

Selektive Abscheidung von Gold via CVD

Carsten Brandt

**Vortrag im Rahmen
des Forschungspraktikums**

Betreuer:

PD Dr. Andreas Terfort

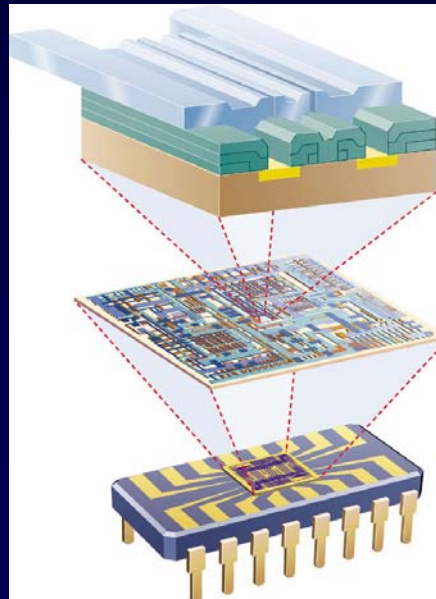


**Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg**

Problemstellung

Selektive Beschichtungen: ortsselektiv

- bei der Generierung feiner Oberflächenstrukturen



Problemstellung

Selektive Beschichtungen: orts- bzw. strukturselektiv

- bei der Generierung feiner Oberflächenstrukturen
- für die Mikrofluidik (Mikropumpen etc.)
„schaltbare“ Oberflächen



Figure 2: BiaCore Microfluidic Cartridges



Problemstellung

Beschichtungstechniken

- Aufdampfen, Sputtern
- elektrolytisches Abscheiden
- Lackieren (Auftragen als Lösung; LM wird entfernt)
Tauchbad, Sprühtechniken etc.



Problemstellung

Beschichtungstechniken für Glaskapillaren?

- ~~Aufdampfen, Sputtern~~

- ~~elektrolytisches Abscheiden~~

- Lackieren (Auftragen als Lösung; LM wird entfernt)

Tauchbad, Sprühtechniken etc.

- ~~Rinnen beschichten und erst anschließend zusammensetzen~~ ~~» Fuge bleibt zurück~~



Problemstellung

Beschichtungstechniken für Glaskapillaren

mit *metallischem Gold* ?

~~- Aufdampfen, Sputtern~~

~~- elektrolytisches Abscheiden~~

~~- Lackieren (Auftragen als Lösung; LM wird entfernt)~~

~~Tauchbad, Sprühtechniken etc.~~

~~- Rinnen beschichten und anschließend erst zusammensetzen ► Fuge bleibt zurück~~



Problemstellung

Beschichtungstechniken für Glaskapillaren

mit *metallischem Gold* ?

~~- Aufdampfen, Sputtern~~

~~- elektrolytisches Abscheiden~~

~~- Lackieren (Auftragen als Lösung; LM wird entfernt)
Tauchbad, Sprühtechniken etc.~~

~~- Rinnen beschichten und anschließend erst
zusammensetzen ► Fuge bleibt zurück~~



Problemstellung

Lösung:

CVD

Chemical Vapor Deposition

Precursor wird

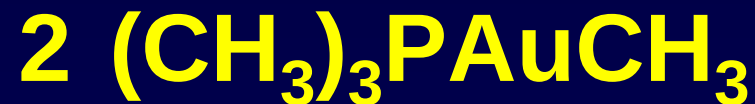
- verdampft
- an die gewünschte Position gebracht
- chemisch verändert (zersetzt)



Problemstellung

CVD

Precursor: Trimethylphosphin-gold-methyl





Synthese des Precursors

1. Darstellung von Kaliumtetrabromoaurat

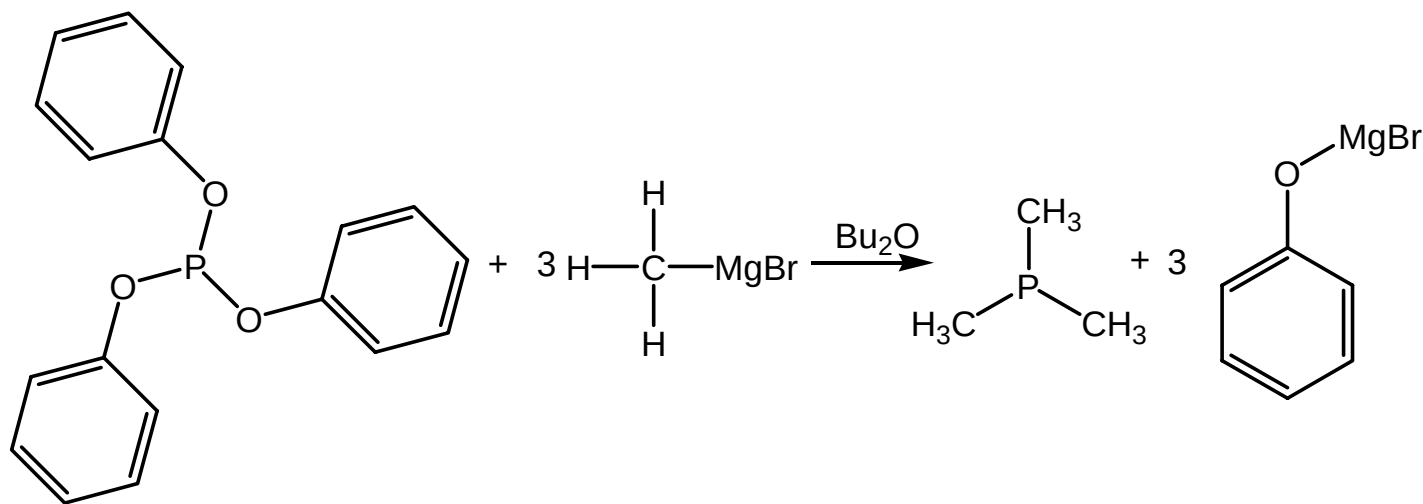
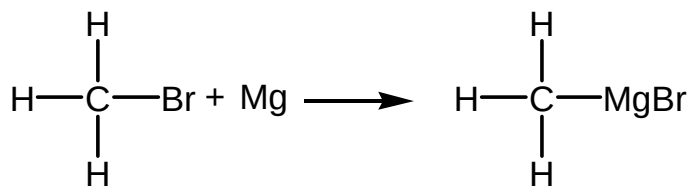


2. Reduktion von Gold(III) zu Gold(I)



Synthese des Precursors

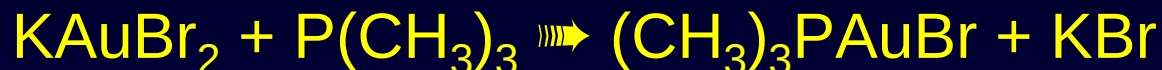
3. Darstellung von Trimethylphosphan





Synthese des Precursors

4. Darstellung von Trimethylphosphangoldbromid



5. Ligandenaustausch Br gegen Me



6. letzte Reinigung durch Sublimation

autokatalytische Zersetzung $\Rightarrow$ nur 62% Ausb.



Eigenschaften des Precursors

- hoher Dampfdruck (Sublimation bei 40-50°C bei 1 Pa)
- bei Raumtemperatur relativ stabil
- Zersetzung in Gold und flüchtige Bestandteile
 - » akzeptable Reinheit der Goldschicht
- geringe Zersetzungstemperatur
- autokatalytische Zersetzung



Substrat-Vorbereitungen

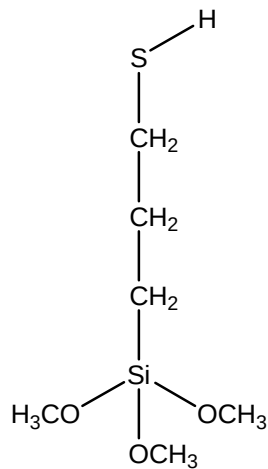
Vorbehandlung der Objektträger

- Reinigung der Objektträger mit Tensidlösung
- Behandlung mit Schwefelsäure / H_2O_2
- gründliches Spülen mit dest. Wasser
- für 10 Minuten in siedende Lösung aus 4% MPS, 4% Wasser in Isopropanol tauchen
- Trocknen bei 100°C



MPS

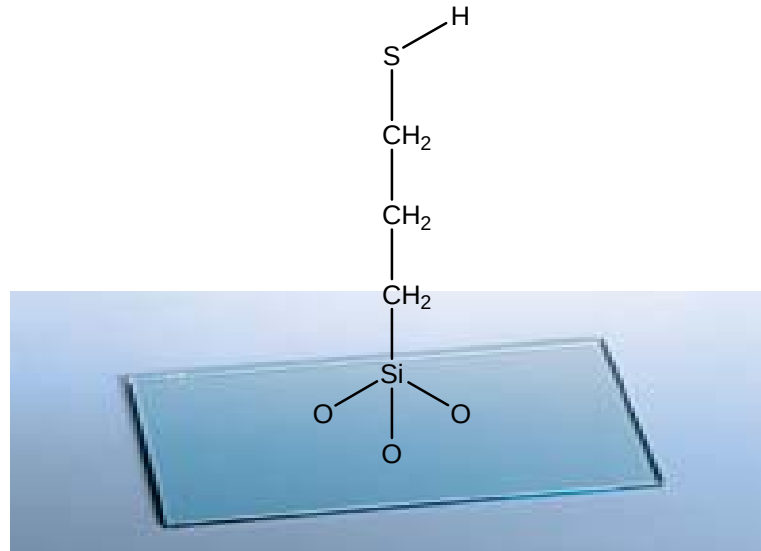
Mercaptopropyl-trimethoxysilane





MPS

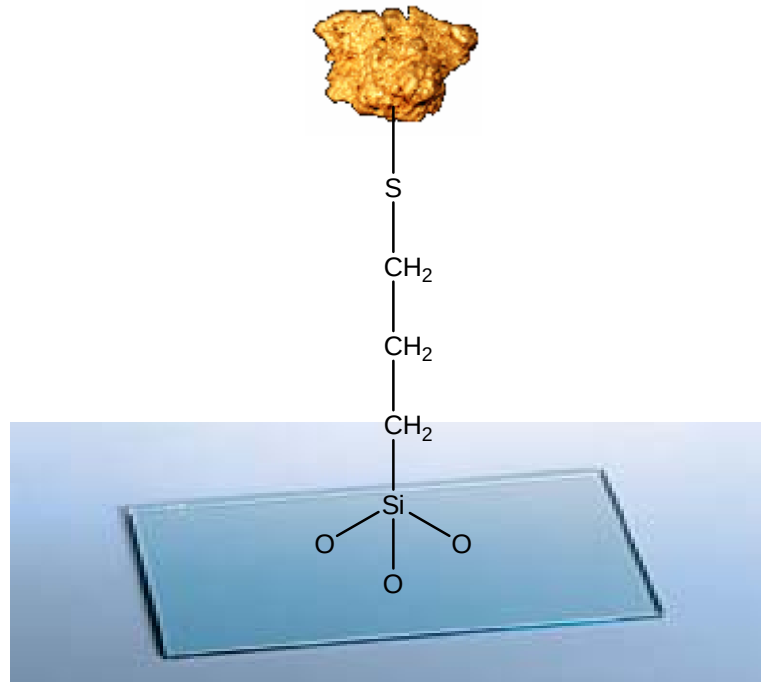
Mercaptopropyl-trimethoxysilan





MPS

Mercaptopropyl-trimethoxysilan





MPS - SAM

Mercaptopropyl-trimethoxysilan

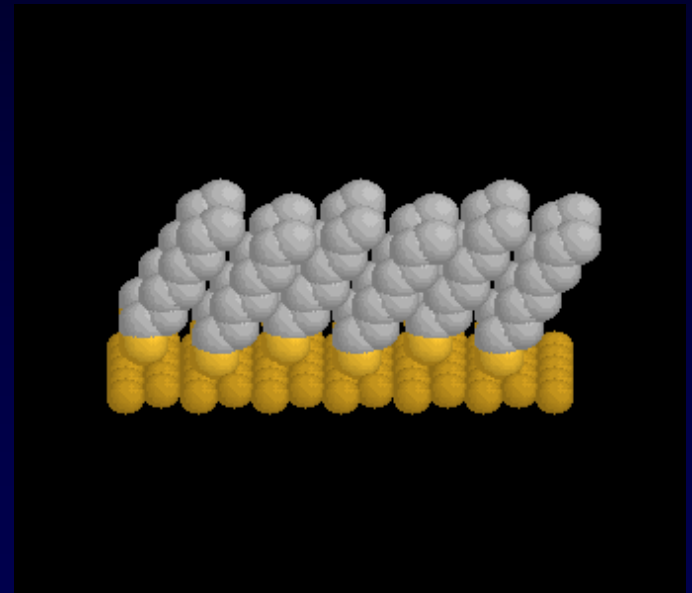
bildet auf Glas

selbst-anordnende

Monoschichten:

