametern nicht auf. Damit das Absetzen von Atomen mit der Wolframspitze gelingt, musste die Kupferoberfläche zuvor einige Zeit mit der STM-Spitze abgerastert worden sein. Durch den Kontakt zwischen der Metallspitze

und der Probe, wie beispielsweise an hohen Stufenkanten, können so Kupferatome auf die Spitze gelangen, die durch diese gezielten Spannungspulse auf der Oberfläche angelagert werden können. Die Vermutung, dass es sich bei dem abgeschiedenen Material um Kupfer handelt, kann neben dem logischen Schluss auch durch Abbildung 4.27 c bestätigt werden. Nach einer kurzen Zeit bilden sich wieder Terrassen aus, welche denen auf der Cu(111)-Oberfläche ähneln. Diese Terrassen haben eine Stufenhöhe von 204 nm und entsprechen somit der Höhe der Stufenkanten der Cu(111)-Oberfläche.

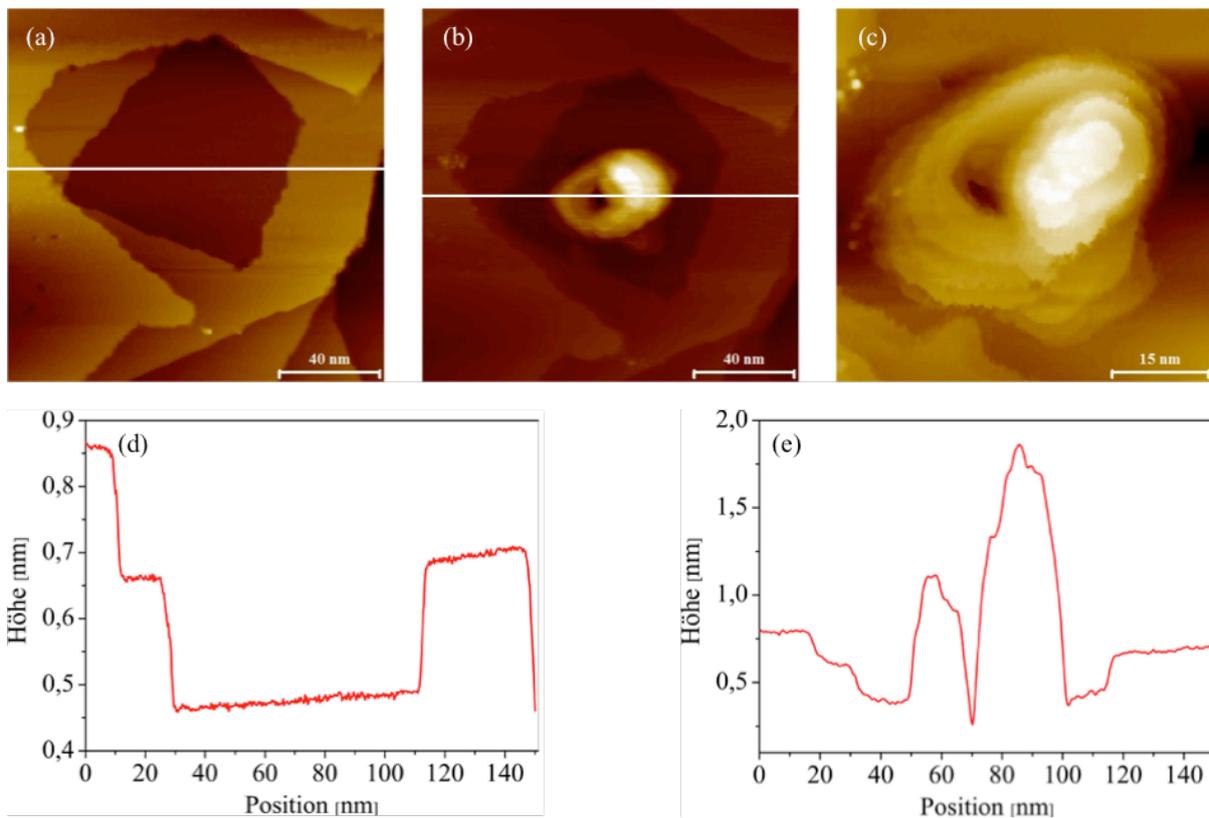


Abbildung 4.27: (a) STM-Bild der sauberen Cu(111)-Oberfläche. (b) Kontamination dieser Kupferoberfläche nach dem Anlegen eines Spannungspulses von -5 V für etwa 100 ms. (c) Nahaufnahme der Kontamination. (d) Linienprofil zu der in Teilabb. a eingezeichneten Linie. Bei Kupfer werden Stufenkanten von 210 pm Höhe gemessen. (e) Linienprofil zu der in Teilabb. b eingezeichneten Linie.

Das beschriebene Experiment zeigt, dass es mit dem Rastertunnelmikroskop möglich ist, Atome oder Moleküle, welche durch eine Metallspitze aufgenommen wurden, auf reinen und glatten Metalloberflächen gezielt abzulagern. Dabei kann diese Art der Ablagerung von Atomen mit der STM-Spitze auch auf andere anorganische sowie organische Moleküle erweitert werden. Bei einem Einsatz von Spitzen, welche durch unterschiedliche Metalle modifiziert wurden, wäre so ein Aufbau von neuen Materialien möglich.

4.4. Elektronenstrahlolithographie

Die Elektronenstrahlolithographie (Electron Beam Lithography: EBL) ist eine Methode, um Strukturen im Mikrometerbereich und Nanometerbereich mit hoher Auflösung herzustellen, die vor allem bei der Produktion von Speicherchips und Sensoren eingesetzt werden. Dabei wird mit Hilfe des fokussierten Elektronenstrahls ein Substrat strukturiert, welches mit einem Photolack beschichtet ist. Dieser Lack besteht häufig aus einem organischen Material (z. B. Polymethylmethacrylat). Durch die Bestrahlung mit dem Primärelektronenstrahl wird die Oberflächenschicht chemisch verändert. Die Elektronen treten in die Probenoberfläche ein und werden dort elastisch und unelastisch gestreut. Dabei wird der Photolack durch die Primärelektronen sowie die rückgestreuten Elektronen mehr oder weniger intensiv „belichtet“. In den belichteten Bereichen der Substratoberfläche werden entweder chemische Bindungen aufgebrochen oder eine Vernetzung von kleineren Einheiten wird angeregt. Diese Strukturen werden als Positivlack bzw. Negativlack bezeichnet [86]. Da die Strukturinformation direkt über ein Übertragungsmedium, den Primärelektronenstrahl, auf das Substrat übertragen wird, handelt es sich um ein direktes Lithographieverfahren. Daneben existieren auch indirekte lithographische Verfahren, wie die optische Lithographie. Bei dieser Methode dient eine Maske als Hilfsmittel. Diese Maske besteht aus einer Quarzglasplatte, welche die Informationen des Datensatzes als Struktur beinhaltet. Der entscheidende Vorteil der indirekten gegenüber der direkten Strukturierungstechnik liegt in der parallelen Verarbeitungsweise. Aufgrund ihres Vorteils werden in der Industrie hauptsächlich die indirekten lithographischen Verfahren eingesetzt [87].

