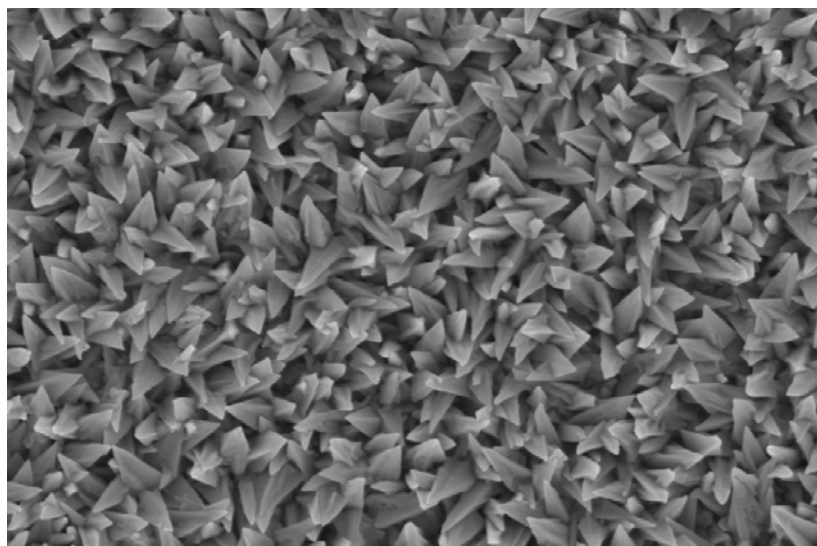


Carsten Brandt

Selektive Abscheidung
von Gold
via CVD



Protokoll zum
Fortgeschrittenenpraktikum
Anorganische Chemie

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1. Allgemeines	3
2. Stand der Forschung.....	4
2.1 Strukturierte Oberflächen.....	4
2.2 Self-Assembling Monolayers.....	4
2.3 Schaltbare SAMs.....	5
3. Verwendete Methoden	7
3.1 Kontaktwinkel-Messungen	7
3.2 Photoelektronen-Spektroskopie	9
4. Aufgabenstellung.....	11
5. Experimenteller Teil	12
5.1 Precursor	12
Trimethylphosphan.....	12
Bromo(trimethylphosphan)gold	12
Methyl(trimethylphosphan)gold	13
5.2 Palladium-Nanopartikel	14
Entsorgung der Edelmetall-haltigen Lösungen.....	15
5.3 CVD	15
AV 1: Beschichtung der Substrate mit MPS.....	15
AV 2: Beschichtung mit Palladium-Nanopartikeln	15
AV 3: CVD auf flachen Substraten.....	15
AV 4: CVD in Kapillaren	19
5.4 Leitfähigkeit des Goldfilms.....	21
5.5 Kontaktwinkelmessungen an planaren Schichten	22
5.6 Photoelektronen-Spektroskopie	23
6. Ergebnisse und Diskussion	24
6.1 Goldabscheidung auf Objektträgern.....	24
6.2 Morphologie der Goldschicht	25
6.3 Monoschichten auf dem abgeschiedenen Gold.....	26
6.4 Goldabscheidung in der Glaskapillare	27
7. Ausblick.....	28
7.1 Planare Oberflächen	28
7.2 Kapillar-CVD.....	28
8. Sicherheitsdaten	29
9. Literatur	30

1. Allgemeines

Die selektive Beschichtung von Oberflächen ist mit der zunehmenden Verkleinerung technischer Bauteile immer interessanter geworden.^{1,2} Bei elektronischen Bauteilen verfolgt man bisher zumeist die Taktik, die gesamte Oberfläche zu beschichten, z.B. mit Kupfer für Leiterbahnen, und anschließend selektiv die nicht benötigten Teile wieder zu entfernen, z.B. durch Ätzen.^{3,4} Es wäre effektiver, von Anfang an nur die Stellen zu beschichten, an denen die Beschichtung später auch tatsächlich benötigt wird. Auch dies wird bei manchen Materialien bereits in technischem Maßstab durchgeführt. „Microcontact printing“, also das „Stempeln“ von Mikrostrukturen ist in diesem Zusammenhang ein Gebiet, das in der gegenwärtigen Forschung zunehmend intensiver bearbeitet wird.⁵⁻⁷ Obwohl sich diese Technik für ebene und auch konvexe Oberflächen bewährt hat, stößt sie bei konkaven oder reliefartigen Oberflächen schnell an Grenzen. Spätestens die Beschichtung des Inneren von Röhren oder Kapillaren schließt diese Methode aus, wie auch außer dem Tauchbad praktisch alle anderen herkömmlichen Beschichtungsarten (z. B. Sputtern oder Aufdampfen). Die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD, chemical vapor deposition) stellt hier möglicherweise eine Alternative dar.⁸ Hierbei wird ein Precursor, eine relativ leicht flüchtige Verbindung des abzuscheidenden Stoffes, als Gas über die zu beschichtende Oberfläche gebracht und dort z.B. thermisch zersetzt, was dementsprechend zur Abscheidung des gewünschten Stoffes führt. In dieser Arbeit wurden alle diese Gebiete im Rahmen von ersten Versuchen der Innenbeschichtung von Glaskapillaren mit Gold berührt. Zunächst wurde die Technik der Abscheidung auf flachen Substraten erarbeitet und optimiert sowie die erhaltenen Oberflächen charakterisiert. Anschließend wurde versucht, die Ergebnisse auf das Innere von Kapillaren zu übertragen.

2. Stand der Forschung

2.1 Strukturierte Oberflächen

Bei der Herstellung elektronischer Bauteile ist man durch Optimierung der Verfahren in der Lage, durch Photolithographie Strukturen zu erzeugen, die im unteren Mikrometerbereich liegen. Die momentan verfolgte Art der Weiterentwicklung lässt sich als "Top-down"-Vorgehen beschreiben, wobei bekannte Herstellungsverfahren größerer Strukturen für die Herstellung kleinerer Strukturen modifiziert werden. Diesem Ansatz sind vermutlich in nicht allzu ferner Zukunft Grenzen gesetzt, z. B. durch die Stabilität der zu ätzenden Strukturen oder allein durch die Wellenlänge der für die Photolithographie benutzten Strahlung.

2.2 Self-Assembling Monolayers

Die Annäherung von der anderen Seite, bezeichnet als „Bottom-up“, also von der atomaren bzw. molekularen Ebene hin zu größeren Überstrukturen, hat in den letzten Jahren große

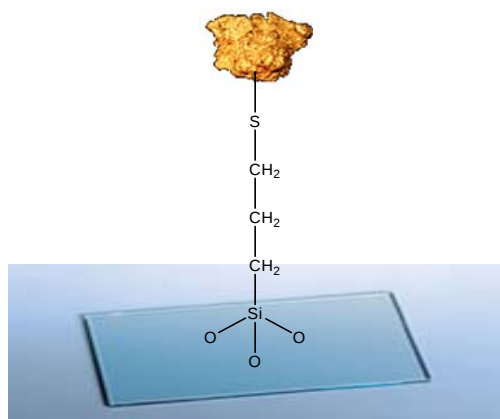


Abb. 1 Bindung von MPS an Glas und Gold

Fortschritte gemacht. Ein zentrales Instrument stellen dabei die sogenannten SAMs, self-assembling monolayers, also selbst-anordnende Monoschichten, dar.⁹ Hierbei ordnen sich Moleküle auf einer Oberfläche selbständig zu einer Art zweidimensionalem Kristall an, in dem Neigungsrichtung und -winkel der Moleküle identisch sind.^{10,11} Eine mehrfach beschriebene Verfahrungsweise ist die Beschichtung von Glasoberflächen mit (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPS).^{12,13} Diese Substanz bildet eine stabile Monoschicht aus und kann als eine Art Haftvermittler zwischen Glas und Gold dienen, indem die Silan-Funktion an der Glasoberfläche und die Thiofunktion an das Gold bindet (Abb. 1). Die Monolage lässt sich leicht sowohl durch simples Tauchen in eine MPS-Lösung, als auch durch Aufstempeln mittels eines in die Thiol-Lösung eingetauchten (ggf. fein strukturierten) und getrockneten Polymerstempels erzeugen. An den Stellen, wo durch den Stempelabdruck Thiol aufgetragen wurde, lässt sich später Gold aus einer Lösung abscheiden.

2.3 Schaltbare SAMs

Es ist möglich, SAMs mit Thiolen auf einer Goldoberfläche zu erzeugen, die an dem der Thiolfunktion gegenüberliegenden Ende z. B. mit einer Ferrocen-Gruppe funktionalisiert sind. Wird diese Oberfläche mit einer Elektrolytlösung, in die eine Elektrode eintaucht, überschichtet und ein Potential zwischen Gold und Lösungstropfen angelegt, kann aus der Ferrocen-Funktion ein Elektron entfernt werden. Hierbei wird eine Ferrocenium-Gruppe gebildet, welche hydrophiler als die ungeladene Ferrocen-Gruppe ist. Dieser Vorgang ist reversibel: Durch Anlegen eines Potentials mit entgegengesetztem Vorzeichen wird wieder die Ferrocen-Funktion zurückgebildet und die ursprüngliche Hydrophobie der Kopfgruppe ist wieder vorhanden (Abb. 2). Dieses Verhalten wurde auf glatten Goldoberflächen untersucht und