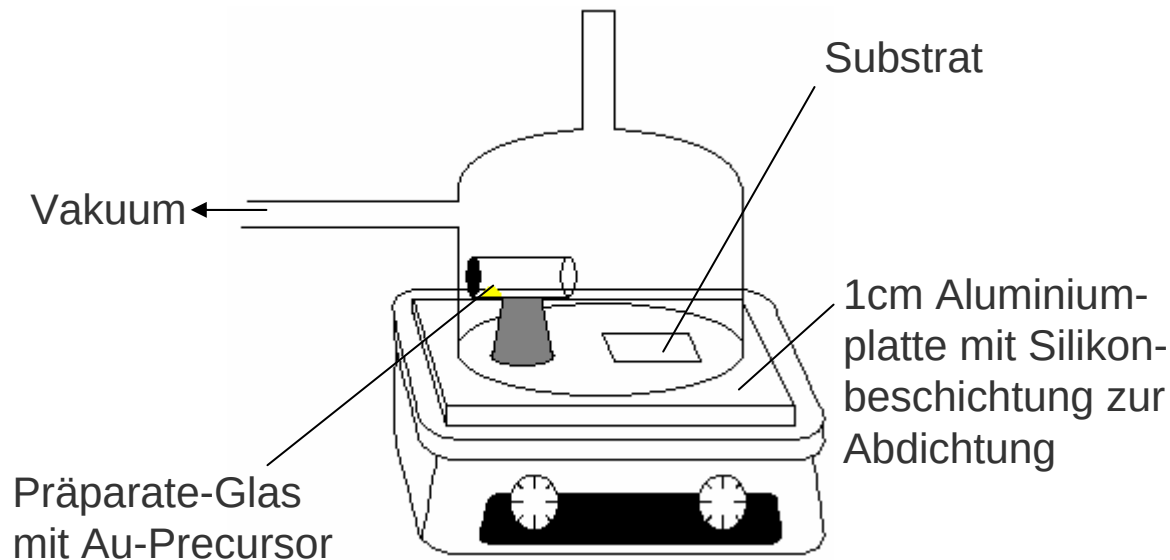
Self-Assembling

Monolayers



„CVD-Anlage“ - Version 1.02

zur Beschichtung flacher Substrate



„CVD-Anlage“ - Version 1.02

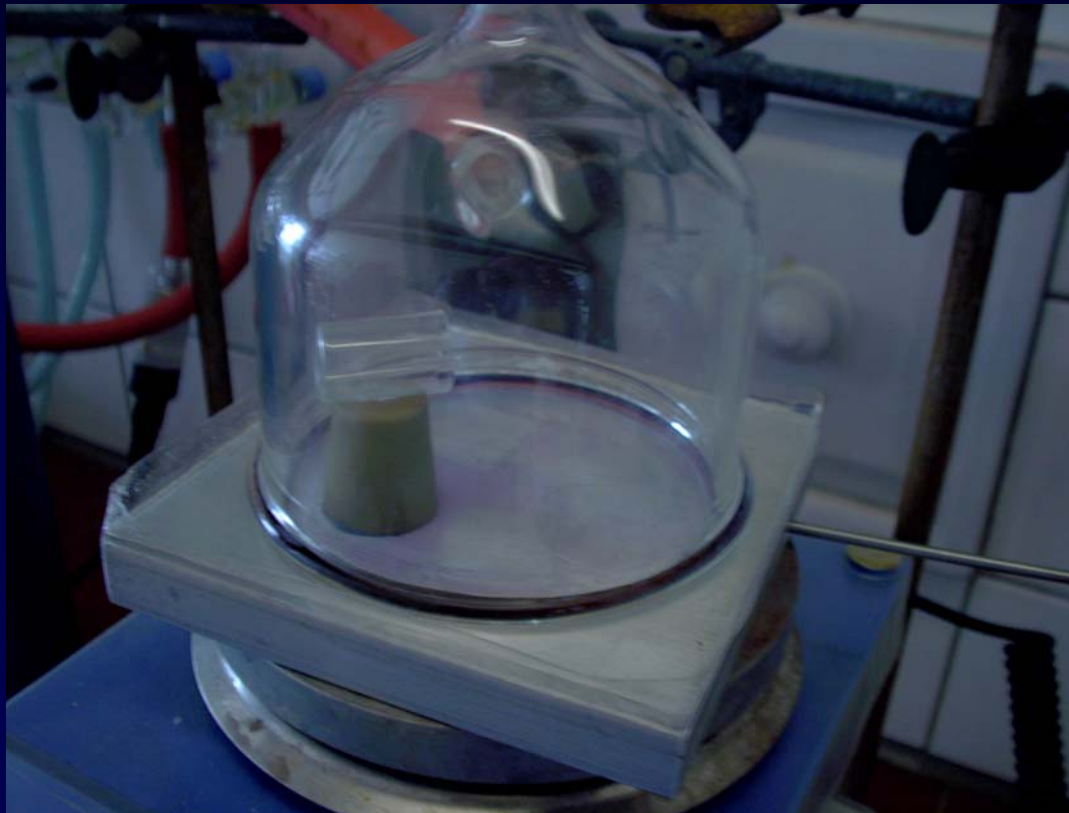
zur Beschichtung flacher Substrate





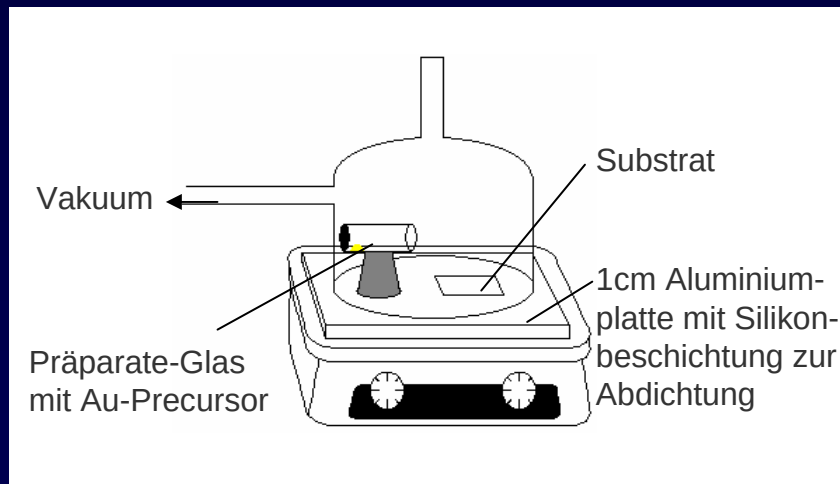
„CVD-Anlage“ - Version 1.02

zur Beschichtung flacher Substrate



CVD-Ablauf

- ca. 5-10 mg $(\text{CH}_3)_3\text{PAuMe}$ in Präp.-Glas
- Substrat plazieren
- Vakuum anlegen
- Heizen



Ergebnisse der Vorversuche

Gold bzw. Precursor schlägt sich überall nieder
- außer auf dem Objektträger.

Silikon-Dichtmasse
enthält Platin-
Katalysator

- » intensive weinrote Färbung
- » Gold-Nanopartikel im Silikon





Herdentrieb des Goldes ?

- MPS-Beschichtung (freie Thiol-Gruppe) reicht nicht zur Abscheidung eines Goldfilms
- Mögliche Lösung: Nanopartikel als Kristallisationskeime