Das grundlegende Prinzip des Elektronenstrahlschreibens kann an einem mit einem Film aus organischen Molekülen bedeckten Goldsubstrat demonstriert werden. Dabei wurden Strukturen mit einem Elektronenstrahl der Spannung 8 kV hergestellt. Als Substrat wurde eine Gold(111)-Oberfläche auf Silizium verwendet, auf die Octadecan-1-thiol-Moleküle mit einem $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ -Stempel gestempelt wurde und die nicht gestempelten Bereiche anschließend mit 1,4-Benzenedimethanethiol-Lösung aufgefüllt worden sind.

Die Energie des Elektronenstrahls kann zu irreversiblen Schädigungen empfindlicher Objekte führen. Wie in Abbildung 4.28 zu erkennen ist, werden geschädigte Bereiche in diesem Fall mit dem Rasterelektronenmikroskop dunkler abgebildet. In Abbildung 4.28 a ist der Zustand der Oberfläche vor Beginn der Untersuchung dargestellt. Abbildung 4.28 b zeigt die Oberfläche nach längerer lokaler Bestrahlung. Darin ist zu erkennen, dass ein $1,43\ \mu\text{m} \times 1,14\ \mu\text{m}$ -großes Rechteck einem $11,43\ \mu\text{m} \times 8,57\ \mu\text{m}$ -großen Rechtecks eingeschrieben ist.

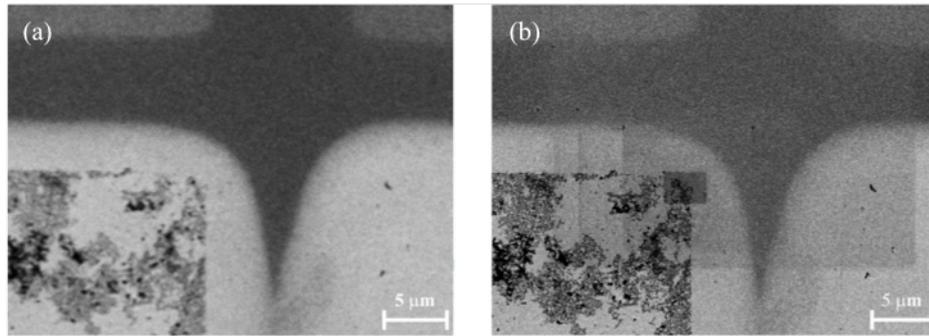


Abbildung 4.28: Oberflächenmodifikation mit Hilfe des Elektronenstrahls. (a) REM-Bild einer mit organischen Molekülen benetzten Goldoberfläche vor dem Elektronenstrahlschreiben und (b) nach dem Elektronenstrahlschreiben von zwei rechteckigen Flächen unterschiedlicher Größe mit einer Beschleunigungsspannung von 8 kV.

Besonders in organischen Substanzen können diese Modifikationen durch Ionisationsprozesse ausgelöst werden. Die Strahlenschäden entstehen durch die Trennung von C-H-Bindungen und durch das Freisetzen von Wasserstoffatomen bzw. Radikalgruppen. Bei Kettenmolekülen können benachbart entstandene Kohlenstoff-Doppelbindungen zur Vernetzung der Ketten untereinander führen (Kohlenstoffpolymerisation) [26,41].

Zum anderen können solche Modifikationen durch die Erwärmung des Objektes entstehen. Bei geringer Temperaturerhöhung, stellt die Strahlstromschädigung einen reinen Dosiseffekt dar. Dabei ist diese Schädigung proportional zu der einfallenden Strahlstromdichte (Strahlstrom pro Fläche) und der Zeit. Somit reduziert ein kleiner Strahlstrom die Strahlenschädigung bzw. kann Strahlenschädigung vermeiden. Durch die gezielte Regulierung und Variation des Betrags des Strahlstroms können sehr präzise und qualitativ hochwertige Strukturen im Nanometerbereich reproduzierbar hergestellt werden.

In Abbildung 4.29 b ist ein $600 \text{ nm} \times 420 \text{ nm}$ -großes Rechteck einem $2,1 \text{ µm} \times 1,5 \text{ µm}$ -großen Rechteck zentriert einbeschrieben. Dabei ergeben sich im Nanometerbereich qualitativ hochwertige Strukturen.

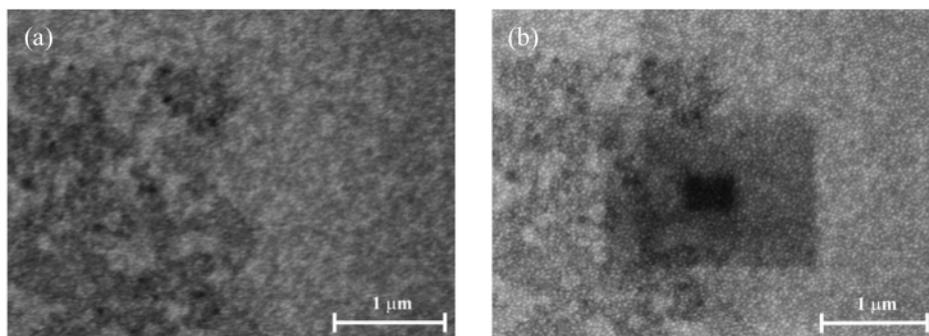


Abbildung 4.29: Oberflächenmodifikation einer mit organischen Molekülen benetzten Goldoberfläche durch Elektronenstrahlschreiben. (a) REM-Bild vor dem Elektronenstrahlschreiben und (b) nach dem Elektronenstrahlschreiben von zwei rechteckigen Flächen unterschiedlicher Größe mit einer Beschleunigungsspannung von 8 kV.

Das beschriebene Experiment zeigt, dass eine Oberflächenmodifikation mit einem Elektronenmikroskop möglich ist. Dabei laufen Prozesse ab, bei denen es durch die Wechselwirkungen von Elektronen und Molekülen sowie durch Objekterwärmung zu Veränderungen der Oberfläche kommt. Mit Hilfe dieses Experimentes können so sehr anschaulich Reaktionen betrachtet werden, welche durch den Beschuss mit Elektronen ausgelöst werden.

4.5. Laserinduzierte Strukturierung

Ein Anwendungsbeispiel dieser Strukturierungsmethode ist besonders interessant für den Schulunterricht, da den Schülerinnen und Schülern CDs aus ihrem Alltag bekannt sind.