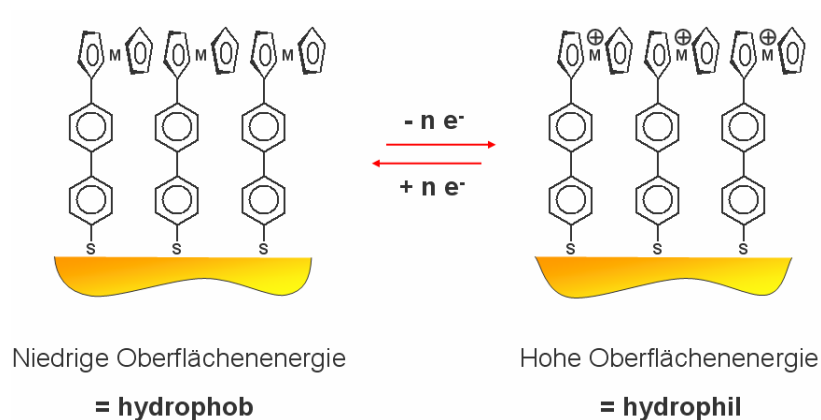


Abb. 2 Schema eines elektrochemisch schaltbaren SAMs mit Metallocen-Kopfgruppe

Mit dieser Technik ist es möglich, einen Tropfen auf einer Oberfläche lediglich durch Anlegen einer Spannung zu bewegen (Abb. 3): Die hantelförmige Goldoberfläche ist in drei Segmente unterteilt, die elektrisch nicht miteinander verbunden und mit dem schaltbaren Ferrocen-Thiol beschichtet sind. Außerhalb der Goldschicht ist die Oberfläche mit Teflon überzogen (dunkler Bereich). Wird ein Wassertropfen auf den linken runden Bereich aufgetragen, so bleibt er zunächst, solange keine Spannung angelegt ist, dort liegen. In dem Moment, wo der linke Schalter geschlossen wird, wird die Ferrocen-Funktion auf dem Mittelteil oxidiert und die Oberfläche wird dadurch hydrophil. Als Folge davon wandert der Tropfen nach rechts. Wird nun der linke Schalter geöffnet und der rechte geschlossen, wird die Ferrocen-Funktion auf dem rechten Teil oxidiert, auf dem Mittelteil (Spannungsumkehr) wieder hydrophob, der Tropfen wandert weiter nach rechts. Durch Vertauschen der Pole lässt sich die Bewegungsrichtung umkehren. Diese Technik lässt sich im weiteren Sinne also als Pumpe ohne mechanische Teile auffassen. Die Abb. 4 und 5 zeigen den entsprechenden Versuchsaufbau und einen Si-Wafer mit mehreren dieser Schaltungen.

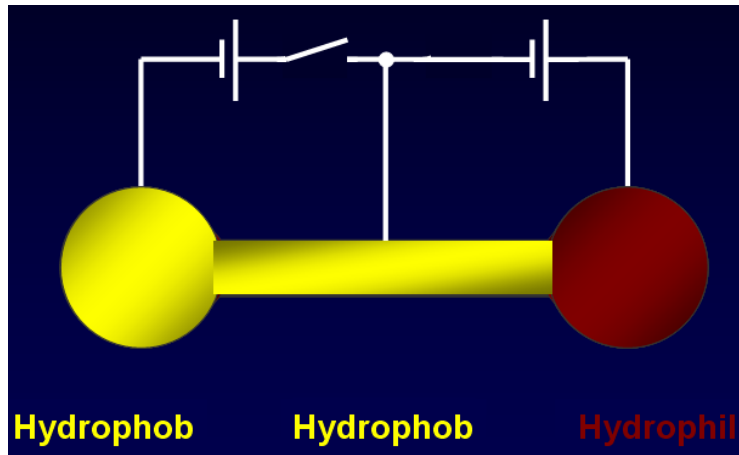


Abb. 3 Schema der Schaltung eines "elektrisch" bewegten Tropfens

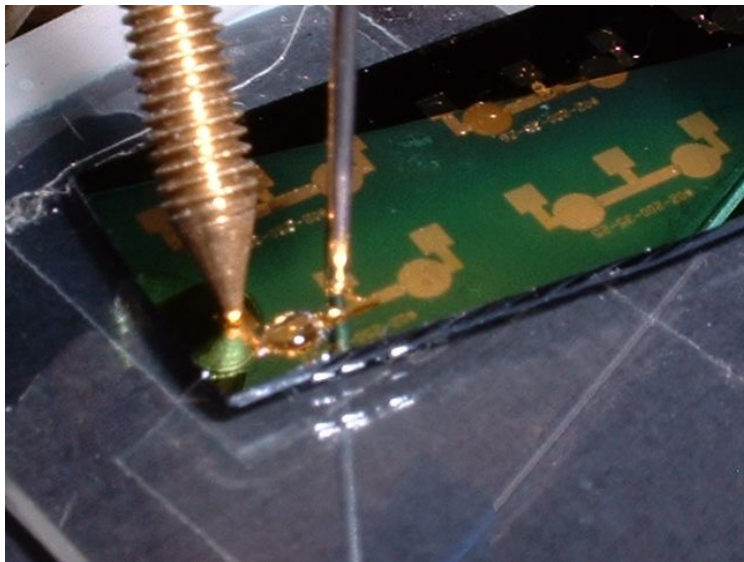


Abb. 4 Versuchsaufbau zum elektrisch bewegten Tropfen



Abb. 5 Wafer mit Schaltstrukturen

3. Verwendete Methoden

3.1 Kontaktwinkel-Messungen

Der Kontaktwinkel Θ (Abb. 6) ist ein Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit. Ist er bei Wasser deutlich kleiner als 90° , so bezeichnet man die Oberfläche als hydrophil, also wasseranziehend. Die Oberflächenenergie an der fest-flüssig-Grenzfläche wird durch die Benetzung mit Wasser herabgesetzt. Ist der Kontaktwinkel deutlich größer als 90° , z.B. auf einer Teflonoberfläche, so wird die Oberfläche als hydrophob, wasserabstoßend, bezeichnet. Eine Benetzung der Oberfläche führt hier nicht zu einem Energiegewinn.

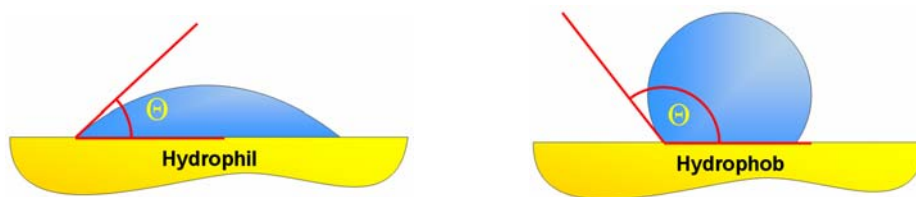


Abb. 6 Darstellung des Kontaktwinkels auf einer hydrophilen bzw. hydrophoben Oberfläche

Bei den Messungen kann es zu gewissen Inkonsistenzen bei der Aufbringung des Tropfens kommen, je nachdem, ob der Tropfen vor der Kontaktwinkelmessung vergrößert oder verkleinert wurde. Dieses Phänomen wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet. Am einfachsten sichtbar ist diese bei einem Tropfen auf einer geneigten Ebene. Der Neigungswinkel sei gerade so groß, daß sich der Tropfen nicht (mehr) bewege. Der Kontaktwinkel im unteren Teil des Tropfens (sog. "advancing contact angle", fortschreitender Kontaktwinkel) ist größer als im oberen ("receding contact angle", zurückziehender Kontaktwinkel). Um Ungenauigkeiten durch die Hysterese auszuschließen, werden beide Winkel gemessen, allerdings meist ohne die Oberfläche zu neigen, sondern durch vorsichtiges Vergrößern und Verkleinern des Tropfens mittels einer Spritze bis zur gerade eintretenden Änderung der benetzten Fläche. Zur Winkelmessung wird die Kanüle entfernt, um Verfälschungen der Tropfenform zu vermeiden.

Nach der Wenzel-Theorie (Abb. 7) hat die Struktur der Oberfläche einen entscheidenden Einfluß auf die Größe von Θ . Wenn eine glatte Oberfläche hydrophob bzw. hydrophil ist, verstärkt sich diese Eigenschaft, je rauer die Oberfläche wird.