Synthese der Nanopartikel

7. Palladium-Nanopartikel

Pd(II)-acetat

+ 0,025 äq. Tetraoctadecylammoniumbromid

in abs. THF

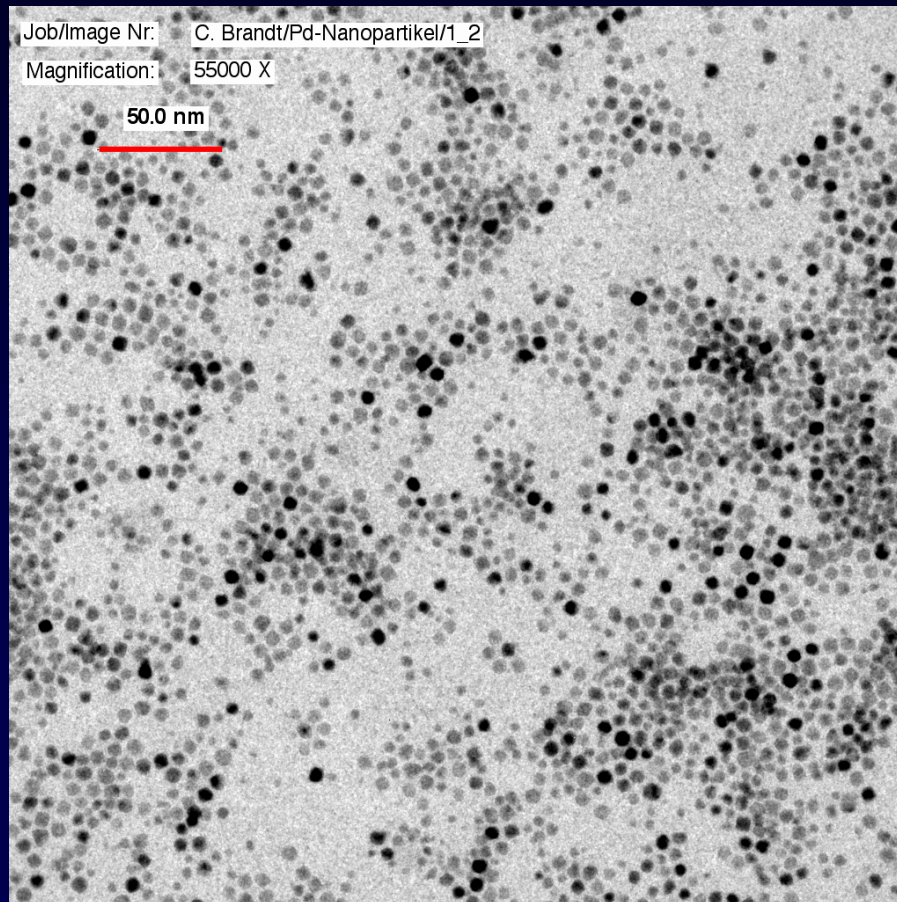
+ 18 äq. abs. Ethanol

12 Stunden bei 65°C rühren



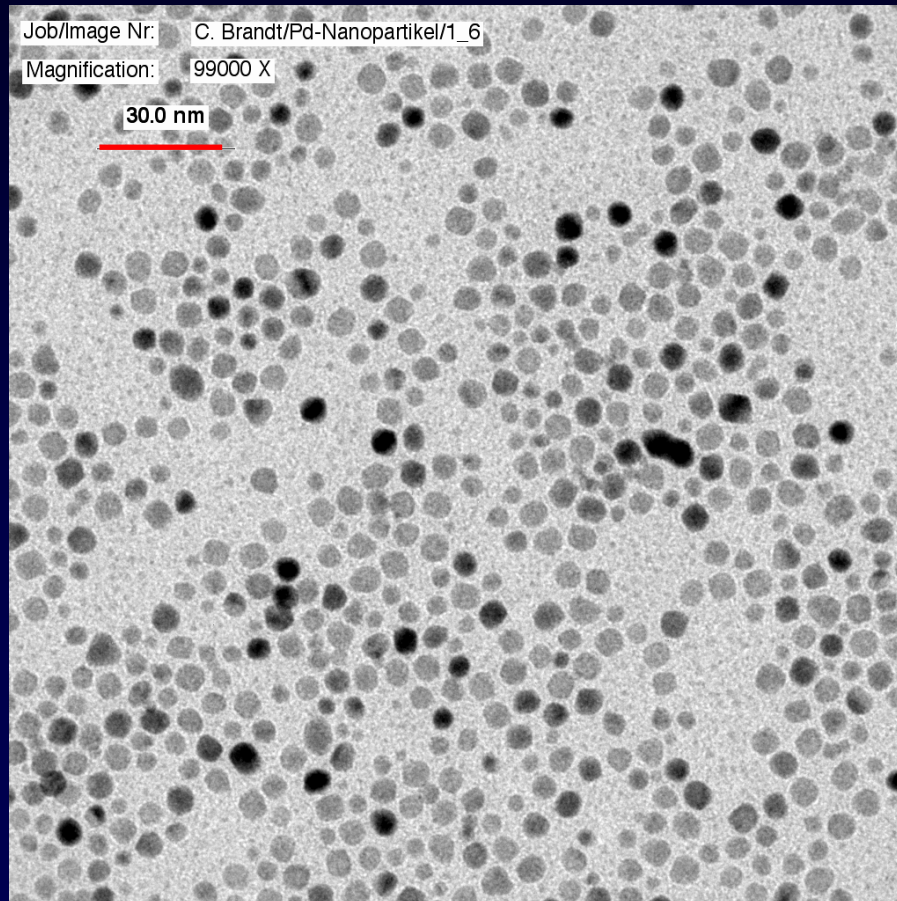


Nanopartikel

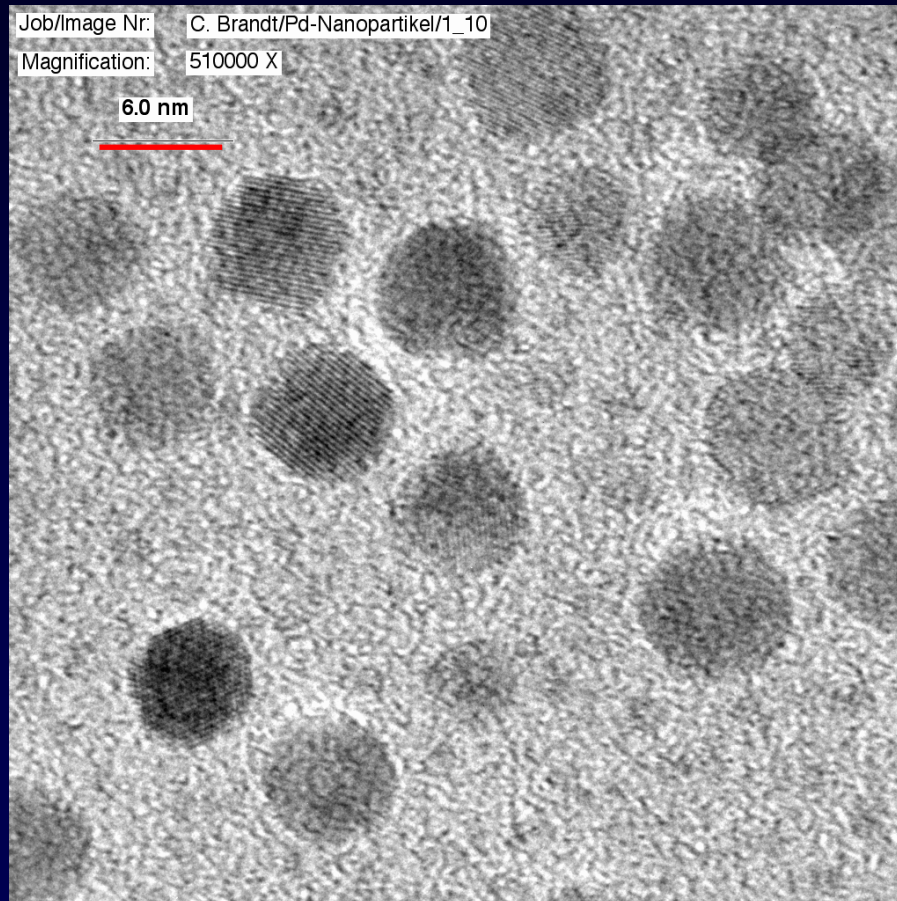




Nanopartikel

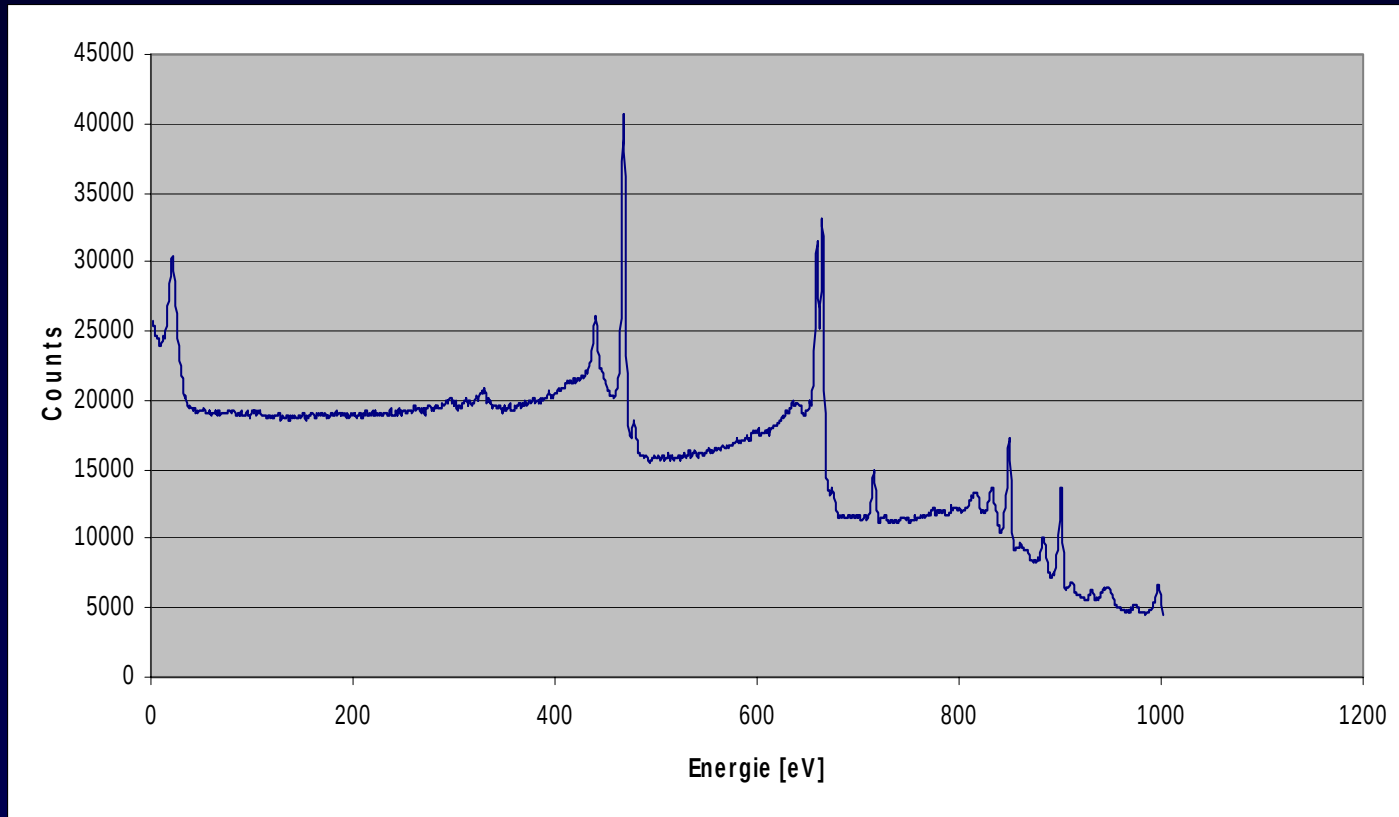


Nanopartikel



Ergebnisse der Vorversuche

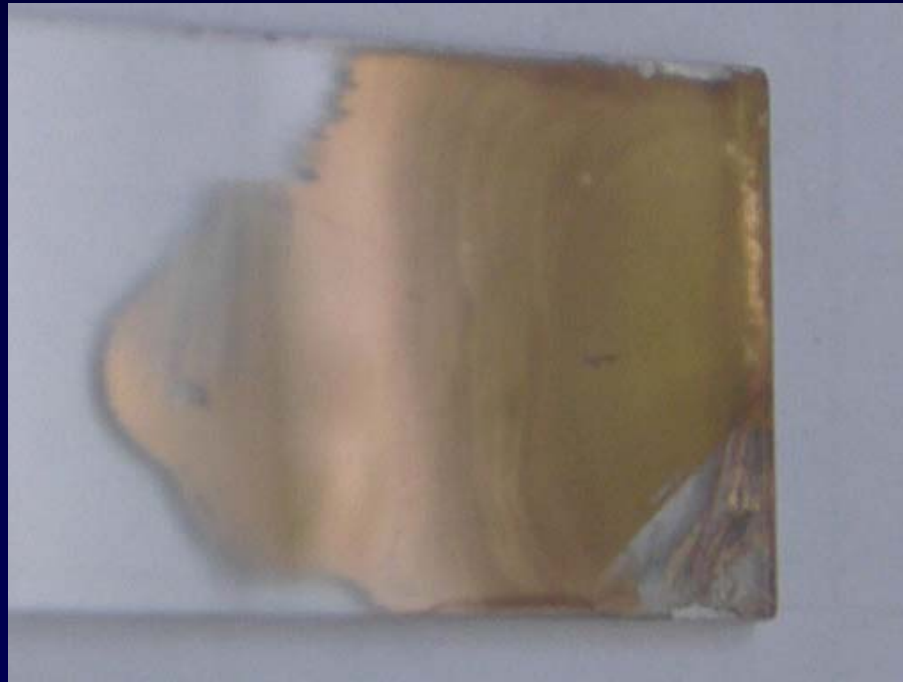
XPS-Spektrum der gebundenen Pd-Nanopartikel