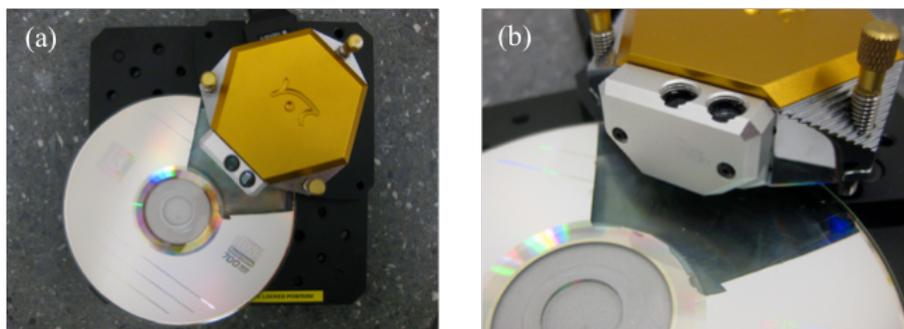


Abbildung 4.30: (a) Aufsicht der Apparatur und (b) Seitenansicht des Messaufbaus zur Messung einer ungeschnittenen Polycarbonatoberfläche einer CD-ROM mit dem easyScan E-AFM.

Die CD-ROM setzt sich aus aufeinander angeordneten Schichten zusammen (Abb. 4.31). Als Trägermaterial dient ein beliebiges durchsichtiges Material. Dabei wird häufig ein Polycarbonat-Substrat verwendet. Auf diesem Substrat befindet sich eine lichtempfindliche organische Schicht, welche eine eingeprägte Spur (Groove) beinhaltet, die den Schreiblaser führt. Das Groove dient unter anderem als Rückmeldung über die Geschwindigkeit, mit welcher der Laser aktuell über die CD-Oberfläche streicht. In dieser Schicht werden die Informationen gespeichert. Der Spurbstand beträgt ungefähr $1,59 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$ (Abb. 4.32). Die Informationen liegen in dieser Spur, welche $114 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ hoch ist, in Form von Pits (Vertiefungen) und Lands (Bereiche zwischen den Pits) vor [88].

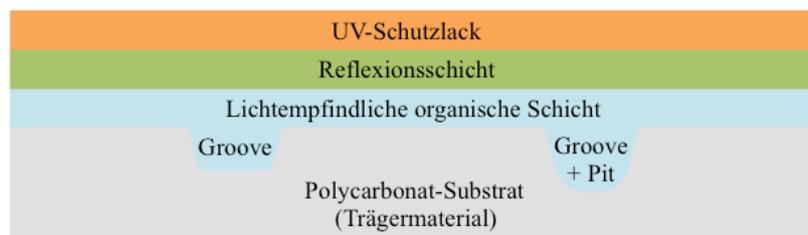


Abbildung 4.31: Schematischer Aufbau einer CD-ROM. Die Daten werden in Form von Vertiefungen, sogenannten Pits, in die organische Schicht mit vorgefertigten Spuren (Grooves) mit Hilfe eines Lasers geschrieben.

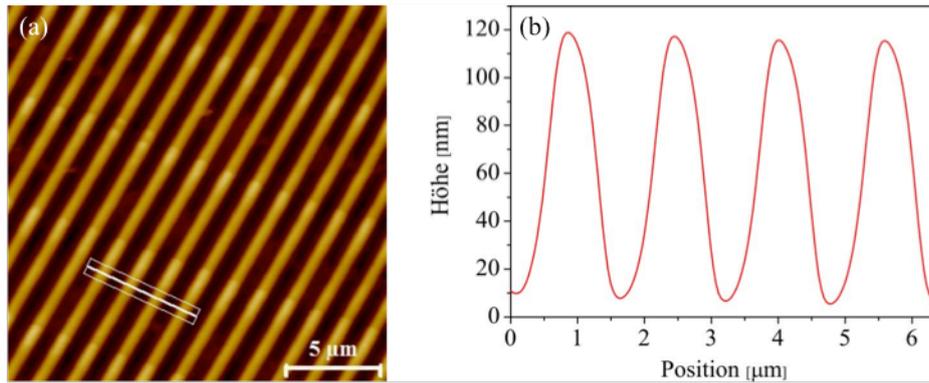


Abbildung 4.32: (a) AFM-Bild der Spuren einer nicht beschriebenen CD-ROM. (b) Linienprofil zu der in Teilabb. a eingezeichneten gemittelten Linie.

Durch die Längen der Pits und Lands in der Informationsschicht werden binäre Informationen übertragen [88]. Dies ist entscheidend, da die CD von innen nach außen gedrosselt werden muss, um die Schreibgeschwindigkeit konstant zu halten. Dabei wird Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Position der Leseinheit gesteuert. Je weiter sich der Lesekopf nach außen bewegt, wird die Drehzahl immer weiter heruntergeregelt; das Produkt von Drehzahl und Abstand des Lasers von der Achse muss konstant sein. Diese Reflexionsschicht, welche aus Aluminium oder Messing besteht, wird durch eine Schicht aus UV-beständigem Lack geschützt.

Beim Lesen dieser binären Codes lassen sich die ursprünglichen Informationen wiederherstellen. Dabei wird häufig die Drei-Strahl-Methode angewendet. Wenn das Licht in einer Vertiefung reflektiert wird, interferiert es teilweise destruktiv mit dem Licht, das an der Oberfläche reflektiert wird. Bei einer gebrannten CD-ROM werden die Informationen nur durch das Belichten einer lichtempfindlichen organischen Schicht auf die Scheibenfläche geschrieben.

Für diesen Brennvorgang gibt es verschiedenste Verfahren, u. a. die Abschmelztechnik, die Agglomerationstechnik, die Legierungstechnik, die Blasentechnik, die Oberflächentechnik und das Phasenwechselverfahren [89]. Häufig wird die Blasentechnik verwendet, bei der durch die Energie des Lasers kleine Blasen entstehen bzw. geschrieben werden, welche wiederum die optischen Eigenschaften ändern und die genau wie Pits den Abtast-Laser entsprechend reflektieren. Bedingt durch die organische Schicht ist der Anteil des reflektierten Laserlichts relativ niedrig. Bei einer gepressten CD, bei der die Information physikalisch fest in die CD-ROM eingepreßt wird, ist sie vergleichsweise höher [88,90]. Im Folgenden werden die Strukturen (Pits) einer geschriebenen CD-ROM mit denen eines Masters verglichen.

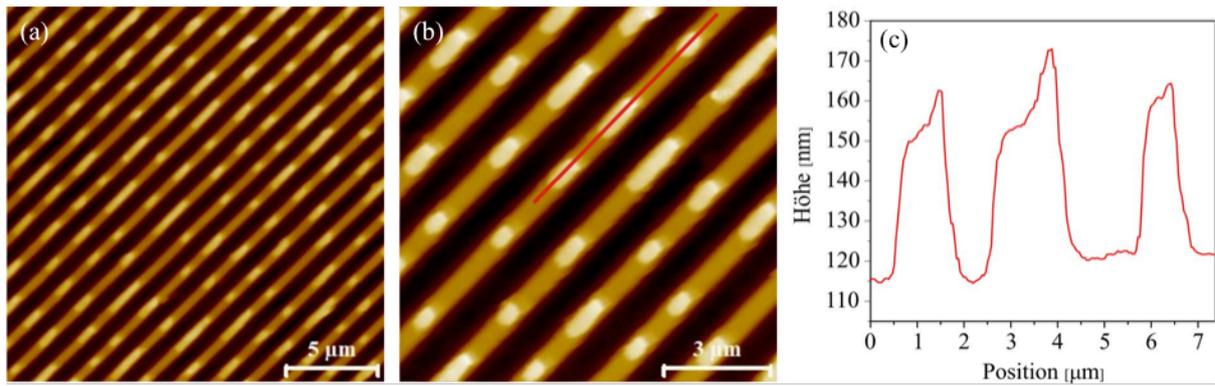


Abbildung 4.33: (a) AFM-Bild der Spuren einer beschriebenen CD-ROM mit Pits und Lands, (b) Ausschnitt aus Teilabb. a und (c) Linienprofil zu der in Teilabb. b eingezeichneten Linie.