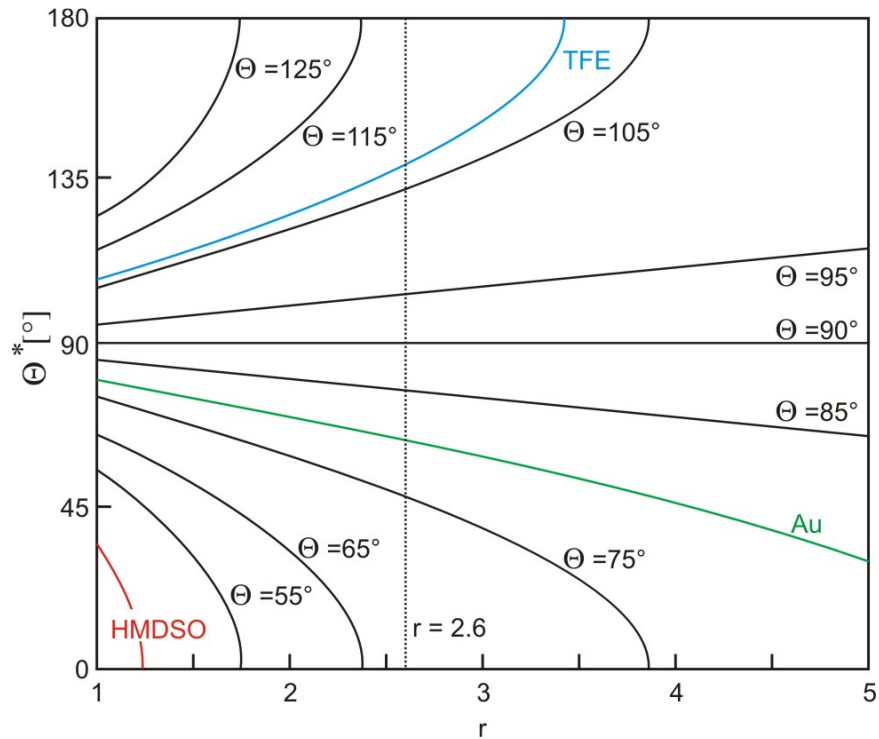


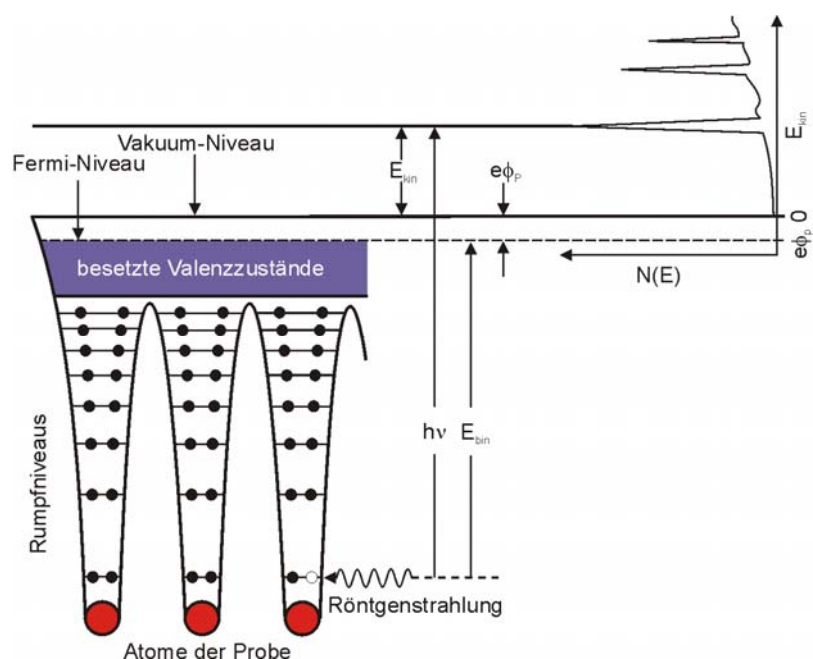
Abb. 7 Veränderung des Kontaktwinkels mit der Rauigkeit der Oberfläche gemäß der Wenzel-Theorie

3.2 Photoelektronen-Spektroskopie

Bei der Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy XPS) werden aufgrund der hohen Energie der verwendeten Strahlung (Röntgenstrahlung mit Energien von $> 1 \text{ keV}$) Elektronen aus (fast) allen Orbitalen eines Moleküls für die Spektroskopie zugänglich. Im Gegensatz zur UV/Vis-Spektroskopie werden die Elektronen dabei nicht von einem gefüllten Orbital in ein höher liegendes, leeres Orbital angehoben, sondern direkt in das Vakuum (Abb. 8). Die ihnen dort aufgrund der Energieerhaltung noch anhaftende kinetische Energie E_{kin} wird genutzt, um ihre (energetische) Herkunft zu bestimmen. Die Bindungsenergie E_{bin} läßt sich aus der kinetischen Energie über den Energieerhaltungssatz bestimmen, nach dem in diesem System gilt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bin}} - \Phi_{\text{p}}$$

mit $h\nu$ = Energie der Röntgenstrahlung und Φ_{p} = Oberflächenpotential der Probe. Die ermittelte Bindungsenergie ist spezifisch für ein bestimmtes Orbital in einem bestimmten



Element. Da das Oberflächenpotential Φ_{p} und damit die Austrittsarbeit $e\Phi_{\text{p}}$ ein schwer zu bestimmender Parameter ist, wird üblicherweise auf ein Signal bekannter Energie kalibriert. In unseren Systemen bieten sich hierfür die Signale des Goldsubstrats an, üblicherweise das $\text{Au}(4f_{7/2})$ -Signal bei 84.0 eV .

Da der Übergang der Elektronen nicht in einen bestimmten Quantenzustand erfolgt, gelten die üblichen Auswahlregeln nicht, so daß mit Röntgen-Strahlung nur einer Wellenlänge alle Elektronen mit niedrigerer Bindungsenergie (nahezu) gleichermaßen erfaßt werden können. Die Unterschiede in der Empfindlichkeit individueller Orbitale werden durch die Scofield-Faktoren σ beschrieben.¹⁵ Diese Faktoren ermöglichen eine relative, quantitative Elementaranalyse der Probenzusammensetzung für zwei Elementspezies A und B nach der Beziehung:

$$\frac{N_{\text{B}}}{N_{\text{A}}} = \frac{I_{\text{B}} \sigma_{\text{A}}}{I_{\text{A}} \sigma_{\text{B}}},$$

wobei I die Intensität der XPS-Signale und N die Menge der durch das Verfahren erfaßbaren Atome ist. Aus diesem Grunde wird diese Methode vor allem im europäischen Sprachraum auch als ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) bezeichnet.¹⁶

4. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von Ferrocen-terminierten SAMs auf Goldschichten im Innern von Glaskapillaren. Sollten sich die Eigenschaften der flachen Ferrocen-funktionalisierten Thiolbeschichtungen auch auf das Innere einer Kapillare übertragen lassen, wäre das möglicherweise ein Schritt hin zur Entwicklung von Mikropumpen ohne mechanische Bauteile, die allein durch Anlegen kleiner Spannungen Flüssigkeiten in einer Kapillare bewegen könnten.

Dazu sollten die Kapillaren über das CVD-Verfahren in einem im AK Heck bestehenden Aufbau mit Gold beschichtet werden. Als Precursor für die Goldfilme sollte Methyl(trimethylphosphan)gold eingesetzt werden, das zunächst synthetisiert werden musste. Dieses hat bereits bei Raumtemperatur einen recht hohen Dampfdruck und zersetzt sich unter Goldfreisetzung schon ab ca. 65°C.

Mit diesem sollten zunächst planare Glasoberflächen mit Gold durch CVD beschichtet werden, um daran Untersuchungen der entstandenen Schichten durchzuführen. Der entstandene Goldfilm sollte auf der Glasoberfläche haften, also wurde auf die MPS-Beschichtung zurückgegriffen.

5. Experimenteller Teil

Die Aufnahme der angegebenen NMR-Spektren erfolgte routinemäßig auf einem Varian Gemini 2000-BB- und einem Bruker AVANCE 400-Spektrometer.

5.1 Precursor

Trimethylphosphan

Die Reaktion wurde unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

36.5 g (380 mmol) Brommethan und 150 ml abs. Dibutylether wurden mit fl. Stickstoff eingefroren, sofort nach dem Auftauen in einem Tropftrichter miteinander vermischt und langsam zu 10.1 g (420 mmol) trockenen Magnesiumspänen getropft.

Während der Reaktion wurde die Temperatur zwischen 0 und 5°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung auf –5 °C gekühlt und eine Lösung von 30 ml (35 g / 0.12 mol) Triphenylphosphit in 30 ml Dibutylether so langsam unter intensivem Rühren zu der heftig gerührten Reaktionsmischung getropft, daß die Temperatur 10°C nicht überstieg.

Über eine Destillationsbrücke mit kurzer Vigreux-Kolonne und einer Aceton/fl. N₂-gekühlten Vorlage wurde das Trimethylphosphan (Sdp. 40 °C) bei einer Ölbadtemperatur von 160°C aus der Reaktionsmischung entfernt. Die Destillation wurde bei einer Kolonnenkopftemperatur von 105°C beendet.¹⁷

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃; H-entkoppelt): δ/ppm = -60.09 (s, PMe₃; Lit: -62 ppm in Benzol-d₆ / ext. H₃PO₄-Standard).¹⁸

Bromo(trimethylphosphan)gold

Alle Arbeitsschritte mit Trimethylphosphan wurden unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Es wurden 10 g (50 mmol) fein pulverisiertes Gold, 6 g (50 mmol) Kaliumbromid und 10 ml (31 g / 0.2 mmol) Brom in 100 ml Wasser gelöst. Nach vollständiger Auflösung des Goldes wurden überschüssiges Brom und das Wasser bis fast zur Trockne aus der Reaktionsmischung entfernt. Der entstandene tiefrote Feststoff wurde sofort in ca. 70 ml 95% Ethanol gelöst. In die Lösung wurde Schwefeldioxid bis zum Farbumschlag von tiefrot nach gelborange eingeleitet. Hierzu wurden 17 ml abdestillierte Trimethylphosphan-Dibutylether-Lösung gegeben, wobei der Komplex sofort als farbloser Feststoff ausfiel. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt. Der leicht graue Feststoff wurde nacheinander mit wenig entgastem Wasser, mit entgastem Ethanol und mit abs. Diethylether gewaschen und anschließend sorgfältig getrocknet. Anschließend wurde das Produkt unter leichtem

Erwärmen in abs. Chloroform gelöst, vorsichtig mit der gleichen Menge abs. Diethylether überschichtet und unter Lichtausschluß über 48 Stunden stehen gelassen, wobei das Produkt langsam auskristallisierte. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abgesaugt und getrocknet.

Es wurden 14.5 g (41.1 mmol), Bromo(trimethylphospan)gold, einem weißen, feinkristallinen Feststoff, mit einem Schmelzpunkt von 226°C erhalten (Lit. 224-227°C).¹⁹

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃, H-entk.): δ/ppm = -5.15 (s, 1 P, [P(CH₃)₃]AuBr).

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃, H-gek.): δ/ppm = -5.15 (Dezett, ²J_{P,H} = 11.2 Hz, 1 P(s.o.)).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.63 (d, ²J_{P,H} = 11.2 Hz, 9 H, [P(CH₃)₃]AuBr).

Methyl(trimethylphospan)gold

Die Reaktion erfolgte unter Schlenk-Bedingungen.

In 50 ml abs. Diethylether wurden 3.1 g (8.7 mmol) PMe₃AuBr gelöst und auf -10°C gekühlt. Hierzu wurden 6.6 ml Methyllithium-Lösung (5% in Diethylether, entsprechend 11 mmol MeLi) so langsam zugetropft, daß die Temperatur 5°C nicht überstieg. Nach 30 Min wurde die Kühlung entfernt und die Lösung weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 15 ml Wasser abgebrochen. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Sublimation bei vermindertem Druck und max. 40-50°C in eine auf -20°C gekühlte Rohrsublime gereinigt, wobei sich ein Teil des Rohproduktes autokatalytisch zersetzte.