Ergebnisse der Vorversuche

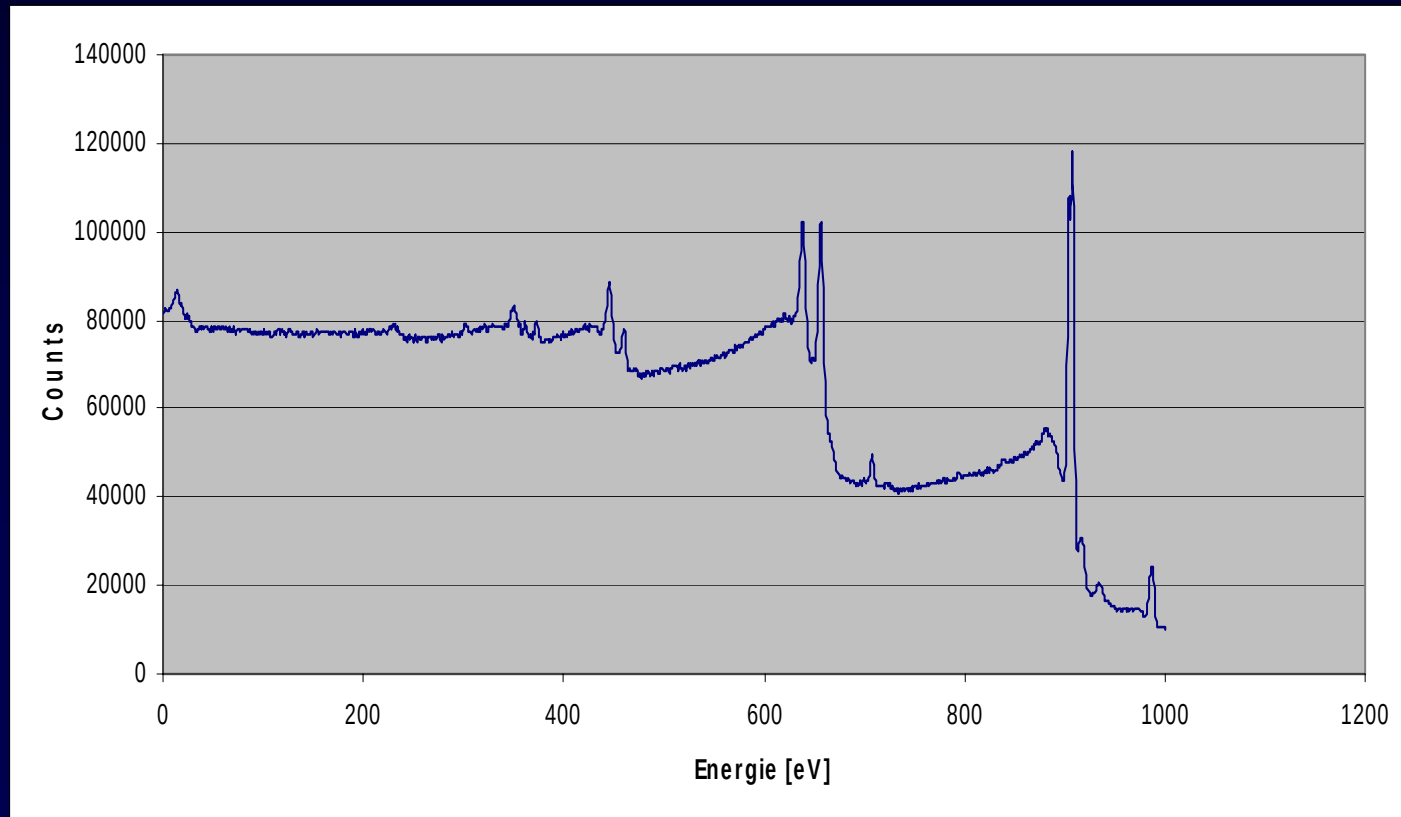
Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- bis ca. 75°C glatter, gut haftender Goldüberzug



Ergebnisse der Vorversuche

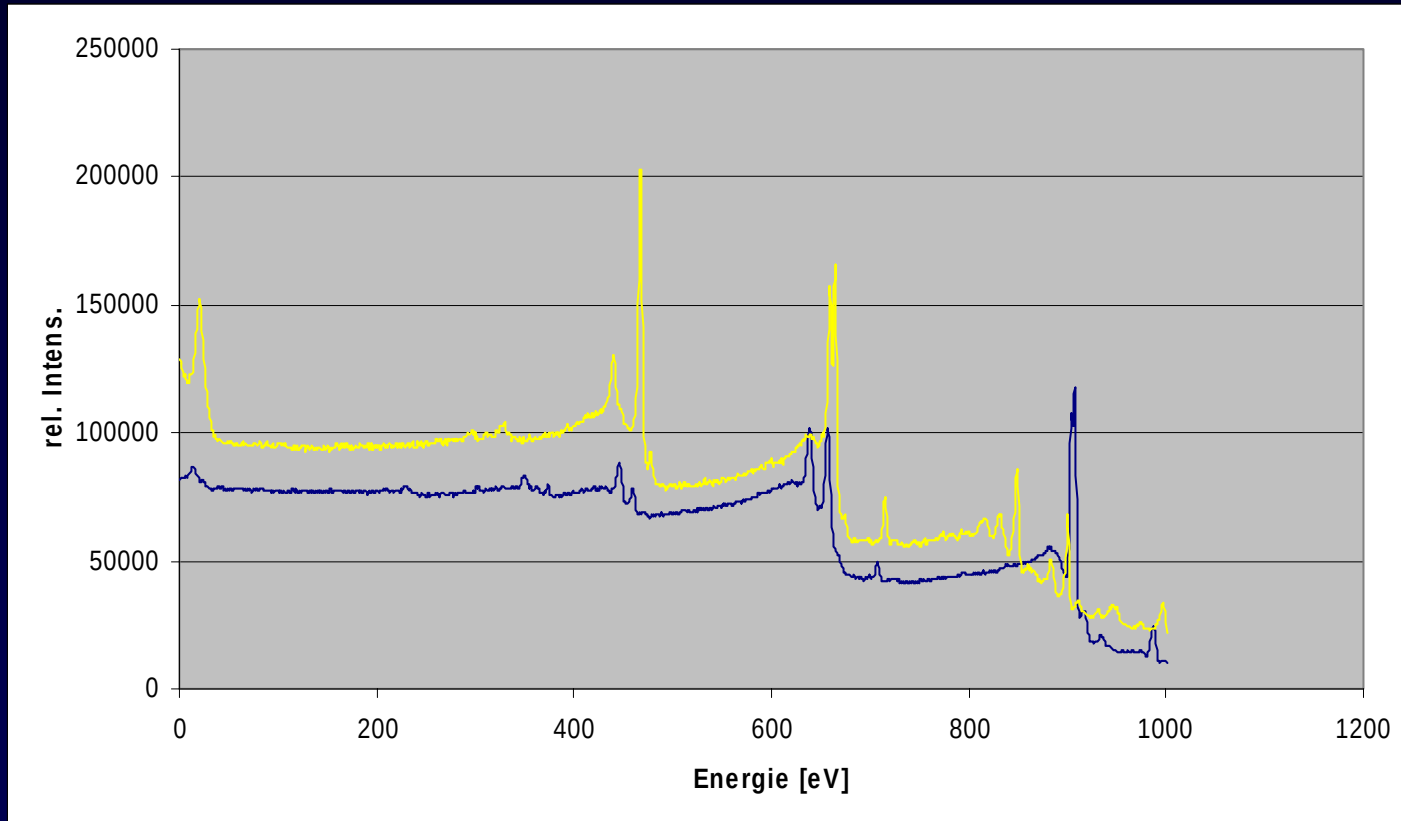
XPS-Spektrum der erhaltenen Goldoberfläche





Ergebnisse der Vorversuche

XPS-Spektren-Vergleich

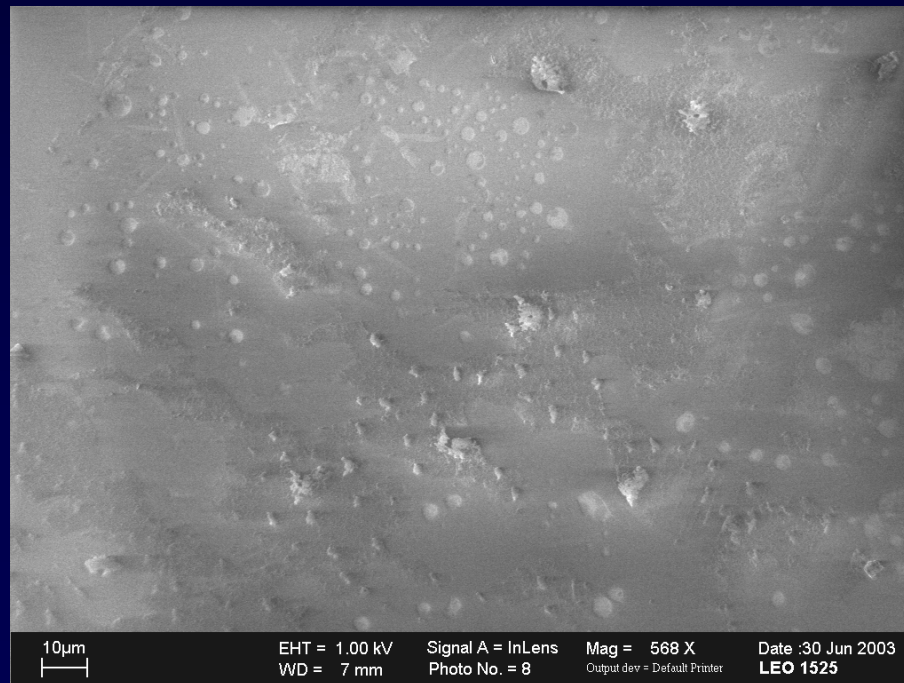


Ergebnisse der Vorversuche

Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- bis ca. 75°C glatter, gut haftender Goldüberzug

10µm



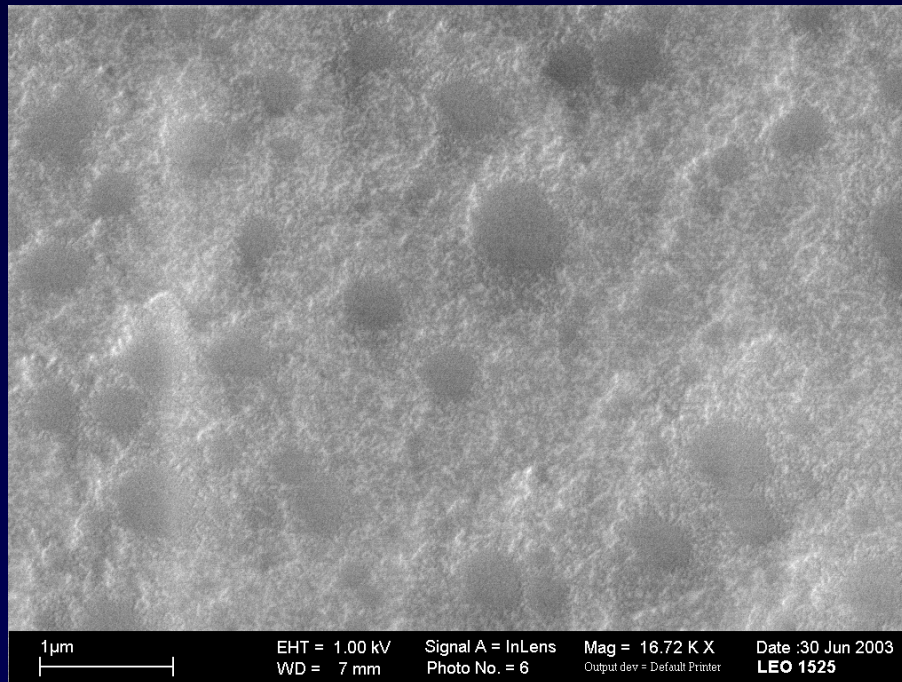


Ergebnisse der Vorversuche

Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- bis ca. 75°C glatter, gut haftender Goldüberzug