Die Trägerschicht weist einen Spurbstand von $1,6 \mu\text{m}$ auf. Die Messungen an der abgetrennten Schicht einer beschriebenen CD-ROM haben auf den unbeschriebenen Bereichen eine Höhe von $110 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ und eine Breite von $661 \text{ nm} \pm 42 \text{ nm}$ ergeben. Auf dem beschriebenen Bereich konnte eine Höhe von $152 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ gemessen werden. Somit werden durch den Laser Erhöhungen mit einer Höhe von 42 nm generiert, das aus der Höhendifferenz von beschriebenem zu unbeschriebenem Bereich resultiert (Abb. 4.33).

Die aus den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	Binärcode	Master	CD-ROM	Literatur
Spurbstand [nm]	–	1600	1590	1600
Pitbreite [nm]	–	598	661	500-600
Pithöhe [nm]	–	145	152	110-150
Länge von T3 [nm]	10001	–	833	833
Länge von T4 [nm]	100001	–	1114	1111
Länge von T5 [nm]	1000001	1420	1377	1388
Länge von T6 [nm]	10000001	1597	–	1666
Länge von T7 [nm]	100000001	2020	1956	1944
Länge von T8 [nm]	1000000001	2287	–	2221
Länge von T9 [nm]	10000000001	2460	–	2499
Länge von T10 [nm]	100000000001	2850	–	2777
Länge von T11 [nm]	1000000000001	3236	–	3054

Tabelle 1: Ergebnisse der Messungen an einem CD-Master und einer CD-ROM und deren Vergleich mit den Literaturwerten [91].

Durch den Vergleich der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wird deutlich, dass durch das Pressen einer CD-ROM eine einheitlichere Struktur hergestellt werden kann, als dies bei der lasergenerierten Methode zum Schreiben der Fall ist.

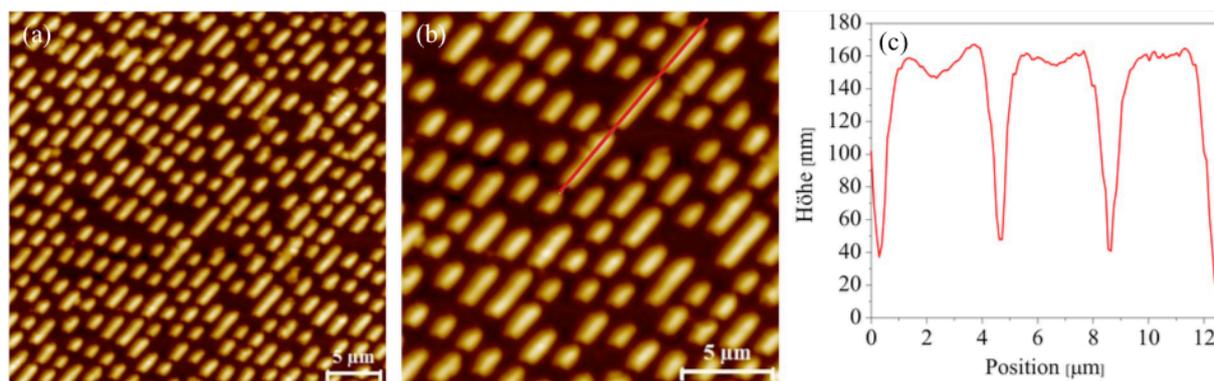


Abbildung 4.34: (a) AFM-Bild der Spuren eines CD-Masters mit Pits und Lands, (b) Ausschnitt aus Teilabb. a und (c) Linienprofil zu der in Teilabb. b eingezeichneten Linie.

Das Thema der laserinduzierten Strukturierung am Beispiel der CD-ROM bietet ein hohes Potential für den Chemieunterricht. Durch den Vergleich des Aufbaus einer CD-ROM mit anderen Speichermedien wie einer DVD oder einer Blue-ray Disc können Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgegriffen werden.

Im Anschluss an die Thematisierung der Struktur einer CD kann auf die Chlorchemie eingegangen werden, da zur Herstellung des Trägermaterials Polycarbonat Chlor eingesetzt wird. In einem einfachen Experiment wird die Oberflächenstruktur der Polycarbonatschicht durch chemische Prozesse so verändert, dass neue Oberflächeneigenschaften erhalten werden. Das folgende Experiment zeigt also noch einen schönen Zusatzeffekt zum vorangegangenen Experiment an CDs auf.

Erzeugung des Lotus-Effekts[®] auf einer CD-ROM

Interessant an diesem Thema ist, dass mit einfachen Mitteln Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auch auf submikroskopischer Ebene betrachtet werden können. Das Polycarbonat liegt in der CD-ROM normalerweise im Glaszustand vor, d. h. die langen Molekülketten liegen ungeordnet vor. Wenn eine CD mehrmals hintereinander mit einer Schicht Aceton bedeckt wird und jeweils gewartet wird, bis das Aceton verdunstet ist, wird ein gewisser Anteil des hydrophoben Kunststoffes Polycarbonat gelöst. Da in der Lösung die Polycarbonatketten frei beweglich sind, können sie sich unter geeigneten Umständen zu Kristallen zusammenlagern. Infolge des anschließenden Benetzens mit Wasser bilden sich kleine Kristallisationskeime, die dafür sorgen, dass nach dem Abdampfen des Wassers die CD-Oberfläche mit feinen Kristallen überzogen ist. Diese Kristalle verleihen der Oberfläche eine Rauigkeit im Nanometerbereich. Nachdem die Oberfläche vollständig trocken ist, kann mit einer Pipette ein Wassertropfen aufgetragen werden [83,92]. In Abbildung 4.35 kann auf der so hergestellten Oberfläche das Phänomen des Lotus-Effektes[®] beobachtet werden.