Es wurden 1.55 g (5.4 mmol, entsprechend 62%) eines weißen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400MHz, Benzol-d₆) δ [ppm, korrigiert] = 1.38 (d, 3H, AuCH₃), 0.69 (d, 9H, (CH₃)₃P); ²J_{P,H} = 8.6 Hz.

³¹P-NMR (400MHz, Benzol-d₆) δ [ppm] = 12.36 (m¹⁰); ²J_{P,H} = 8.6 Hz.

5.2 Palladium-Nanopartikel

In 20 ml abs. Tetrahydrofuran wurden 400 mg (1.8 mmol) Palladium(II)acetat und 273 mg (0.50 mmol) Tetraoctylammoniumbromid gelöst und unter starkem Rühren 2.5 ml abs. Ethanol langsam zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht unter Rückfluß weiter gerührt. Es wurde eine graubraune, undurchsichtige Flüssigkeit erhalten.²⁰

Die Palladium-Nanopartikel hatten einen Durchmesser von durchschnittlich ca. 6 nm und waren auch noch nach mehreren Monaten stabil in Lösung.

Die zur Charakterisierung angefertigten TEM-Aufnahmen der Pd-Nanopartikel erfolgten mit einem Philips-Transmissionselektronenmikroskop im AK Weller (Abb. 9 und 10).

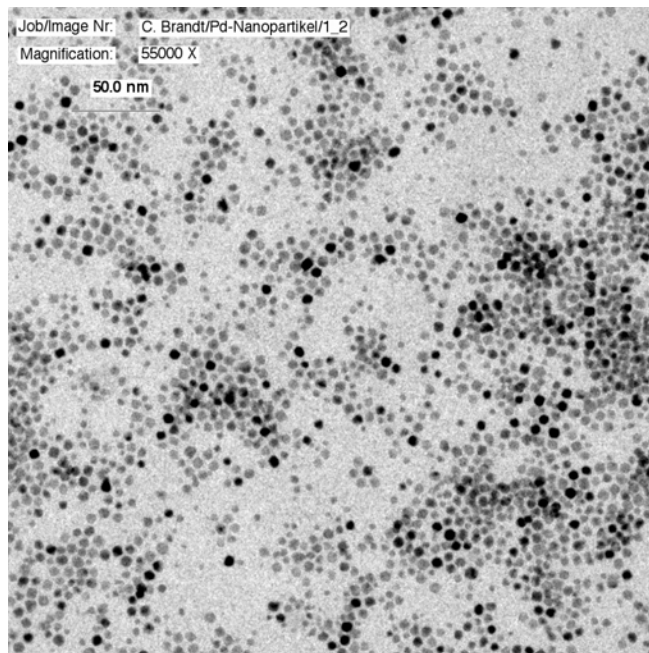


Abb. 9 Pd-Nanopartikel, (TEM)

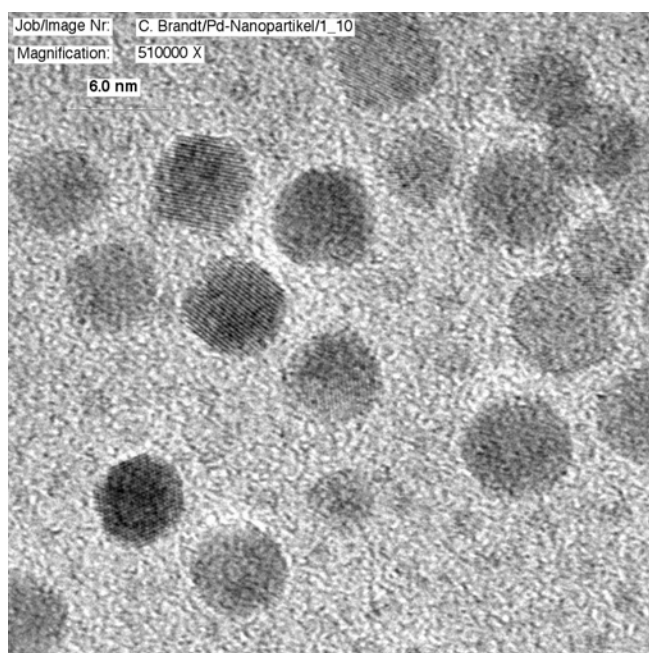


Abb. 10 Pd-Nanopartikel, (TEM)

Entsorgung der Edelmetall-haltigen Lösungen

Alle Reaktionslösungen, die evtl. Edelmetallreste enthielten, wurden vereinigt, eingeeengt und zur späteren Aufarbeitung gesammelt.

5.3 CVD

AV 1: Beschichtung der Substrate mit MPS

Die Glasoberflächen wurden gründlich mit Tensid-Lösung vorgereinigt und zur Entfernung aller organischen Verunreinigungen für 10 min in eine Mischung aus einem Teil 30%iger Wasserstoffperoxidlösung und 2-3 Teilen konz. Schwefelsäure getaucht, gründlich mit dest. Wasser gespült und mit kräftigem Stickstoffstrom getrocknet.

Anschließend wurden sie 2x für 15 min in eine je 2.5%ige Lösung von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und Wasser in 2-Propanol getaucht und mit kräftigem Stickstoffstrom getrocknet.²¹

AV 2: Beschichtung mit Palladium-Nanopartikeln

Die MPS-beschichteten Glasoberflächen wurden für 10 min in die Lösung der Pd-Nanopartikel getaucht, anschließend gut mit THF im Ultraschallbad gespült und mit kräftigem Stickstoffstrom getrocknet.

AV 3: CVD auf flachen Substraten

Die Apparatur, die für diese Experimente verwendet wurde, bestand aus einer 1.5 cm dicken, durch einen Magnetrührer beheiz- und thermostatisierbaren Aluminiumplatte, auf die eine evakuierbare Glasglocke aufgesetzt wurde. Als Dichtungsmasse diente ein Silikon-Polymer. Die Metalloberfläche wurde mit einer dünnen Schicht Triboflon[®] überzogen, um Vergolden und damit Ansatzpunkte für die autokatalytische Zersetzung des Precursors zu vermeiden. Die Substrate werden auf die Triboflon-geschützte Oberfläche der Aluminiumplatte gelegt, der Precursor in ein kurzes Präparateglas eingefüllt, zur thermischen Isolation auf einem Gummistopfen befestigt und die Kammer durch eine Ölpumpe evakuiert. Hiernach wurde die Heizung eingeschaltet. Die der Vakuumpumpe vorgeschaltete (zusätzliche) Kühlfalle diente dem Auffangen von Zersetzungsprodukten und Precursor-Resten (Abb. 12Abb. 11 und 12).



Abb. 11 CVD-Apparatur für flache Substrate

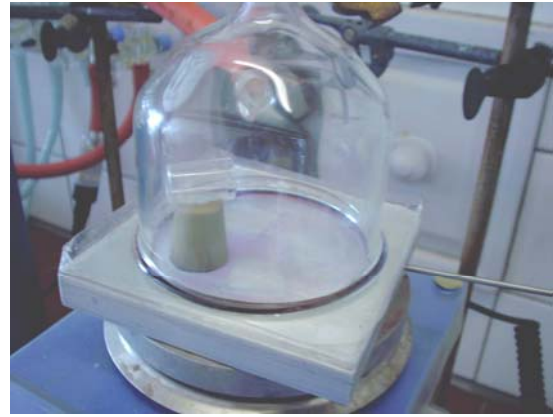


Abb. 12 CVD-Kammer

Folgende auswert- und reproduzierbare CVD-Versuche mit Objektträgern wurden durchgeführt, jeweils bei einem Druck von 3-5 Pa:

Tabelle 1 CVD auf ebenen Substraten

Bez.	MPS	Pd-Nanopartikel	T [°C]	Zeit [min]	Beschreibung	Bild
A1	+	-	70	20	keine Abscheidung von Gold, auch nicht auf zugefügtem poliertem Ag-Blech	
B1	+	10' tauchen, THF-spülen	80	20	Goldabscheidung, abwischbar	G1
B2	MCP	10' tauchen, THF-spülen	80	20	Goldabscheidung, mit Tesafilm von gestempelten Strukturen nicht entfernenbar*	G2
B3	MCP	10' tauchen, THF-spülen	80	20	wie B2	
B3a	MCP	10' tauchen, THF-spülen	80	20	PVDF-Oberfläche mit MPS-Stempel: geringe, nicht haftende Goldabscheidung	
B4	MCP	10' 1:5 verd. Lsg in THF, spülen	80	20	kaum Goldabscheidung	G3
B5	MCP	gem. AV 2	90	30	Pd-Überschuß erstmalig mit Ultraschallbad entfernt, Au scheidet sich nur auf gestempelter Fläche ab	
B5a	MCP	gem. AV 2	90	30	PVDF-Oberfläche, 1 min mit O ₂ -Plasma behandelt: geringe, nicht haftende Goldabscheidung	
C1	+	10' 1:5 verd. Lsg in THF, spülen	90	90	nach 3' keine Veränderung, am Ende leichte, unterbrochene Goldfärbung	G4a
C2	+	5' gem. AV 2	90	90	nach 3' Blaufärbung, später erkennbarer Goldfilm	G4b
C3	+	gem. AV 2	90	90	nach 3' deutlicher Goldfilm sichtbar	G4c
D1	St.	gem. AV 2	90	30	Überzug mit schlecht haftendem Goldfilm, etwas schwächer auch außerhalb der gestempelten Fläche	

D2	MCP	gem. AV 2	90	30	wie D1, Leiterbahnen haften ebenfalls schlechter als bei B2	G5
H1	+	gem. AV 2	90	30	abreißbarer Goldfilm, rotbraun	G6;G7
H4	+	gem. AV 2	80	30	stabiler, nicht abreißbarer Goldfilm, goldfarben	G8,G9
I1	+	gem. AV 2	70	30	stabiler, nicht abreißbarer Goldfilm, goldfarben	
I2	+	gem. AV 2	60	30	stabiler, nicht abreißbarer Goldfilm, goldfarben	
I3	+	gem. AV 2	50	30	stabiler, nicht abreißbarer Goldfilm, goldfarben	
I4	+	gem. AV 2	100	30	abreißbarer Goldfilm, rotbraun	
I5	+	gem. AV 2	110	30	abreißbarer Goldfilm, rotbraun, dunkler als I4	
I6	+	gem. AV 2	120	30	abreißbarer Goldfilm, rotbraun, dunkler als I5	
I7	+	gem. AV 2	◇	30+30	zuerst 30' bei 60°C, anschl. 30' bei 120°C gesamter Goldfilm abreißbar	

MCP: Micro Contact Printing, MPS gestempelt wie unter 2. beschrieben

St: Abdruck eines glatten, MPS-beschichteten Polymerstempels

* Zur Überprüfung der Haftung des Goldfilms auf dem Substrat wurde ein Tesafilm-Streifen auf den Goldfilm geklebt und wieder abgezogen. Wenn der Goldfilm auf der Glasoberfläche verblieb, war von einer guten Haftvermittlung durch das MPS auszugehen.