1 μ m



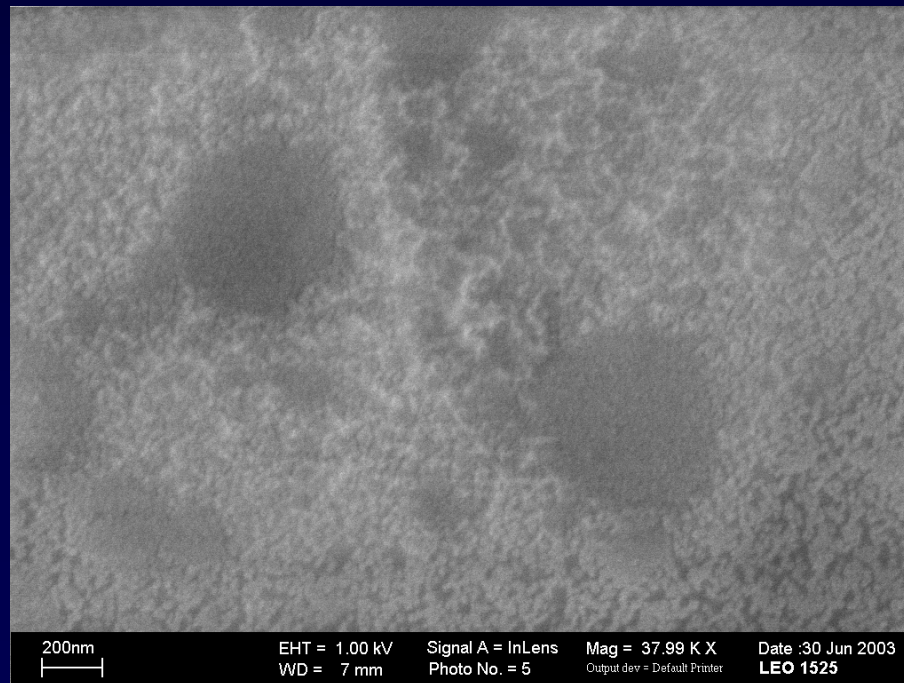


Ergebnisse der Vorversuche

Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- bis ca. 75°C glatter, gut haftender Goldüberzug

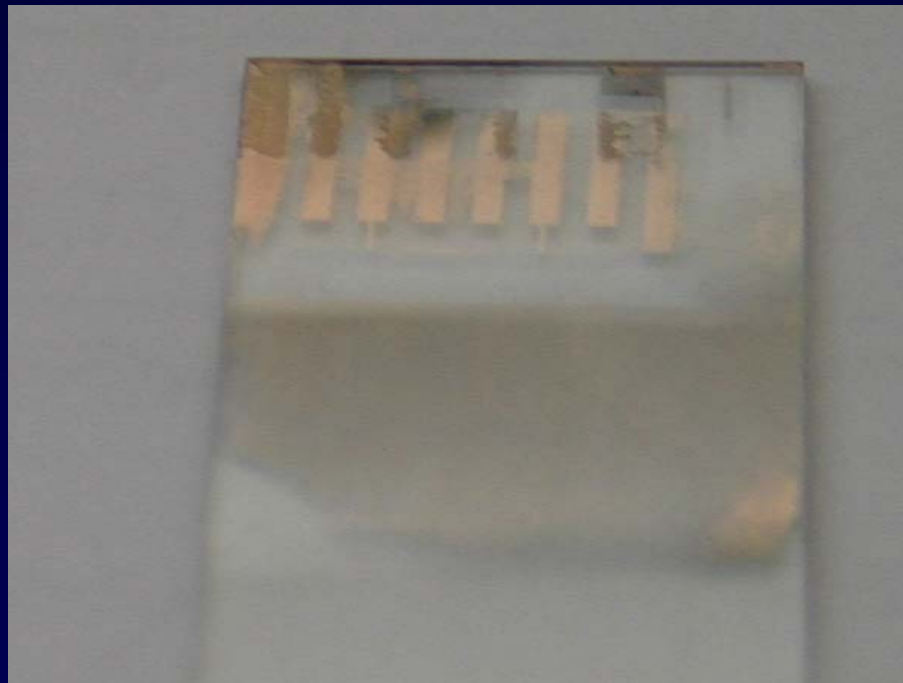
200nm



Micro Contact Printing

MPS gestempelt, Pd-Partikel-Tauchbad, CVD bei 70°C

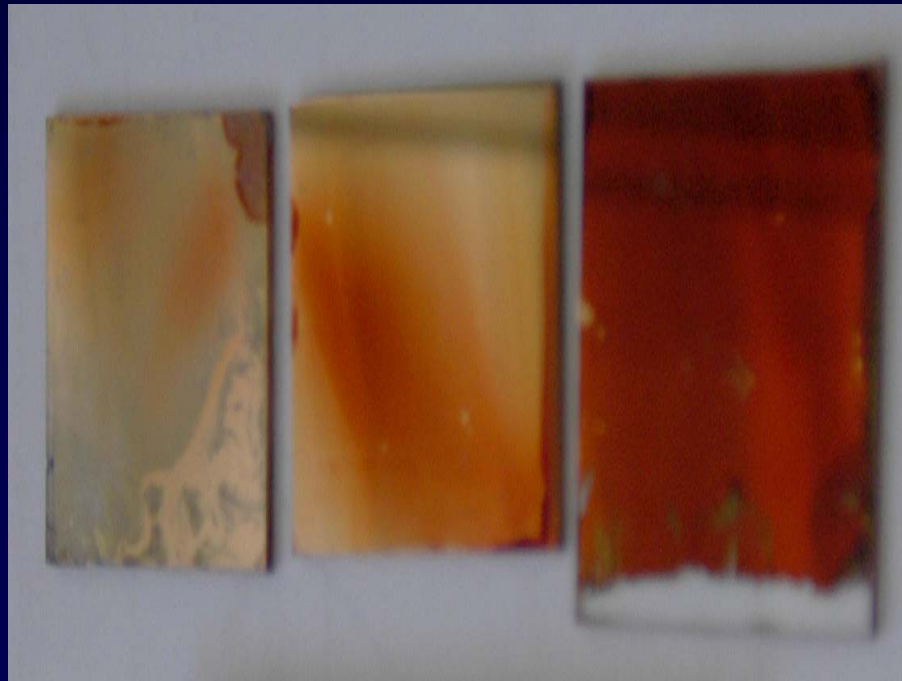
- » Goldfilm zunächst nur auf gestempelter Fläche
- » feine Strukturen erkennbar



Ergebnisse der Vorversuche

Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- ab ca. 90°C matt-rötlicher, kaum haftender Belag

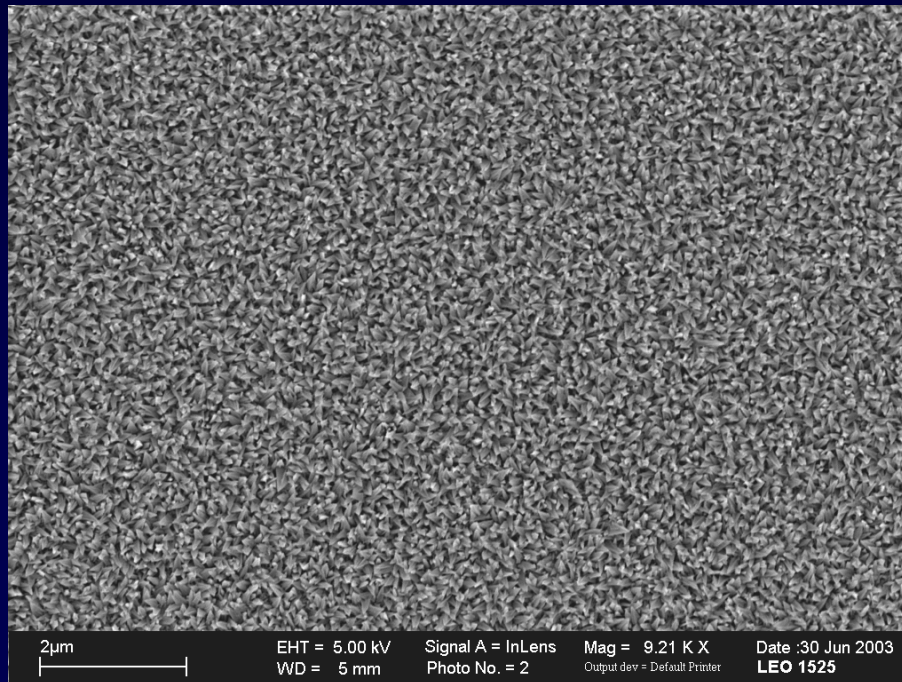


Ergebnisse der Vorversuche

Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- ab ca. 90°C matt-rötlicher, kaum haftender Belag

2µm

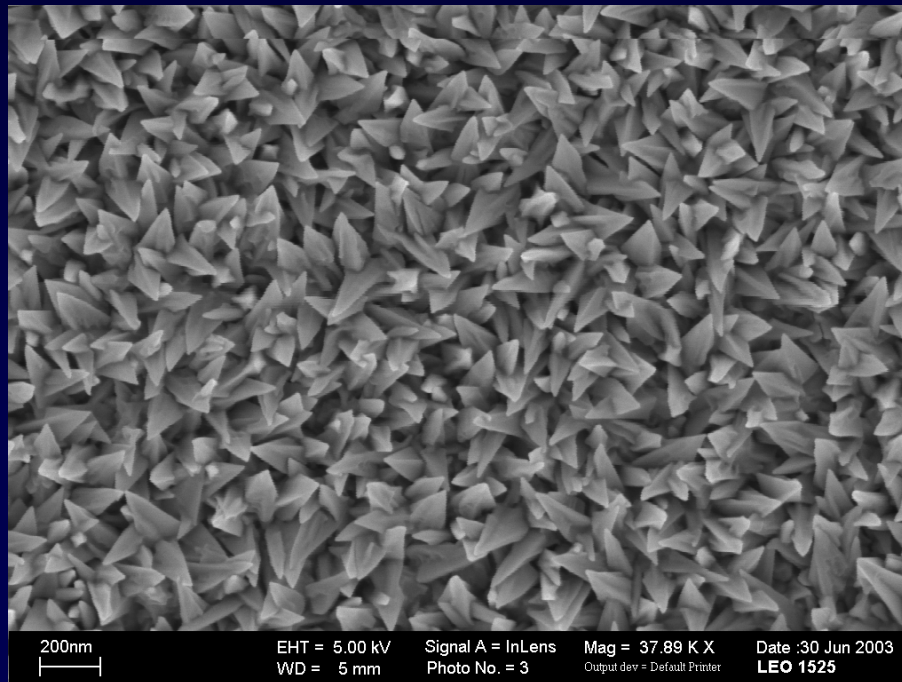


Ergebnisse der Vorversuche

Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- ab ca. 90°C matt-rötlicher, kaum haftender Belag