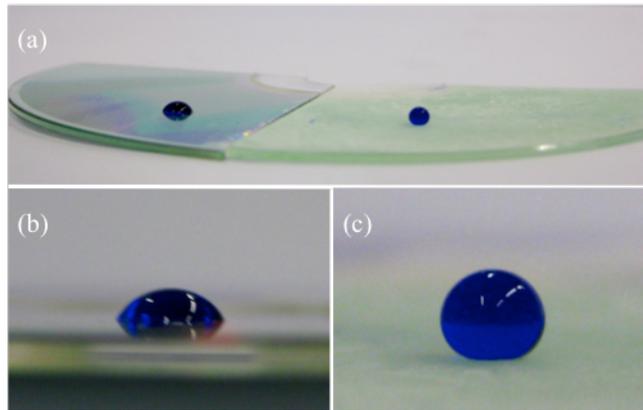


Abbildung 4.35: (a) Erzeugung des Lotus-Effekts® auf einer CD-ROM. (b) Benetzungsverhalten eines gefärbten Wassertropfens mit einem Volumen von 10 µl auf einer unbehandelten CD-ROM ($\theta = 56^\circ$) und (c) einer mit Aceton behandelten CD-ROM ($\theta = 145^\circ$).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung und Funktionalisierung von Strukturen und deren rastersondenmikroskopischen Untersuchungen ergaben im Rahmen dieser Arbeit viele interessante Erkenntnisse über die angewandten Verfahren zur Erzeugung von Mikro- und Nanostrukturen. Dabei haben sich einige Ansatzpunkte gezeigt, um dieses Themengebiet von der Wissenschaft optimal in die Schule zu übertragen, wobei einfache Experimente in der Schule durchgeführt werden können, die vorhandenes Wissen der Schülerinnen und Schüler aufgreifen und erweitern sowie andere Themengebiete durch einen anschaulichen Einstieg vorbereiten können.

Die von mir durchgeführten Experimente zeigen, dass Veränderungen von Oberflächen durch mechanische, chemische und physikalische Mittel sowie deren Kombination hervorgerufen werden. Dabei spielen vor allem die Materialdeposition und Materialabtragung eine entscheidende Rolle. Die Herstellung und Modifikation von Strukturen auf einer selbstordnenden Monolage (SAM) von Molekülen mit einer Thiol-Kopfgruppe hat aufgrund der Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die ersten beiden Verfahren basieren auf diesen SAMs. Die Experimente zur mechanischen Oberflächenstrukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop haben gezeigt, dass es möglich ist, Strukturen in beschichteten Oberflächen gezielt herzustellen. Das optimale Ergebnis konnte erreicht werden, als die Spitzen eines TM-Cantilevers im mechanischen Kontakt und mit erhöhter Auflagekraft für 5 Minuten über einen kleinen Bereich in einen auf Gold aufgebrauchten ODT-SAM geführt wurde. Mit einfachen Mitteln kann diese Art der Strukturierung im Chemieunterricht modellhaft durchgeführt werden, indem z. B. mit einer feinen Nadel mechanisch auf einer metallischen Oberfläche sowie auf eine Beschichtung aus Lack eingewirkt wird und so gezielt ein bestimmtes Muster erstellt wird.

Ein besonders anschauliches Verfahren, um großflächige periodische Strukturen reproduzierbar zu erzeugen, stellt die Mikrokontaktstempel-Technik dar. Sie kann mit anderen Verfahren verbunden werden, wie z. B. dem nasschemischen Ätzen und der in-situ-Abscheidung von Nanopartikeln. Dabei sollten jedoch Maßnahmen zur Vermeidung von Strukturdefekten angewendet werden. Durch die Funktionalisierung mit selbstordnenden Monolagen aus verschiedenen Thiolen können Oberflächen mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften gezielt hergestellt werden, die sich auf der submikroskopischen Ebene in ihrer Struktur unterscheiden und dadurch auch eine Verschiedenheit in ihren Eigenschaften auf der makroskopischen Ebene aufweisen; besonders gut eignen sich dafür Kontaktwinkelmessungen und Korrosionsexperimente. Obwohl die Untersuchungen zur gezielten Anlagerung von Goldnanopartikeln auf

strukturierten und funktionalisierten Oberflächen im Rahmen dieser Arbeit keine spezifischen und periodischen mikro- und nanostrukturellen Ergebnisse ergeben haben, wurden bei diesem Experiment an einigen Stellen Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich nachgewiesen. Aufgrund des kurzen experimentellen Zeitraumes konnten die optimalen Reaktionsbedingungen noch nicht ermittelt werden.

Auch durch das Einwirken eines Elektronenstrahls auf eine solche organische, selbstordnende Oberfläche können Strukturen durch Ionisationsprozesse und Objekterwärmungen gezielt und präzise hergestellt werden. Darüber hinaus können durch die Anwendung weiterer Methoden auf anderen Substraten/Oberflächen, wie z. B. auf Cu(111)-Einkristallen und lichtempfindlichen, organischen Schichten, Strukturen hergestellt werden. So ist es beispielsweise möglich, mit dem Rastertunnelmikroskop gezielt Material auf einer Oberfläche abzuscheiden. Durch das Anlegen eines Spannungspulses von -5 V für ungefähr 100 ms an der Spitze konnte vorher durch die Spitze aufgenommenes Kupfer gezielt auf die Cu(111)-Einkristalloberfläche abgeschieden werden. Dieses abgelagerte Kupfer bildete nach einiger Zeit Terrassen mit Stufenhöhen von 204 nm aus, die der Höhe der Stufenkanten der Cu(111)-Oberfläche entsprechen.

Um ein Verfahren anzusprechen, welches sich durch einen Anwendungsbereich in der Lebenswelt auszeichnet, eignet sich besonders das Verfahren zum laserinduzierten Schreiben von Informationen in Form von „Pits“ bei CD-ROMs. Dabei ist das Potential noch nicht ausgeschöpft, da es durch den Vergleich mit DVDs und Blue-ray Discs erweitert werden kann. Darüber hinaus kann neben den vorgestellten Strukturierungsmethoden der Bogen zum Struktur-Eigenschafts-Konzept gespannt werden, indem in einem anschaulichen Experiment der Lotus-Effekt[®] auf einer CD-ROM erzeugt wird. Dabei basiert dieser selbstreinigende Effekt auf der Ausbildung von Polycarbonatkristallen, die in der CD zunächst ungeordnet in Form langer Molekülketten vorliegen. Diese Kristalle verleihen der Oberfläche eine Rauigkeit im Nanometerbereich, die die Ursache für den Lotus-Effekt[®] bildet.

Insgesamt eignen sich einige der durchgeführten und vorgestellten Experimente gut für den Einsatz im Chemieunterricht. Dabei soll sich der Blick vor allem auf den schulischen Mehrwert, welcher in diesem Thema für das Basiskonzept Struktur-Eigenschaftsbeziehungen liegt, richten. Die Mikrokontaktstempel-Technik an sich kann selbst in der Schule vielseitig eingesetzt werden, um Strukturierung durch anschließendes nasschemisches Ätzen sowie durch gezielte Funktionalisierung von Strukturen, Oberflächen mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften herzustellen. Durch den Einsatz eines Organothiols können die Grundlagen des Selbstordnungsprozesses und die Schutzfunktion von Molekülen thematisiert werden, wobei

gleichzeitig die bekannten Themen wie Wechselwirkungen und kovalente Bindung auf dieses Beispiel übertragen werden können. Der Vorteil dieser relativ kostengünstigen Strukturierungsmethode ist die einfache Handhabung, sodass sie auch von Schülerinnen und Schülern selbstständig durchgeführt werden kann. Durch lichtmikroskopische Aufnahmen können die durch nasschemisches Ätzen hergestellten Strukturen auch in der Schule mit einfachen Mitteln abgebildet werden. Dabei wird die Höheninformation zwar nicht quantitativ erfassbar, jedoch konnte durch Beugungsexperimente die Periodizität der hergestellten Struktur ermittelt werden.