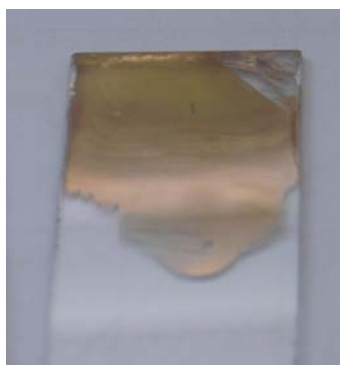


Bild G 2

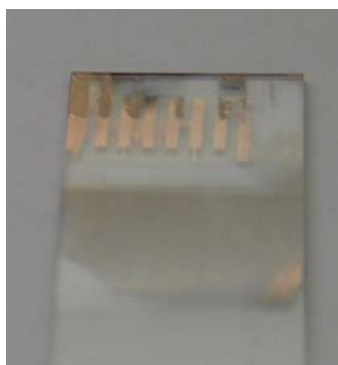


Bild G 1

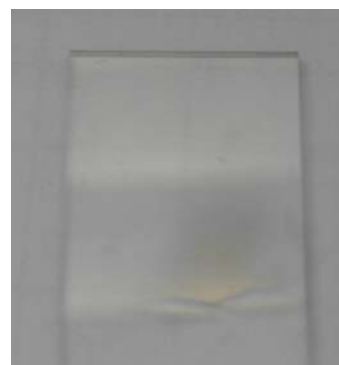


Bild G 3

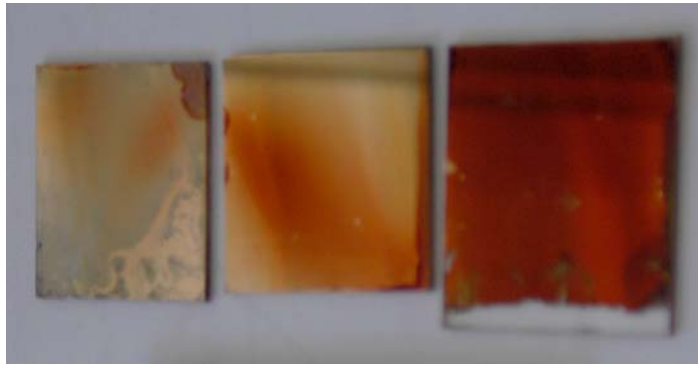


Bild G 4 a

b

c



Bild G 5

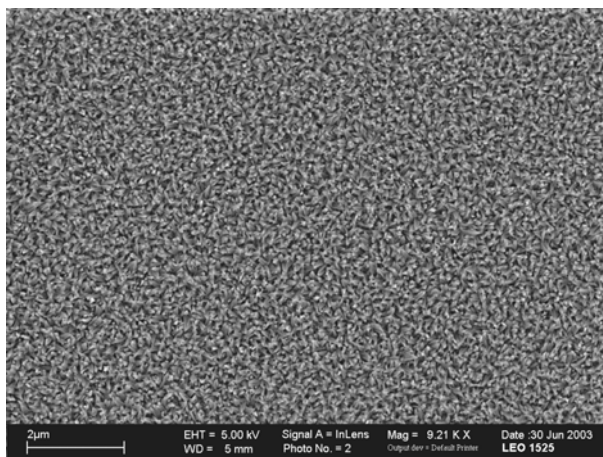


Bild G 7 (REM)

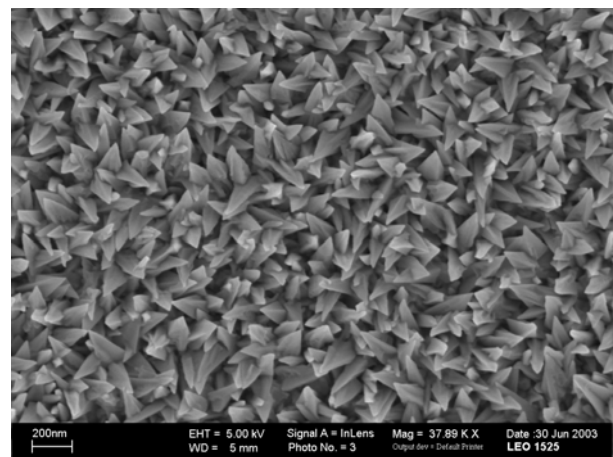


Bild G 6 (REM)

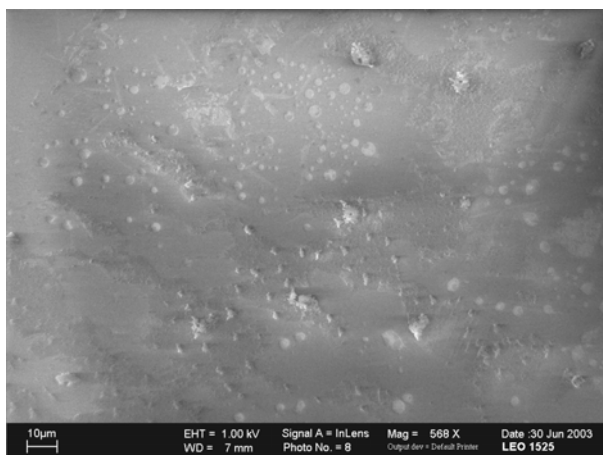


Bild G 9 (REM)

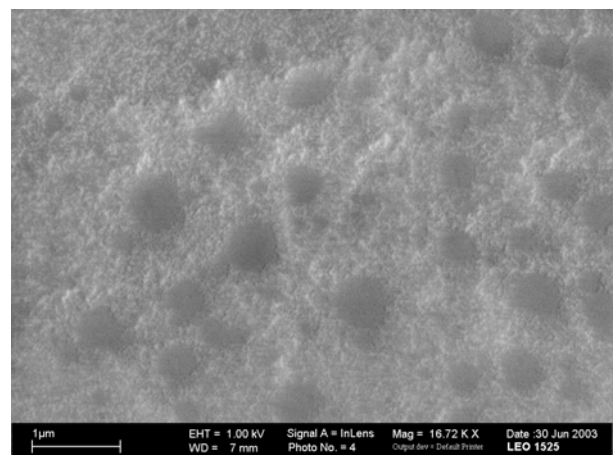


Bild G 8 (REM)

Die REM-Aufnahmen der Goldoberflächen erfolgten auf einem LEO 1525 Rasterelektronen-Mikroskop, Institut für Zoologie. Die Proben besaßen genügend Eigenleitfähigkeit, daß bei der Präparation auf ein Sputtern mit Gold verzichtet werden konnte, zeigten jedoch z. T. lokale Aufladungserscheinungen.

AV 4: CVD in Kapillaren

Die Kapillarbeschichtung wurde in der CVD-Anlage des AK Heck durchgeführt.

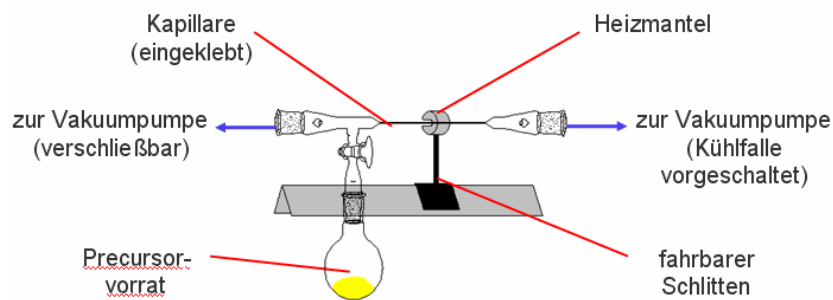


Abb. 13 Schema der Kapillar-CVD-Anlage

geschlossen. Auf der rechten Seite wurde kontinuierlich weiter abgesaugt, wodurch der Precursordampf und die Zersetzungsprodukte ständig durch die Kapillare gefördert wurden. Durch den auf einem fahrbaren Schlitten angebrachten Heizmantel konnten einzelne Abschnitte der Kapillare getempert bzw. Temperatur- und Heizzeitgradienten realisiert werden. Bedingt durch den Zersetzungsmechanismus würde eine einheitliche Aufheizung der gesamten Kapillare dazu führen, daß sich gleich am Eingang Gold niederschlägt und quasi abgefangen wird und früher oder später die Kapillare verstopft. Die Kapillaren wurden mit Epoxid-Kleber in die Anschlußrohre gasdicht eingeklebt. Nach dem Aushärten (ca. 120 min) konnte mit dem Evakuieren, Beheizen und Einbringen des Precursors begonnen werden. Auch hier diente die der Vakuumpumpe vorgeschaltete (zusätzliche) Kühlfalle dem Auffangen von Zersetzungsprodukten und Precursor-Resten.