200nm

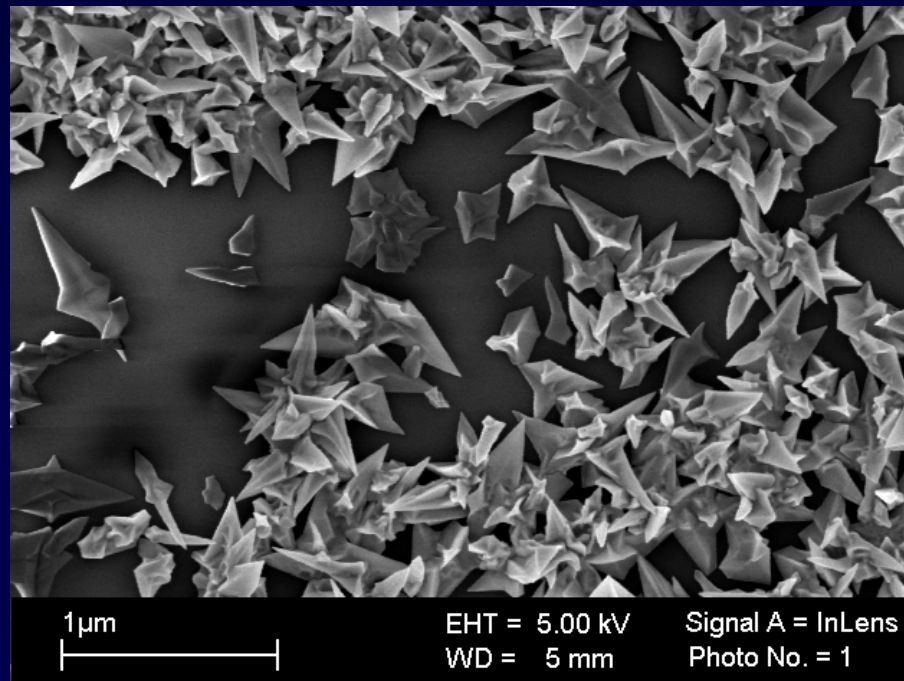


Ergebnisse der Vorversuche

Temperaturabhängige Oberflächenänderung

- ab ca. 90°C matt-rötlicher, kaum haftender Belag

1 μm





Wohin soll das führen?

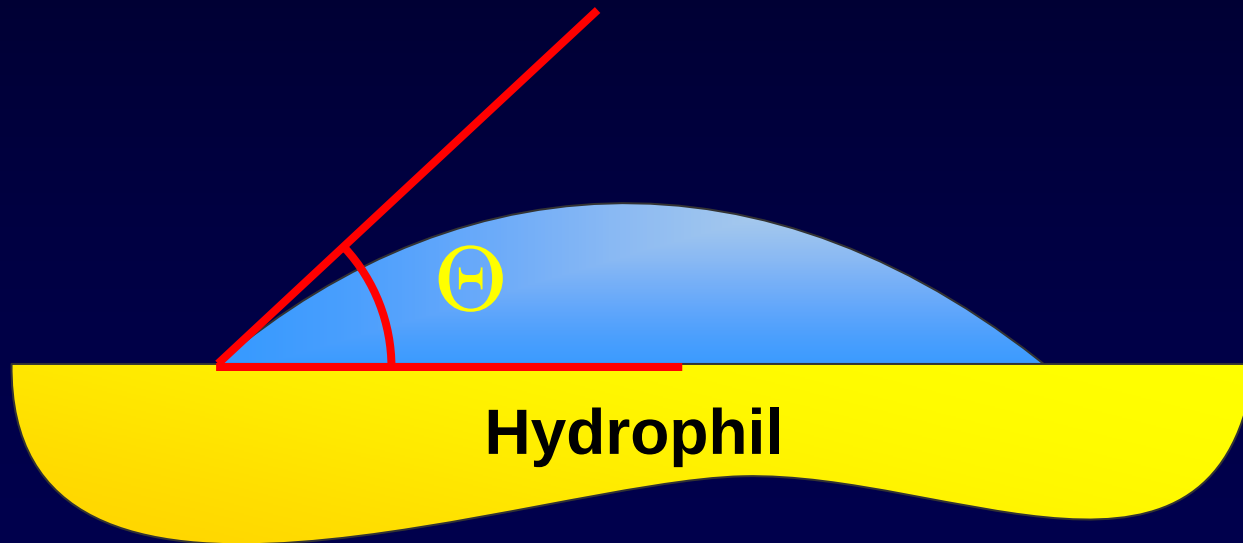
Lotus-Effekt

= hydrophobe *und* extrem raue Oberfläche



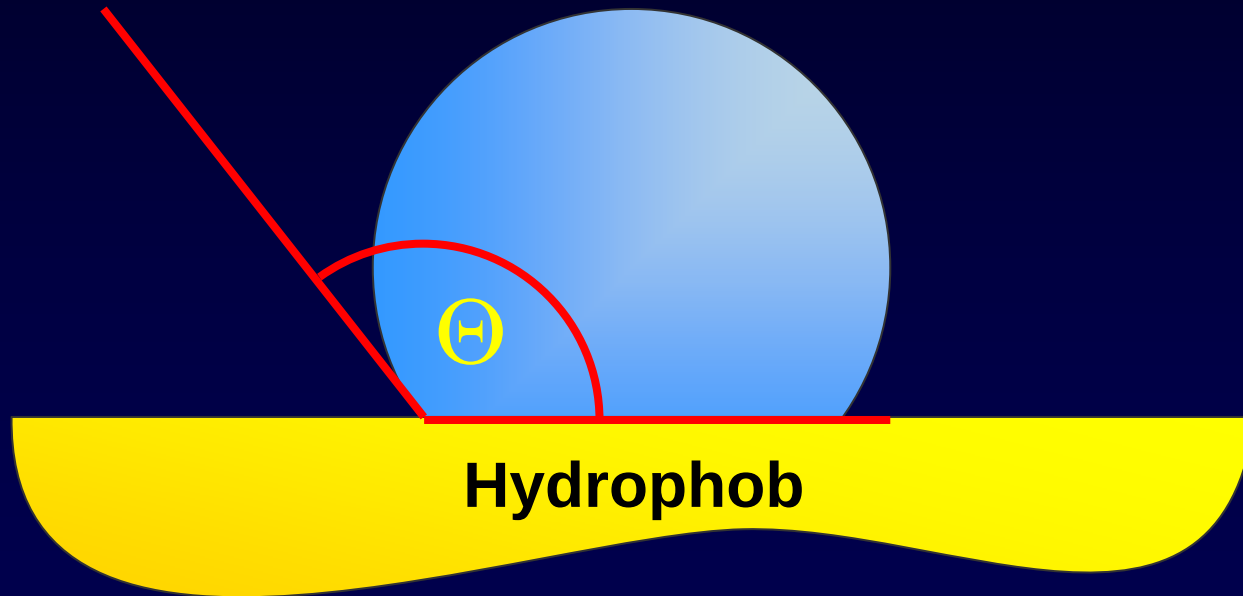


Oberflächenspannung

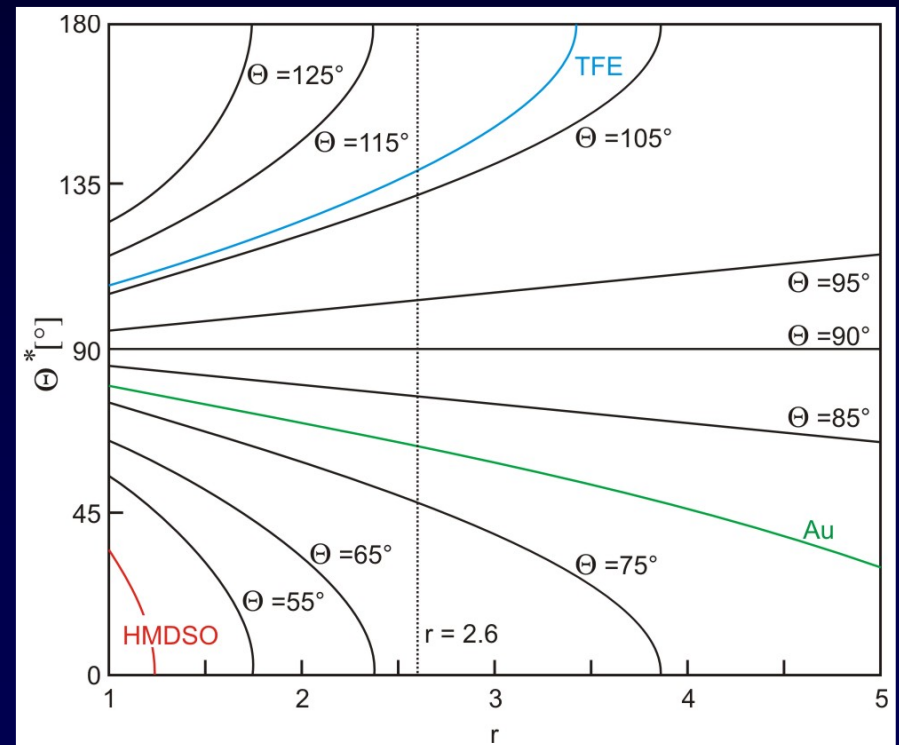
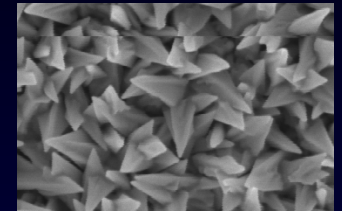
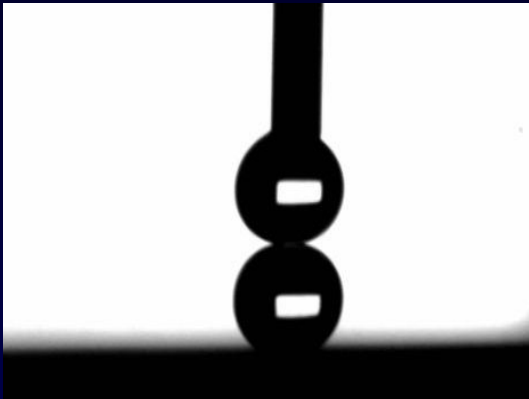




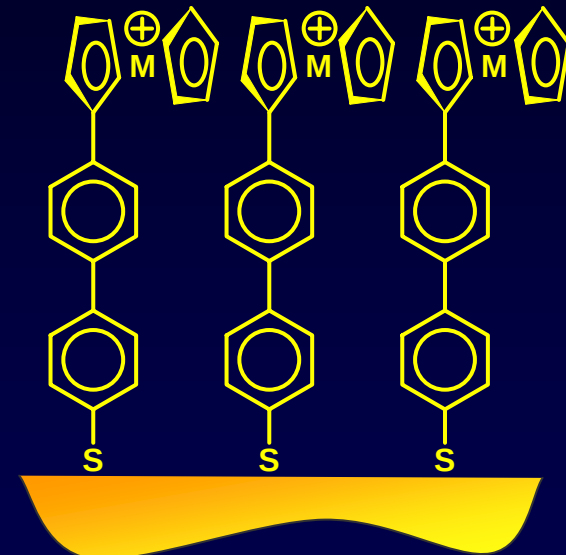
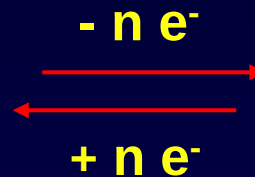
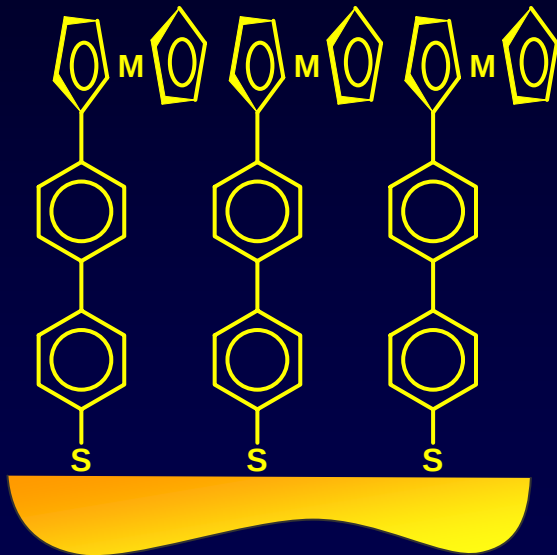
Oberflächenspannung