Die Probleme, die mit dem Basiskonzept Struktur-Eigenschaft auftreten, liegen meistens im fehlenden Aufgreifen des Zusammenspiels der submikroskopischen, der makroskopischen und der symbolischen Ebenen. In dem Themengebiet der Funktionalisierung wird der schulische Mehrwert, welcher in diesem Thema für das Basiskonzept Struktur-Eigenschaft liegt, besonders deutlich. Es ermöglicht die Verknüpfung dieser Ebenen. Die Messung des Kontaktwinkels eignet sich dabei gut, um diesen Zusammenhang zwischen der submikroskopischen Ebene der Molekül- bzw. Atomstruktur und deren Einfluss auf die Stoffeigenschaft auf der makroskopischen Ebene herzustellen und anschaulich zu demonstrieren. Dabei können die Substrate selbstständig durch die chemische Struktur der organischen, selbstordnenden Monolagen gezielt funktionalisiert werden, wodurch Oberflächen mit hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften entstehen. Bezüglich dieses Konzeptes können auch die Auswirkungen der Veränderung der Molekülstruktur sehr anschaulich anhand des Lotus-Effektes[®] auf einer CD besprochen werden und die Thematisierung der Strukturierungs- und Funktionalisierungsverfahren dahingehend erweitert werden.

Die topographischen Untersuchungen verschiedener Herstellungsverfahren zur Strukturierung und Funktionalisierung von Strukturen im Mikrometerbereich führten zu einer grundlegenden Erkenntnis. Die Anknüpfungspunkte für den Schulunterricht sind anhand der Untersuchungsergebnisse im Rahmen dieser Arbeit bereits erkennbar. Es gibt jedoch viele weitere Ansatzpunkte, um das Themengebiet der Strukturierung und Funktionalisierung im Mikrometer- und Nanometerbereich im Chemieunterricht optimal zu nutzen, um den Schülerinnen und Schülern das Basiskonzept Struktur-Eigenschaft nahe zu bringen. Dabei ist es wichtig, die Schülerinnen und Schüler zu einem reflektierten, nachhaltigen und ressourceneffizienten Denken anzuregen. Der Wissenschaftsbereich der Chemiedidaktik arbeitet weiter, um bezüglich Mikro- und Nanostrukturen neue Wege zu entwickeln, welche dieses Denken fördern.

Dieses Denken ist notwendig, damit weitere Fortschritte beim Einsatz ressourcenschonender Mittel zur Herstellung einer Vielzahl verschiedener Gebrauchsgüter erzielt werden, die dem Erfordernis der Nachhaltigkeit in Gegenwart und Zukunft Rechnung tragen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): *Kernlehrplan für das Gymnasium – Sekundarstufe II in Nordrhein-Westfalen – Chemie*. Düsseldorf (2013).
- [2] Ch. Maulbetsch, A. Habekost: Von der Mikro- zur Makrowelt, *Chemkon* **20** Nr. 2 (2013) 73-77.
- [3] I. Parchmann, L. Scheffel, L. Stäudel: Struktur-Eigenschafts-Prinzipien. Roter Faden für den Chemieunterricht?, *UC* **21** Nr. 115 (2010) 8-11.
- [4] H. F. Krug: Nanotechnologie versus Nanotoxikologie – Wohin geht die Reise?, *PdN ChidS* **64** 4 (2015) 11-17.
- [5] M. Heckmeier, U. Heider, R. Maisch: Materialien für dünne Displays, *Phys. J.* **14** Nr. 4 (2015) 33-38.
- [6] K. Kaplan: Mikrochips: Abenteuer bei Reparaturen im Nano-Bereich (2015), in: IQ, URL: <http://magazin.intel.de/mikrochips-abenteuer-bei-reparaturen-im-nano-bereich/> (Stand: 19.09.2015).
- [7] A. Nolde: OLED-TV bringt Schwung ins Heimkino (2013), in: Chip, URL: http://www.chip.de/artikel/Samsung-KE55S9C-55-Zoll-Curved-OLED-TV-Test_65255280.html (Stand: 19.09.2015).
- [8] Sovello AG: Photovoltaik an der Küste: Sovello-Module bestehen Salznebeltest des TÜV Rheinland (2010), in: SolarServer, URL: <http://www.solarserver.de/solar-magazin/nachrichten/archiv-2010/photovoltaik-an-der-kueste-sovello-module-bestehen-salznebeltest-des-tuev-rheinland.html> (Stand: 19.09.2015).
- [9] B. Ralle: Medizin und die Naturwissenschaften, *MNU* **57** (2004) 323.
- [10] Ch. Toschka: Rasterkraftmikroskopische Untersuchung von selbstreinigenden Oberflächen aus Natur und Technik, *Bachelorarbeit*, Ruhr-Universität Bochum, **2013**.
- [11] M.-D. Weitze: Von (Nano-)Strukturen zu makroskopischen Eigenschaften: Beispiele, Erfahrungen und Lücken, *UC* **18** (2007) 42-45.
- [12] D. Wouters, U. S. Schubert: Nanolithographie und Nanochemie: Sondentechniken zur Strukturierung und chemischen Modifizierung von Nanobaelementen, *Angew. Chem.* **116** (2004) 2534-2550.
- [13] D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin: Zur Entwicklung der Dip-Pen-Nanolithographie, *Angew. Chem.* **116** (2004) 30-46.
- [14] M. Kind, Ch. Wöll: Maßgeschneiderte organische Oberflächen, *ChiuZ* **42** (2008) 128-141.
- [15] H.-J. Himmel, Ch. Wöll: Herstellung organischer Dünnschichten, *ChiuZ* **32** (1998) 294-301.
- [16] D. Wouters, S. Hoepfener, U. S. Schubert: Lokale, spitzeninduzierte Oxidation von selbstorganisierten Monoschichten: Schablonen für die Herstellung funktionaler Nanostrukturen, *Angew. Chem.* **121** (2009) 1762-1770.
- [17] IBM: STM Image Gallery o. J., in: IBM Research, URL: <http://researcher.watson.ibm.com/researcher/files/us-flinte/stm10.jpg> (Stand: 19.09.2015).