Nach CVD und vorsichtigem Belüften der Anlage wurden die Kapillaren von den Anschlußstücken abgebrochen und weitgehend unter Inertgas aufbewahrt.

Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 13 gezeigt. Der Vakuumananschluß auf der linken Seite diente lediglich dem schnelleren Evakuieren der Anlage. Er wurde bei Erreichen des Arbeitsdrucks

Es wurden folgende Experimente mit Glaskapillaren mit 0.3 mm Innendurchmesser und einer Länge von 150 mm durchgeführt:

Tabelle 2 Kapillar-CVD

Nr.	Beschichtung	T [°C]	t [h]	Beschreibung	Bild
1	- (gereinigt n. AV 1)	70	0.5	keine Veränderung	K1
		70-250	6.0	kontinuierliche Temperatursteigerung, keine Veränderung	
		250	0.5	zwei rote Zonen (Au-Nanopartikel) sichtbar	
2	MPS + Pd-Nanopartikel	70	3.5	Blaufärbung	K2
3	MPS + Pd-Nanopartikel	80	3.5	Blaufärbung	
4	MPS + Pd-Nanopartikel	95	3.5	Blaufärbung	
5	MPS + Pd-Nanopartikel	95	6.0	zunächst ebenfalls Blau-, später Goldfärbung	
6	MPS + Pd-Nanopartikel	110	3.5	Blaufärbung	
7	MPS + Pd-Nanopartikel	125	3.5	Blaufärbung	K3

Zur Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop wurden die Kapillaren an den betreffenden Stellen durch vorsichtiges Drehen zerbrochen, um möglichst schräge Bruchkanten zu erhalten, von denen die Aufnahmen angefertigt werden konnten.

Die unbeschichtete Kapillare wies im Innern an den roten Stellen fein verteilte Gold-Partikel auf, allerdings von eher amorphem Aussehen, während die blauen Zonen der MPS+Pd-beschichteten Kapillaren wiederum Partikel aufwiesen, die denen der rauhen Goldoberfläche auf den Objektträgern ähnelten.

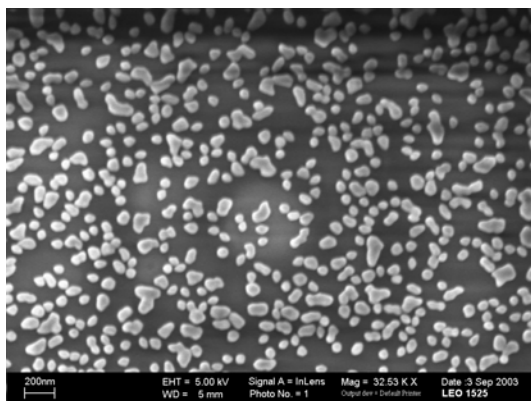


Bild K 1

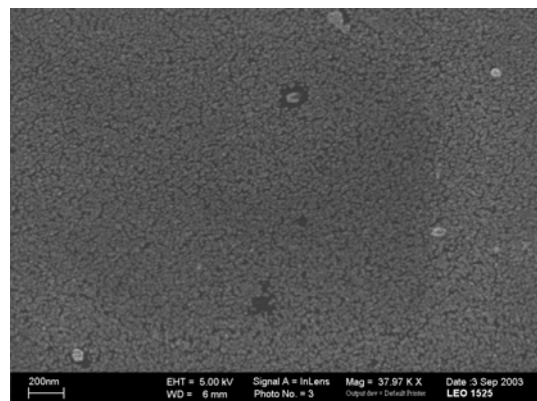


Bild K 2

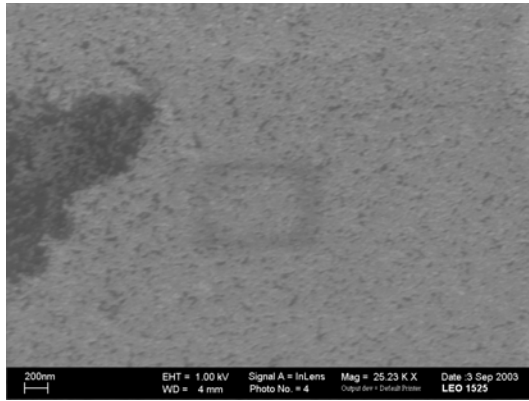


Bild K 3

In Bild K 3 ist gut der Effekt der lokalen Aufladung zu erkennen. Im Zentrum ist ein Rechteck zu sehen, welches vom Versuch einer höheren Vergrößerung stammt. Das hierzu gehörende Bild konnte aufgrund der thermischen Probenbewegung nicht aufgenommen werden

5.4 Leitfähigkeit des Goldfilms

Die Kapillare 5 wies den deutlichsten Goldfilm auf. Ein Stück dieser Kapillare wurde einer Leitfähigkeitsmessung unterzogen, indem an den Enden ein feiner Golddraht so eingeführt wurde, daß er die Goldoberfläche berührte und der Widerstand zwischen beiden Drähten gemessen. Auf eine Länge von 3 cm betrug der Widerstand $150 \, \Omega$. Daraus ließ sich mit dem spezifischen Widerstand von Gold ($2.2 \cdot 10^{-8} \, \Omega \text{m}$) zunächst der Leiterquerschnitt nach $A = \frac{\rho \cdot l}{R}$

mit spezifischem Widerstand ρ , Länge des Leiters l und gemessenem Widerstand R zu $4.4 \cdot 10^{-12} \, \text{m}^2$ berechnen. Damit lässt sich über den Durchmesser der Kapillare von 0.3 mm die Zylinderfläche berechnen, woraus bei Annahme eines gleichmäßigen, geschlossenen Films eine mittlere Schichtdicke von 4.7 nm resultiert.

Die Kapillaren 2 und 3 wiesen keine messbare Leitfähigkeit auf.

5.5 Kontaktwinkelmessungen an planaren Schichten

Eine raue Probe und eine Referenzprobe (thermisch bedampfter Si-Wafer, sehr glatte Oberfläche) wurde eine Minute mit Wasserstoffplasma behandelt, um eine reine Goldoberfläche zu erzeugen und organische Verunreinigungen zu entfernen.

Ein Tropfen verdünnte wässrige Phosphat-Pufferlösung wurde auf die waagrecht angebrachte, zu untersuchende Goldoberfläche gebracht und mit einer CCD-Kamera photographiert. Die Bestimmung des fortschreitenden und zurückziehenden Kontaktwinkels Θ erfolgte computergestützt durch Auswertung der Digitalaufnahmen mit Anpassung der Tropfenform an Laplace-Gleichungen.

Nach erneuter Plasma-Reinigung wurden die Proben durch Eintauchen in eine isopropanolische Lösung mit verschiedenen Thiolen beschichtet, welche durch Anordnung als Monoschicht auf dem Gold mit nach außen stehender, evtl. funktionalisierter Alkylkette unterschiedliche Oberflächeneigenschaften hervorrufen, und erneut vermessen.

Bei der Kontaktwinkelbestimmung ergaben sich folgende Werte:

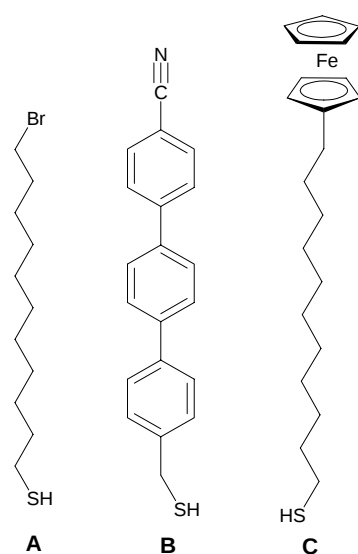


Abb. 14 Verwendete Thiole

Tabelle 3 SAMs auf Goldoberflächen

Oberflächenbehandlung	Probe	Θ_{adv} [°]	Θ_{rec} [°]
1' H-Plasma-Reinigung	rauh	118.4	24.1
30' $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-SH}$	rauh	>160, n. best.	n.best.
1' H-Plasma-Reinigung	rauh	80.1	11.10
	glatt	34.5	6.5
1h Thiol A	rauh	115.8	55.8
	glatt	83.2	82.9
1' H-Plasma-Reinigung	rauh	94.6	0
	glatt	41.4	0
Thiol B	rauh	55.0	0
	glatt	57.3	52.3
1' H-Plasma-Reinigung	rauh	0	0
	glatt	42.5	0
Thiol C , schaltbar	rauh	116.9	0
	+200 mV rauh	102.8	0
	-200 mV rauh	keine	Änderung
	+300 mV rauh	94.7	0
	+500 mV rauh	19.5	0
2.Versuch Thiol C	rauh	119.1	0

Das Thiol **C** besitzt eine schaltbare Ferrocen-Funktion, wie unter 2. beschrieben. Bei der hier vorliegenden rauhen Oberfläche konnte zwar die Verringerung des Kontaktwinkels bei der elektrochemischen Oxidation der Ferrocen-Gruppe verfolgt werden, jedoch war dieser Vorgang irreversibel. Bei Spannungen über 300 mV wurde das Thiol zerstört.

Die Werte wurden chronologisch notiert, um evtl. gravierende Veränderungen der Oberfläche durch die Reinigungs- und Beschichtungsoperationen zu verfolgen.

5.6 Photoelektronen-Spektroskopie

Die XPS-Messungen wurden auf einem VG Instruments Escalab 5-Spektrometer ausgeführt und zur Auswertung auf $C(1s) = 284\text{eV}$ referenziert.