Wenzel-Theorie



Schalten der Oberflächenspannung



Niedrige Oberflächenenergie

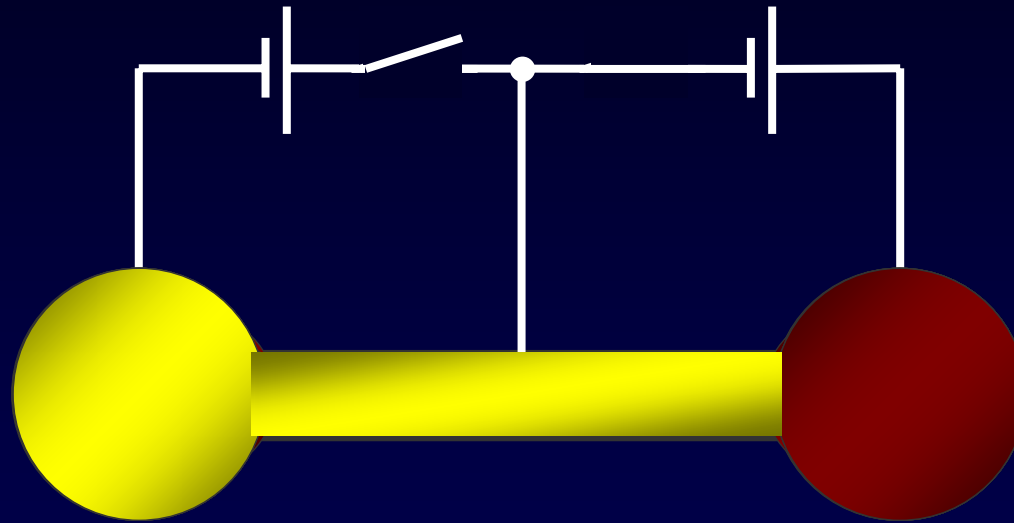
= hydrophob

Hohe Oberflächenenergie

= hydrophil



Konzept eines Mikrofluidik-Systems

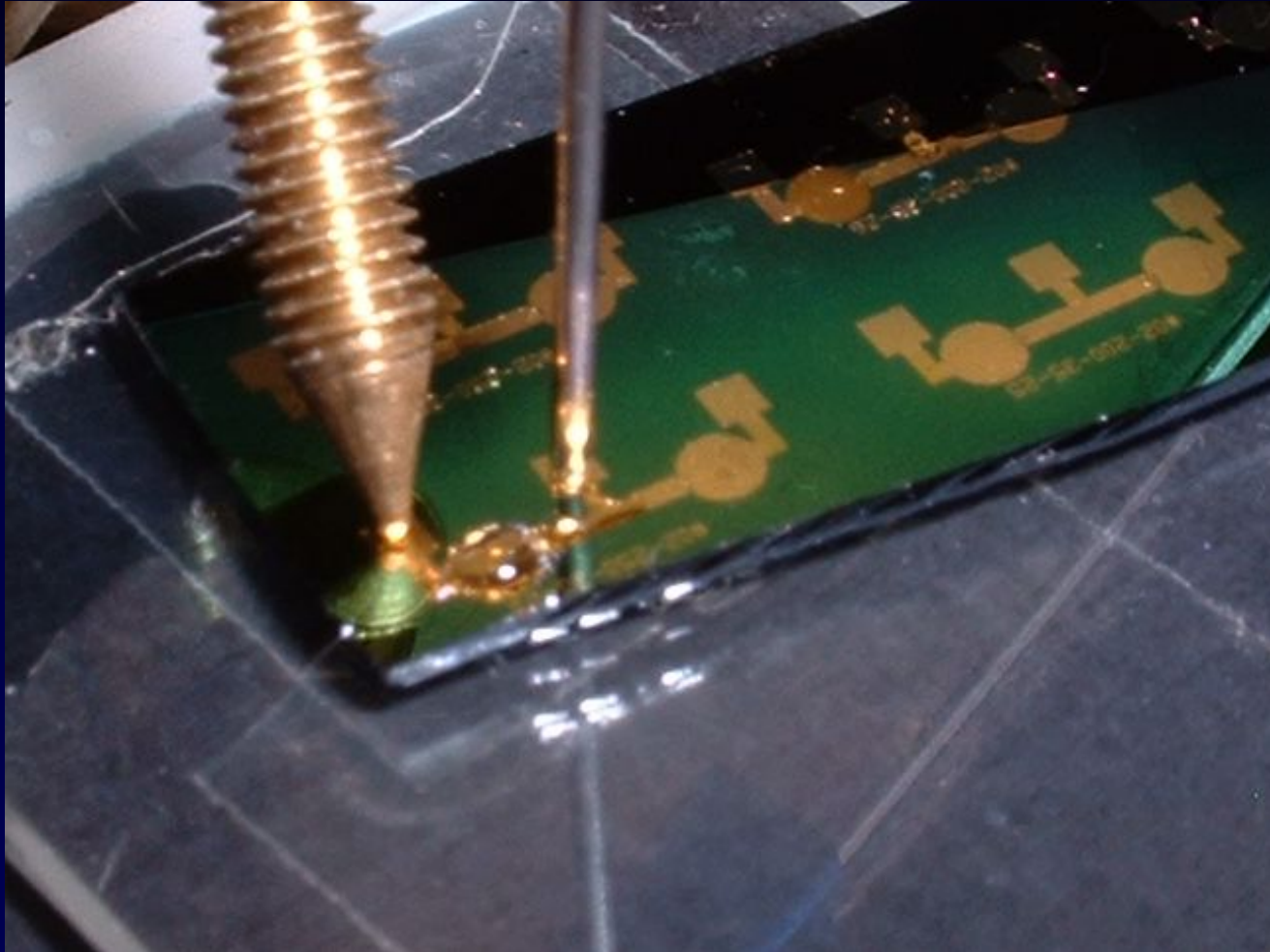


Hydrophob

Hydrophob

Hydrophil

Konzept eines Mikrofluidik-Systems

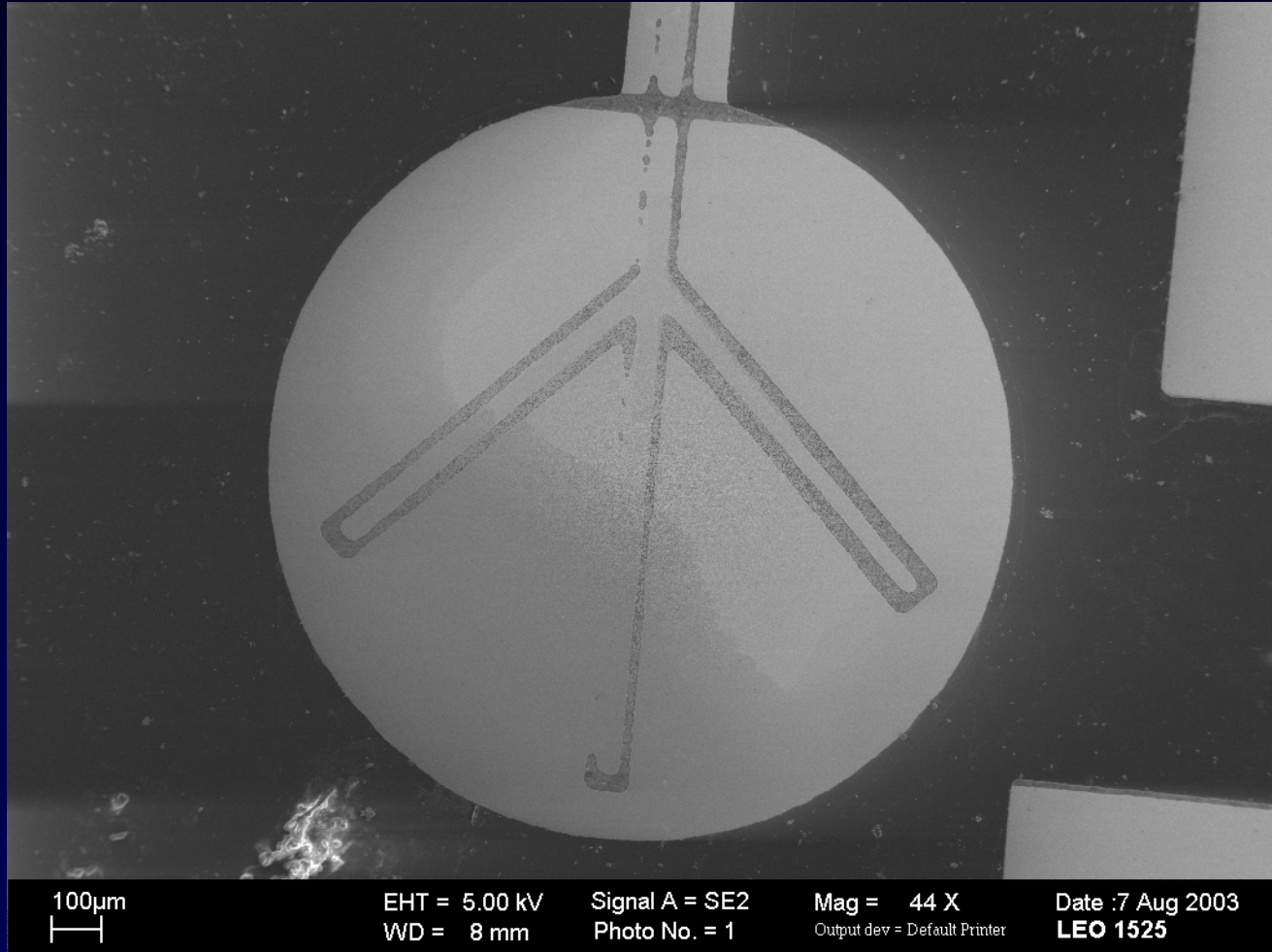


Konzept eines Mikrofluidik-Systems





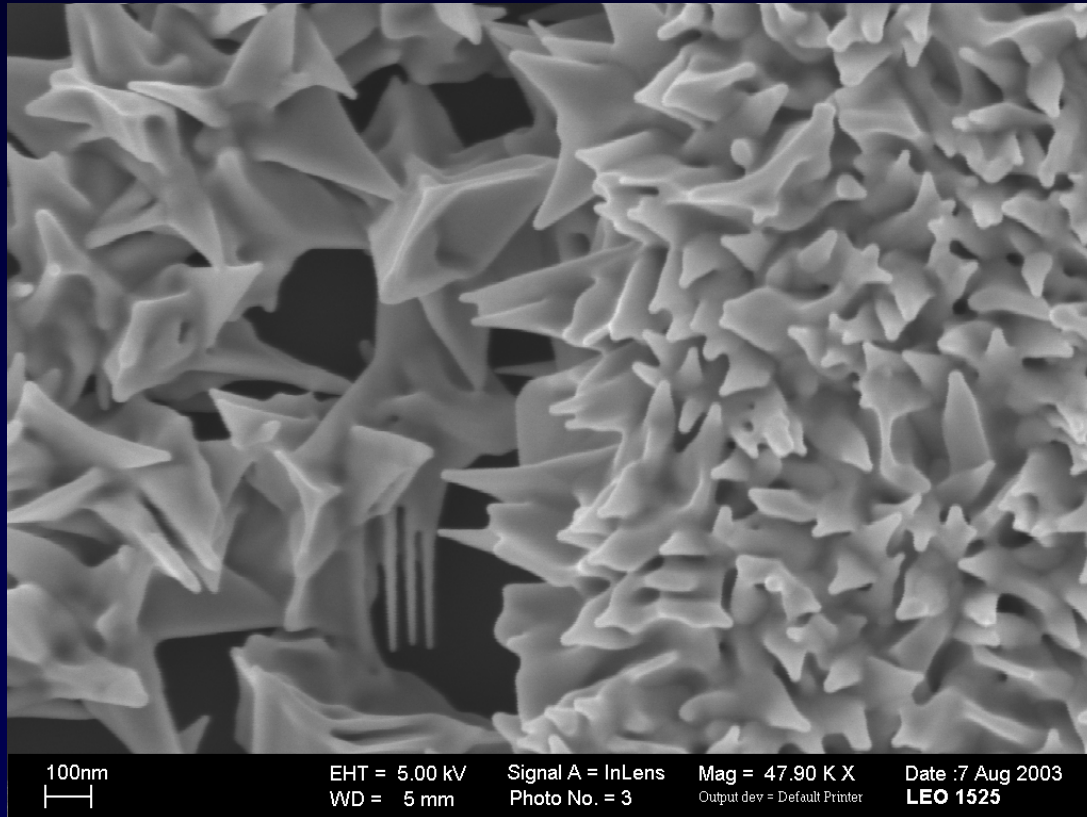
Konzept eines Mikrofluidik-Systems



100μm



Konzept eines Mikrofluidik-Systems



100nm

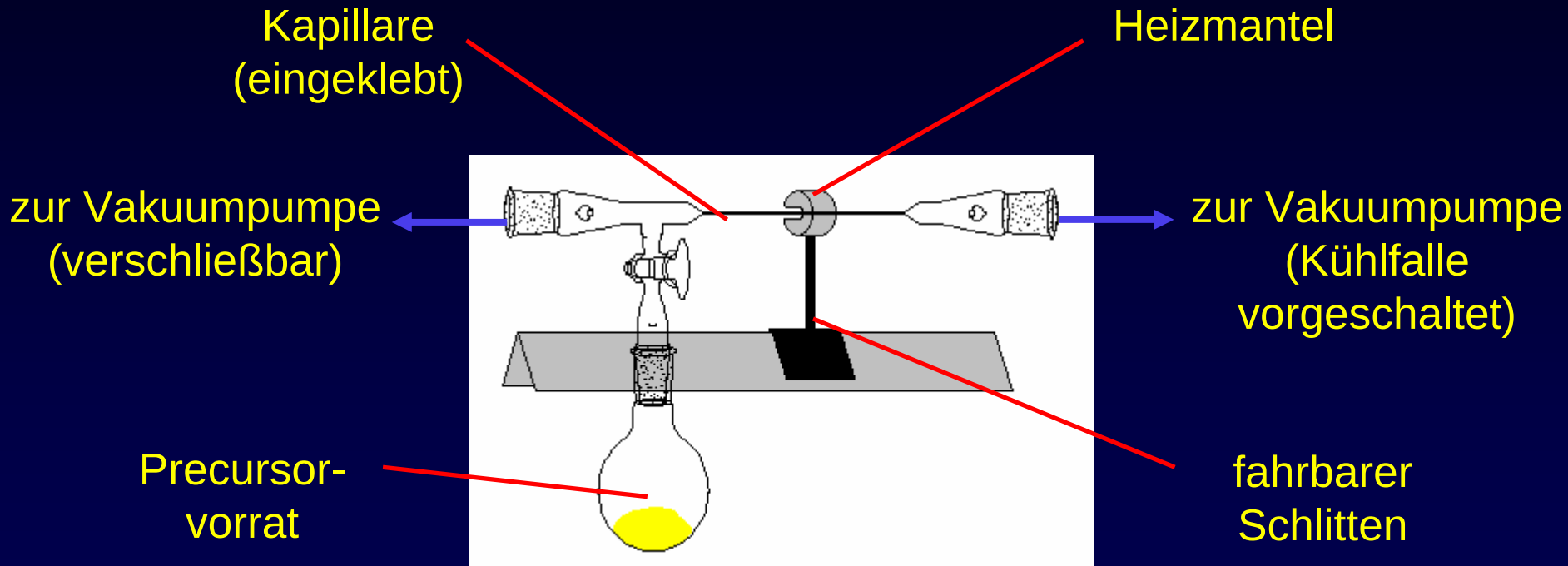


Konzept eines Mikrofluidik-Systems

Oberfläche (Kontaktwinkel) läßt sich 1x schalten

» es erfolgt irreversible Veränderung der Oberfläche