- [18] P. Heinzerling, G. Dräger, A. Kometz, E. Preiß: Funktionelle Beschichtungen in der Nanotechnologie – Ein Kooperationsprojekt Schule-Hochschule, *PdN ChidS* **64** 4 (2015) 42-46.
- [19] Audi AG: Audi e-tron quattro concept (2015), in: Audi, URL: http://www.audi.de/content/de/brand/de/vorsprung_durch_technik/content/2015/08/quattro-iaa.html (Stand: 21.09.2015).
- [20] J. Weiler: Chips aus dem RUB-Labor, *Rubin Wissenschaftsmagazin* **24** Nr. 2 (2014) 18-23.
- [21] E. Brückl et al.: Elemente Chemie 2 Allgemeine Ausgabe für die Qualifikationsphase, *Ernst Klett Verlag*.
- [22] R. Demuth, I. Parchmann, B. Ralle: Chemie im Kontext – Sekundarstufe II, *Cornelsen*.
- [23] M. Tausch, M. von Wachtendonk: Chemie 2000+, *C.C. Buchner*.
- [24] W. Asselborn, M. Jäckel, K. T. Risch: Chemie heute kontextorientierter Ansatz Sekundarstufe I, *Schroedel*.
- [25] H. Deißberger: Natürlich Chemie! 9 SG, *C.C. Buchner Duden Paetec*.
- [26] L. Reimer, G. Pfefferkorn: Raster-Elektronenmikroskopie, *Springer-Verlag* (1977).
- [27] R. Young, J. Ward, F. Scire: The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography, *Rev. Sci. Instrum.* **43** (1972) 999-1011.
- [28] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49** Nr. 1 (1982) 57-61.
- [29] P. Eaton, P. West: Atomic Force Microscopy, *Oxford University Press* (2010).
- [30] Scanning Probe Microscopy-Training Notebook, *Digital Instruments* (1998).
- [31] Obmann, G. Friedbacher, H. Fuchs: Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren, *Angew. Chem.* **115** (2003) 5804-5820.
- [32] H. Fuchs: Strukturen-Farben-Kräfte: Wanderjahre der Raster-Tunnelmikroskopie, *Phys. Bl.* **45** Nr. 4 (1989) 105-115.
- [33] H. Fuchs: SXM-Methoden – nützliche Werkzeuge für die Praxis?, *Phys. Bl.* **50** Nr. 9 (1994) 837-843.
- [34] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber: Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56** Nr. 9 (1986) 930-933.
- [35] J. Frommer: Rastertunnel- und Kraftmikroskopie in der Organischen Chemie, *Angew. Chem.* **104** (1992), 1325-1357.
- [36] C. Bai: Scanning Tunneling Microscopy and its Application, in: G. Ertl, R. Gomer und D. L. Mills (Hrsg.), Springer Series in Surface Science 32. Berlin: *Springer*, 1995.
- [37] MultiMode™ SPM Instruction Manual, *Veeco Instruments Inc.*
- [38] Y. Kuk, P. J. Silverman: Scanning tunneling microscope instrumentation, *Rev. Sci. Instrum.* **60** Nr.2 (1989) 165-180.
- [39] U. D. Schwarz, H. Hölscher: Reibung auf der Nanometerskala - Nanotribologie mit dem Rasterkraftmikroskop, *Phys. Bl.* **54** Nr. 12 (1998) 1127-1130.
- [40] O. Marti, J. Colchero: Reibungsmikroskopie, *Phys. Bl.* **48** Nr. 12 (1992) 1007-1009.

- [41] P. F. Schmidt u. a.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, *expert-Verlag* (1994).
- [42] D. J. Rawlins: Light microscopy, *BIOS Scientific Publishers* (1992).
- [43] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens: Elektronenmikroskopie. Grundlagen – Methoden – Anwendungen, *Spektrum Akademischer Verlag* (1995).
- [44] R. Sum, P. van Schendel, V. Connolly: easyScan E-AFM (Version 1.0), *Operating Instructions nanoSurf* (2003).
- [45] R. Neuser: Zentrales Rasterelektronenmikroskop (2013), in: Ruhr-Universität Bochum, URL: http://www.ruhr-uni-bochum.de/exogeol/zrem_web/SEM.html (Stand: 09.08.2015).
- [46] S. Müllegger, S. Mitsche, P. Plöt, K. Hänel, A. Birkner, C. Wöll, A. Winkler: Substrate structure dependence of work modes of *p*-quaterphenyl thin films on gold, *Thin Solid Films* **484** (2005) 408-414.
- [47] L. E. Ruppel: Charakterisierung ultradünner Pentacen-Filme auf sauberem und chemisch/elektronisch modifiziertem Au(111), *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2006**.
- [48] A. Zychma: Untersuchung des Oxidationsverhaltens von orientierten Messing-Einkristallen zur Aufklärung der Bildung von Zinkoxid auf kupferähnlichen Oberflächen, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2015**.
- [49] D. Sandel: Messtechnische Charakterisierung optischer Bragg-Gitter, *Dissertation*, Universität Paderborn, **1997**.
- [50] P. W. Atkins, J. de Paula: Physikalische Chemie (4. vollständig überarbeitete Auflage), *Wiley-Vch*, 2010.
- [51] H.-J. Butt, G. K. Auernhammer, D. Vollmer: Oberflächen mit Phobie, *Physik Journal* **14** Nr. 2 (2015) 25-30.
- [52] J. Yang, J. Han, K. Isaacson, D. Y. Kwok: Effects of surface defects, polycrystallinity, and nanostructure of self-assembled Monolayers for octadecanethiol adsorbed onto Au on Wetting and its surface energetic interpretation, *Langmuir* **19** (2003) 9231-9238.
- [53] B. Karthick, R. Maheshwari: Lotus-Inspired Nanotechnology Applications, *Resonance* **13** Nr. 12 (2008) 1141-1145.
- [54] R. Arnold: Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2001**.
- [55] P. Kowalczyk, W. Kozłowski, Z. Klusek, W. Olejniczak, P. K. Datta: STM studies of the reconstructed Au(1 1 1) thin-film at elevated temperatures, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 4715-4720.
- [56] M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher: Preparation of gold thin films by epitaxial growth on mica and the effect of flame annealing, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3295-3300.
- [57] W. Langenkamp: Thermospannung bei der Rastertunnelmikroskopie der metallischen Heterostruktur Blei auf Kupfer (111), *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2008**.
- [58] F. Schreiber: Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151-256.