Es wurden mit Pd-Nanopartikeln auf MPS beschichtete Objektträger vor und nach Gold-CVD vermessen. Beim ersten war an der Oberfläche eindeutig Palladium nachweisbar. In der Überlagerung mit der Gold-beschichteten Probe ist die Veränderung sichtbar, die Pd-Signale sind verschwunden, dafür sind die für Gold charakteristischen Energien deutlich zu erkennen.²²

Weiterhin läßt sich dem Gold-Spektrum entnehmen, daß in der Oberfläche kein Phosphor enthalten ist, die abgeschiedene Goldoberfläche also sehr rein zu sein scheint.

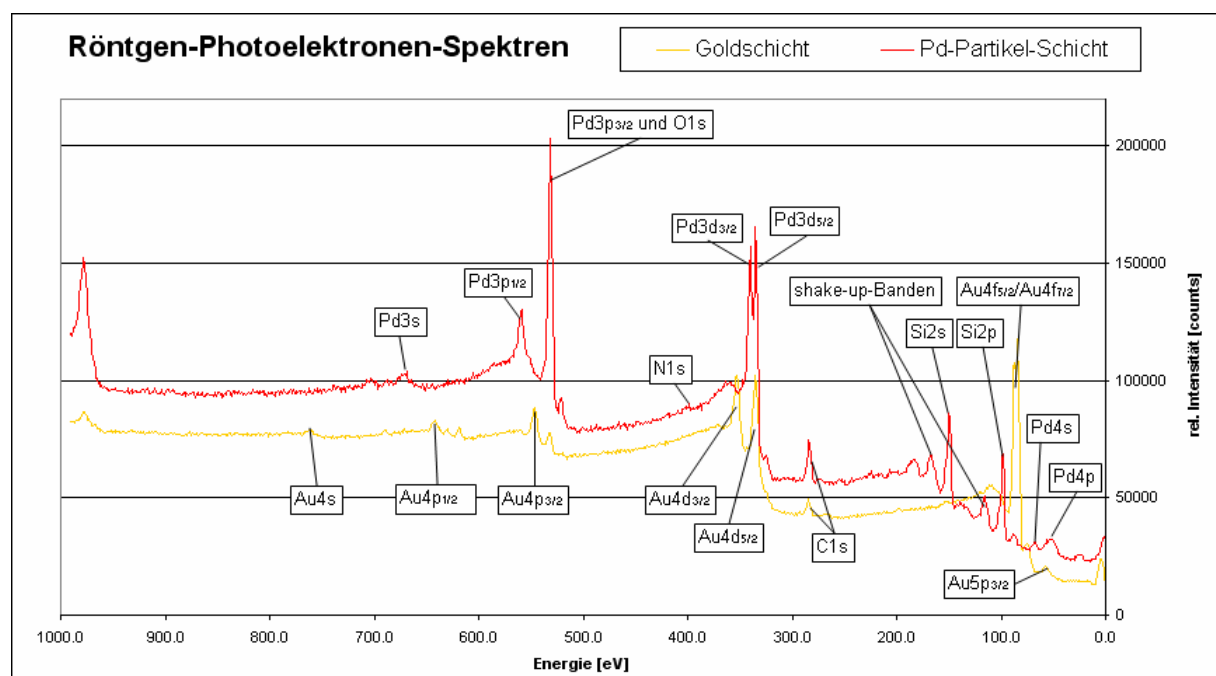


Diagramm 1 Überlagerung der Photoelektronenspektren vor und nach Gold-CVD auf den Pd-Partikeln

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Goldabscheidung auf Objektträgern

Die zunächst verfolgte Absicht, den Precursor von außen zuzuleiten, wurde verworfen, da es in der Zuleitung zu Ablagerungen und damit größeren Verlusten des sich autokatalytisch zersetzenden Precursors kam. Des weiteren ist der Dampfdruck des Precursors bei Raumtemperatur zu niedrig für eine zügige Beschichtung.

Die großflächige Abdeckung des Aluminiums mit einer Silikon-Schicht zum Schutz der Metallplatte hatte den Nachteil, daß sich das Gold als Nanopartikel auf und in dem Kunststoff abschied. Offensichtlich diente die als Katalysator zum Aushärten des Polymers verwendete Platin-Verbindung als Nukleationskeim für die Goldabscheidung. Diese Affinität von Edelmetallen zueinander führte zu einer



intensiven Dunkelrotfärbung des Polymers und im weiteren Verlauf zu einer Goldbeschichtung (Abb. 15).

An sich wäre anzunehmen, daß eine exponierte Thiofunktion, insbesondere in Form eines SAMs eine ausreichende Affinität zu Gold aus der Dampfphase hätte, jedoch schied sich bei den zuerst durchgeführten CVD-Versuchen auf MPS-Oberflächen ohne Pd-Nanopartikel das Gold überall in der Apparatur, auch auf dem Triboflon ab, jedoch nicht auf dem exponierten MPS-SAM. Aus diesem Grunde wurde die Oberfläche mit Palladium-Nanopartikeln modifiziert, die, wie sich zeigte, gut an die Thiolgruppen anbinden. Diese Nanopartikel erwiesen sich als effiziente Katalysatoren für die Goldabscheidung. Sie ließen sich auch selektiv auf die per microcontact printing mit MPS bestempelten Flächen auftragen. Dort konnten mittels CVD die Strukturen mit Gold beschichtet werden.

Des weiteren wurde versucht, Gold-Nanopartikel als Katalysatoren für die CVD zu verwenden, die dargestellten citrat-stabilisierten Partikel erwiesen sich jedoch als ungeeignet, da sie gegenüber dem MPS nicht stabil waren. Es kam zur Aggregation der Partikel, die schließlich als Goldfitter ausfielen und nicht auf dem MPS hafteten. Den Pd-Partikeln vergleichbar stabilisierte Gold-Nanopartikel sind in der Literatur nicht erwähnt.

6.2 Morphologie der Goldschicht

Wie in den REM-Aufnahmen der Proben H1 (Bild G 7, G 7) und H4 (Bild G 9, G 9) zu erkennen ist, zeigt das Aussehen des gebildeten Goldfilms eine Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur. Oberhalb von etwa 90°C bildet sich kein glatter, geschlossener Film, sondern eine relativ gleichmäßige Schicht pfeilspitzenförmiger Kristallite, die makroskopisch eine extrem raue Oberfläche darstellen. Dies erklärt auch die schlechte Haftung des Goldfilms auf dem Untergrund: Es besteht nur eine sehr kleine Kontaktfläche, an der die Kristallite an das Thiol binden können. Das halb feste, klebrige Polymer des Tesafilms kann diese regelrecht umfließen und festhalten, so daß die gesamte Goldschicht abgezogen werden kann. Es bedarf noch weiterer Untersuchungen, ob pro Pd-Nanopartikel exakt ein Kristallit wächst. Bei geringerer Temperatur (unterhalb von ca. 80°C) und damit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit kommt es zu einer gleichmäßigeren Goldablagerung, es bildet sich eine geschlossene Schicht. Möglicherweise ist die Art der Goldablagerung hier anders: Zuerst wachsen die Pd-Partikel durch die Goldabscheidung, später verschmelzen die Partikel untereinander ohne die Art von Kristallisation, wie sie bei höheren Temperaturen auftritt. Diese Art des Aufwachsens der Oberflächenbeschichtung wird als Blumenkohlwachstum bezeichnet.

6.3 Monoschichten auf dem abgeschiedenen Gold

Die Versuche mit der "schaltbaren" Oberfläche führten zu der Erkenntnis, daß die Kontaktwinkeländerung des Wassertropfens auf der Oberfläche irreversibel war. Der Tropfen Elektrolyt-Lösung berührt zunächst die beschichteten Kristallite nur auf einer sehr kleinen Fläche, er liegt quasi wie auf einem Nagelbett (Abb. 16a). Bei der elektrochemischen Oxidation zum Ferrocenium-Ion wird der Teil der Oberfläche, die von der Lösung berührt wird, hydrophiler, denn nur dort findet die elektrochemische Oxidation statt. Dadurch kommt es zu einer fortgesetzten Vergrößerung der benetzten Oberfläche, bis schließlich der gesamte Kristallit von Flüssigkeit umschlossen und auch die Trägeroberfläche bedeckt ist (Abb. 16b-d).

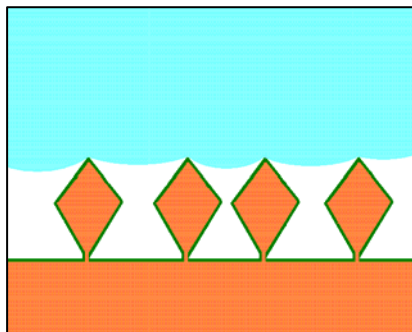


Abb. 16a

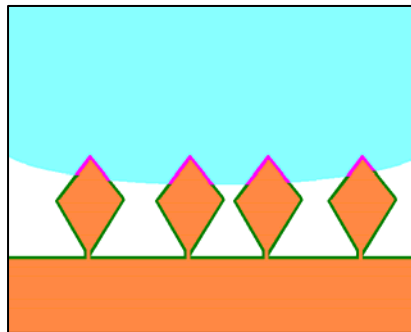


Abb. 16b

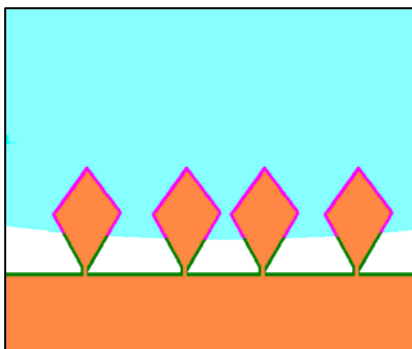


Abb. 16c

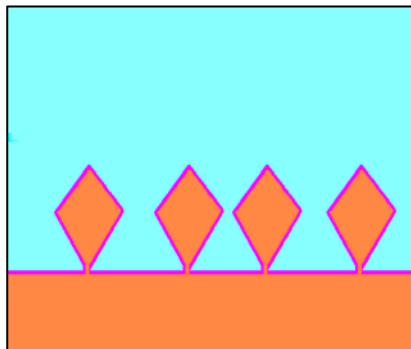


Abb. 16d

Kristallit von Flüssigkeit umschlossen und auch die Trägeroberfläche bedeckt ist (Abb. 16b-d).