- [59] D. J. Lavrich , S. M. Wetterer , S. L. Bernasek, G. Scoles: Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111), *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3456–3465.
- [60] H. Sellers: On the chemisorption and dissociation of HSCH₃ on the Au(111) surface, *Surf. Sci.* **294** Nr. 1-2 (1993) 99-107.
- [61] R. Chelkowski: Proteinchemie an Oberflächen - von der spezifischen Interaktion zur Proteinresistenz, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2008**.
- [62] Y. Xia, G. M. Whitesides: Soft Lithography, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 550-575.
- [63] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides: Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures, *Chem. Rev.* **99** (1999) 1823-1848.
- [64] Dow Corning[®]: *Produktinformation* 184 Silicone Elastomer.
- [65] T. W. Odom, J. Ch. Love, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides: Improved Pattern Transfer in Soft Lithography Using Composite Stamps, *Langmuir* **18** (2002) 5314-5320.
- [66] P. Kim, K. W. Kwon, M. C. Park, S. H. Lee, S. M. Kim, K. Y. Suh: Soft Lithography for Microfluidics: a Review, *Biochip Journal* **2** Nr.1 (2008) 1-11.
- [67] J. Roth: Funktionalisierung von Silikonoberflächen, *Dissertation*, Technischen Universität Dresden, **2008**.
- [68] M. Geissler, Y. Xia: Patterning: Principles and Some New Developments, *Adv. Mater.* **16** No. 15 (2004) 1249-1269.
- [69] A. Tseng, A. Notargiacomo, T. P. Chen: Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review, *J. Vac. Sci. Technol. B* Vol. 23, No. 3 (2005) 877-894.
- [70] J. Zhao, K. Uosaki: Formation of Nanopatterns of a Self-Assembled Monolayer (SAM) within a SAM of Different Molecules Using a Current Sensing Atomic Force Microscope, *Nano Lett.* **2** Nr. 2 (2002) 137-140.
- [71] J. Zhao, K. Uosaki: A Novel Nanolithography Technique for Self-Assembled Monolayers Using a Current Sensing Atomic Force Microscope, *Langmuir* **17** (2001) 7784-7788.
- [72] NanoWorld AG: NanoWorld AFM Produktbroschüre, in: NanoWorld, URL: <http://www.nanoworld.com/lang/de/index.html> (Stand: 17.10.2015).
- [73] S. Xu, S. Miller, P. E. Laibinis, G. Liu: Fabrication of Nanometer Scale Patterns within Self-Assembled Monolayers by Nanografting, *Langmuir* **15** (1999) 7244-7251.
- [74] Bruker: Nanolithography, in: Bruker, URL: <https://www.bruker.com/de/products/surface-analysis/atomic-force-microscopy/modes/modes/specialized-modes/nanolithography.html> (Stand: 16.09.2015).
- [75] K. Raiber: Herstellung von Mikrosensoren durch Softlithographie unter Verwendung organischer Monoschichten, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2005**.
- [76] Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung: Korrosion – erkennen – verstehen – vermeiden, in: IFAM, URL: http://www.ifam.fraunhofer.de/content/dam/ifam/de/documents/Klebtechnik_Oberflaeche_n/Adhaesions_und_Grenzflaechenforschung/korrosion_fraunhofer_ifam.pdf (Stand: 17.10.2015).

- [77] Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): *Kernlehrplan für das Gymnasium – Sekundarstufe I in Nordrhein-Westfalen – Chemie*. Düsseldorf (2008).
- [78] L. Pasquali, F. Terzi, C. Zanardi, L. Pigani, R. Seeber, G. Paolicelli, S. M. Suturen, N. Mahne, S. Nannarone: Structure and properties of 1,4-benzenedimethanethiol films grown from solution on Au(111): An XPS and NEXAFS study, *Surf. Sci.* **601** (2007) 1419-1427.
- [79] H. Hamoudi, M. Prato, C. Dablemont, O. Cavalleri, M. Canepa, V. A. Esaulov: Self-Assembly of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold, *Langmuir* **26** Nr. 10 (2010) 7242-7247.
- [80] S. Wakamatsu, J. Nakada, S. Fujii, U. Akiba, M. Fujihira: Self-assembled nanostructure of Au nanoparticles on a self-assembled monolayer, *Ultramicroscopy* **105** (2005) 26-31.
- [81] N. Vandamme, K. Schouteden, J. Snauwaert, P. Lievens, Ch. Van Haesendonck: Wetting of a self-assembled 1,4-benzenedimethanethiol monolayer on gold and silver: An adhesion force spectroscopy study, *Surf. Sci.* **600** (2006) 2894-2899.
- [82] H. Hamoudi, C. Dablemont, V. A. Esaulov: Disorder, solvent effects and substitutional self-assembly of alkane dithiols from alkane thiol SAMs, *Surf. Sci.* **605** (2011) 116-120.
- [83] Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e. V.: NanoBoX – Unterrichtsmaterial Nanotechnologie, Verband der Chemischen Industrie (2015).
- [84] TM-59060 Electrochemical Etching Device, *Jeol*.
- [85] L. Koenders: Das Rastertunnelmikroskop eine „Pinzette für Atome“, *PhiuZ* **24** Nr. 6 (1993) 260-266.
- [86] S. Gilles: Nanoimprint Lithographie als Methode zur chemischen Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik, *Dissertation*, RWTH Aachen, **2010**.
- [87] S. Kronholz: Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden: Mizellen-Deposition, Template-Wachstum und Nanogaps, *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Informationstechnik / Information Technology Band / Volume 15* (2007).
- [88] K. Roth: CD, DVD & Co.: Die Chemie der schillernden Scheiben, *ChiuZ* **41** (2007) 334-345.
- [89] Markus Farbmacher: Die Physik der Audio-CD (2006), in: Universität Innsbruck, URL: http://physik.uibk.ac.at/didaktik/akustik/3-Farbmacher_Physik_der_Audio-CD.ppt (Stand: 17.10.2015).
- [90] OK Media Group: Brennen vs. Pressen (2011), in: OK Media, URL: <http://www.okmedia.de/produkte-dienstleistungen/pressen-vs-brennen.html> (Stand: 17.10.2015).
- [91] Giesbert Nijhuis: Optical CD Code, in: LaesieWorks, URL: http://www.laesieworks.com/digicom/Storage_CD.html (Stand: 17.10.2015).
- [92] S. Knébel, M. Dietiker, Ch. Meili: Der Lotus-Effekt[®]: Theorie und Versuchsanleitungen (2011), in: Swiss Nano-Cube, URL: http://exponano.ch/wp-content/uploads/2014/01/Lotuseffekt_Lehreranleitung.pdf (Stand: 17.10.2015).

7. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Ganz besonders gilt mein Dank Herrn Dr. Birkner dafür, dass ich meine Masterarbeit bei Ihm anfertigen durfte sowie für die Bereitstellung des Masterarbeitsthemas und die sehr gute Betreuung während dieser Arbeit, wie auch schon bei meiner Bachelorarbeit. Nicht nur gaben Sie mir immer wieder Anregungen und durch kritisches Hinterfragen wertvolle Hinweise, auch durch Ihre Unterstützung und kontinuierliche Motivation haben Sie einen großen Teil zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank für ihre Geduld und ihre Mühen.

Vielen Dank an Herrn Dr. Neuser für die schönen Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Daneben gilt mein Dank meinem Onkel Günter, welcher in zahlreichen Stunden Korrektur gelesen hat. Er wies auf Schwächen hin und konnte als Fachfremder zeigen, wo noch Erklärungsbedarf bestand.

Zutiefst zu Dank verpflichtet bin ich meinen Eltern und meiner Oma, die mich nicht nur während der Masterarbeit, sondern während meines gesamten Studiums tatkräftig unterstützt und immer wieder ermutigt haben.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner Mama, die mich so intensiv in stressigen Stunden unterstützt hat und mir soviel Liebe und Kraft gegeben hat.

Auch all denen, die hier nicht namentlich genannt wurden, gilt mein herzlicher Dank.