- Gold
- Elektrolyt-Lsg
- Ferrocen-Thiol
- Ferrocenium-Thiol

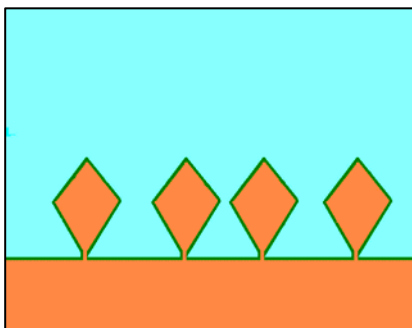


Abb. 16e

Wenn jetzt das die Ferrocenium-Gruppe wieder reduziert wird, wird zwar die Oberfläche prinzipiell wieder hydrophob, jedoch reicht die Energie nicht aus, die Elektrolyt-Lösung wieder aus den Zwischenräumen zurückzudrängen (Abb. 16e).

Offensichtlich wird die Wenzel-Theorie durch diese Untersuchungen bestätigt, praktisch gibt es jedoch für die schaltbare Oberfläche eine Rauigkeits-Grenze, ab der die Veränderungen nicht mehr reversibel und damit nutzbar wären.

6.4 Goldabscheidung in der Glaskapillare

Die nicht-geschlossenen Goldfilme sowohl der Kapillaren als auch der Objektträger konnten zum Teil nur am Bildschirm des REM beobachtet, jedoch die Aufnahmen nicht gespeichert werden. Es kam zu lokalen Aufladungserscheinungen und zu thermischer Ausdehnung, so daß sich die Proben ständig aus dem Fokus bewegten und nicht aufgenommen werden konnten.

Ohne die Palladium-Nanopartikel kam es erst bei Temperaturen zur Goldabscheidung in der Kapillare, die bei den planaren Substraten gar nicht betrachtet wurden. Mit den Nanopartikeln in der Kapillare erfolgte die Goldabscheidung erst bei deutlich höheren Temperaturen als bei den Objektträgern. Auch sind die entstehenden Schichten nach den betrachteten Versuchszeiten nicht geschlossen, wie mit den REM-Aufnahmen und der Leitfähigkeitsmessung bestätigt wurde.

Wie aus den erhaltenen Bildern der Kapillaren ersichtlich, scheint es in deren Innern außer Druck und Temperatur mehr Einflußparameter als bei den glatten Oberflächen zu geben. Strömungsart und vor allem -geschwindigkeit des Precursordampfes könnten eine große Rolle bezüglich des Material- und Energieaustausches spielen. Es wäre z. B. denkbar, daß der Precursor zwar in der Anlage thermisch zersetzt wird, das Gold sich jedoch erst außerhalb der Kapillare niederschlägt. In dieser Arbeit wurde davon ausgegangen, daß z.B. die Temperatur im Inneren der Kapillare bei genügend langer Verweilzeit des Schlittens an einem Teilstück gleich der Heiztemperatur ist, zumindest nur unwesentlich geringer. Da bei dem im Innern der Anlage herrschenden Druck nur eine geringe Wärmeabfuhr durch den Gasstrom zu erwarten ist, muß es andere Gründe geben, die dazu führen, daß bei einer gegenüber den glatten Glasoberflächen um 40°C höheren Temperatur immer noch eine nicht-kristalline Goldaufwachsung zu beobachten ist.

7. Ausblick

7.1 Planare Oberflächen

Die Abscheidung von Goldfilmen verschiedener Rauigkeit wurde reproduzierbar durchgeführt, ist jedoch in Bezug auf Gleichmäßigkeit und Ausdehnung sicherlich optimierbar. Zum Einfluß der Nanopartikel sowie zu den Aufwuchsprozessen und den Gründen für die Ausprägung verschiedener Oberflächen sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig. Für die schaltbaren Oberflächen wäre es sinnvoll, eine nicht so extrem rauhe Oberfläche zu erzeugen, damit der Einsinkprozeß nicht zu einer irreversiblen Benetzung führt wie in dieser Arbeit.

Für künftige REM-Aufnahmen wäre zu ergründen, inwieweit ein Besputtern der Oberfläche mit Gold diese verändert. Wahrscheinlich ließen sich hierdurch wesentlich bessere Aufnahmen erzeugen.

7.2 Kapillar-CVD

Die Kapillarbeschichtung müßte bezüglich des Zeitaufwandes deutlich optimiert werden, um mehr Experimente in der gleichen Zeit durchzuführen.

Eine Temperaturmessung innerhalb der Kapillare und eine Kenntnis der Strömungs- und Verweilzeitverhältnisse im Inneren wird vermutlich zu einer besseren Übertragbarkeit der Abscheidung von Gold auf flachen Substraten zu Kapillarsystemen führen.

Es bleibt auch zu untersuchen, inwieweit die deutlich höheren Abscheidungstemperaturen den MPS-SAM verändern oder gar zerstören.

Das nächste Ziel sollte hier sein, den Goldfilm im Inneren der Kapillare so aufzubauen, daß die Leitfähigkeit besser wird, damit weitere Untersuchungen an den schaltbaren Thiolbeschichtungen erfolgen können.

8. Sicherheitsdaten²³

Substanz	Gefahren-symbol	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Brom	T, C	26-35	7/9-26	Unter Rühren mit NaOH-Lösung versetzen, das Hypobromit mit Natriumthiosulfat-Lösung umsetzen, stark verdünnt in Ausguß
Brommethan	T, N	23-36/37/38-50/53-59	(1/2-)15-27-36/37/39-38-45-59-61	Behälter für halogenhaltige org. Lösungsmittel
Chloroform	Xn	20/22-38-40-48	36/37	Behälter für halogenhaltige org. Lösungsmittel
Dibutylether	Xi	10-36/37/38		Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37	Behälter für halogenhaltige org. Lösungsmittel
Diethylether	F+	12-19	9-16-29-33	Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
Gold (plv.)	-	-	-	sammeln zur Aufarbeitung
Isopropanol	F	11	7-16	Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
Kaliumbromid	-	-	-	mit viel Wasser in Ausguß
Magnesium (Späne)	F	15-17	7/8-43	mit verd. Säure lösen, Behälter für anorg. Säureabfälle
3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan (MPS)	Xn, N	22-43-51/53	24-37-61	Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
Methylolithium	F+, C	12-14/15-17-22-34-67	6.1-16-26-33-36/37/39-45	Reste vorsichtig mit Isopropanol zerstören, anschließend Lösung in Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
Natriumsulfat	-	-	-	Behälter für Filter- und Aufsaugmassen
Palladium(II)acetat	Xi	41	22-26-39	sammeln zur Aufarbeitung
Schwefeldioxid	T	23-36/37	7/9-44	in NaOH-Lösung einleiten, neutralisiert in Ausguß
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33	Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
Trimethylphosphan	k.A	k.A	k.A	Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
Triphenylphosphit	Xi, N	36/38-50/53	28.1-60-61	Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel
funkt. Thiole	mind Xi	36/37/38	26-28.1	Behälter für halogenfreie org. Lösungsmittel

9. Literatur

- ¹ P.F. Nealey, A.J. Black, J.L. Wilbur, G.M. Whitesides, *Molecular Electronics*, Blackwell Science, Oxford, **1997**, 343-367.
- ² D. Qin, Y. Xia, J.A. Rogers, R.J. Jackman, X.-M. Zhao, G.M. Whitesides, *Microsystem Technology in Chemistry and Life Science (Topics in Current Chemistry, Vol. 194)*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**, 1-20.
- ³ A. Kumar, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, 10, 1498-1511.
- ⁴ Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, G.M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2332-2337.
- ⁵ Y. Xia, G.M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 153-184.
- ⁶ Y. Xia, D. Qin, G.M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 1015-1917.
- ⁷ R.J. Jackman, J.L. Wilbur, G.M. Whitesides, *Science* **1995**, 269, 664-666.
- ⁸ C.E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition (Thin Films Science and Technology, Vol 7)*, Elsevier, **1990**.
- ⁹ J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347-1362.
- ¹⁰ J.L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G.M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 600-604.
- ¹¹ G.M. Whitesides, C.B. Gorman, *Handbook of Surface Imaging and Visualization*, A.T. Hubbard, Ed. CRC Press, Boca Raton, **1995**, 713-733.
- ¹² J. J. Gooding, V. G. Praig, E. A. H. Hall, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 2396-2402.
- ¹³ D. Losic, J. G. Shapter, J. J. Gooding, *Langmuir* **2001**, 17, 3307-3316.
- ¹⁴ B. Zeysing, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2004**.
- ¹⁵ J. J. Scofield, *Elec. Spectrosc. and Relat. Phenomena* 8, **1976**, 129.
- ¹⁶ A. Terfort, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg **2003**.
- ¹⁷ M. L. Luetkens et al., *Inorgan. Synth.* **1990**, 28, 305-309.
- ¹⁸ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 5. überarb. Aufl. **1995**, 206.
- ¹⁹ G. Brauer, W.P. Fehllhammer, *Handb. d. präp. anorgan. Chemie*, Bd. 3, 3. Auflage, Enke-Verlag, Stuttgart, **1981**, 2020.
- ²⁰ P. C. Hidber, W. Helbig, E. Kim, G. M. Whitesides., *Langmuir*, **1996**, Vol.5, 5, 1376-1380.
- ²¹ D. Losic, J. G. Shapter, J. J. Gooding, *Langmuir* **2001**, 17, 3307-3316.
- ²² B. Crist, *XPS Handbook of the Elements and Native Oxides*, XPS International Inc., **1999**, Vol.1, 17-20.
- ²³ Merck ChemDAT Datenbank, Stand **06/2004**, <http://chemdat.merck.de/de/catalog/index.html>.