Versuche mit Kapillaren





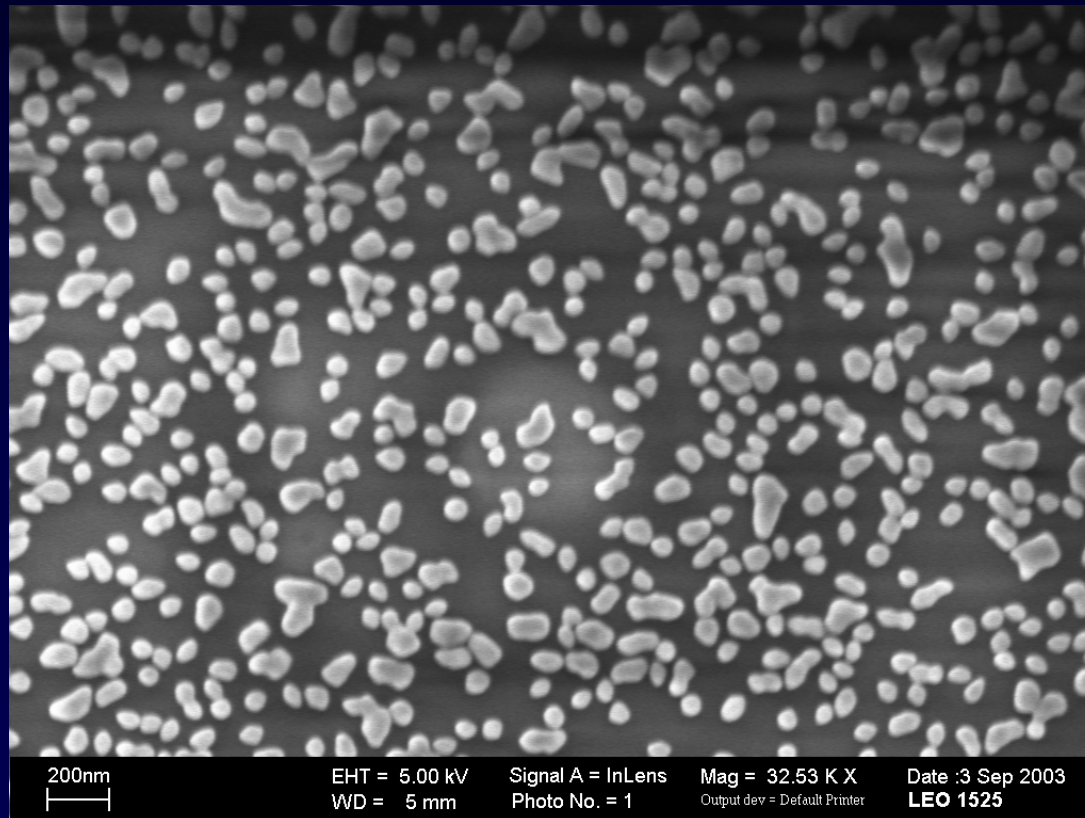
Versuche mit Kapillaren

gereinigte, nicht vorbehandelte Kapillare:

- bis 250°C keine Veränderung
- nach 1 h bei 300°C rötliche Färbung sichtbar
- nach 2,5 h rötlicher Belag an zwei Stellen deutlich sichtbar

Versuche mit Kapillaren

gereinigte, nicht vorbehandelte Kapillare:



200nm



Versuche mit Kapillaren

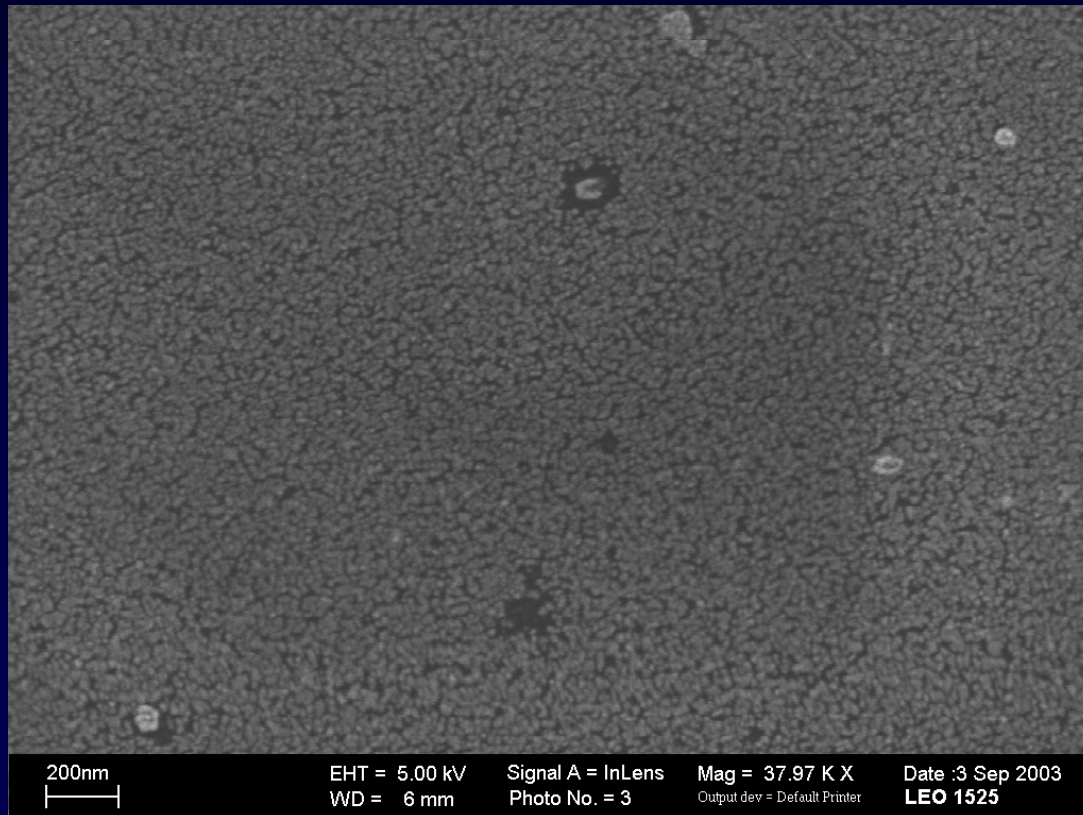
gereinigte, MPS- *und* Pd-beschichtete Kapillare:

- 3,5 h 70°C: Blaufärbung
- 3,5 h 80°C: Blaufärbung
- 3,5 h 95°C: Blaufärbung
- 6,0 h 95°C: zunächst Blau-, später Goldfärbung
- 3,5 h 110°C: Blaufärbung
- 3,5 h 125°C: Blaufärbung



Versuche mit Kapillaren

3,5 h 80°C: Blaufärbung

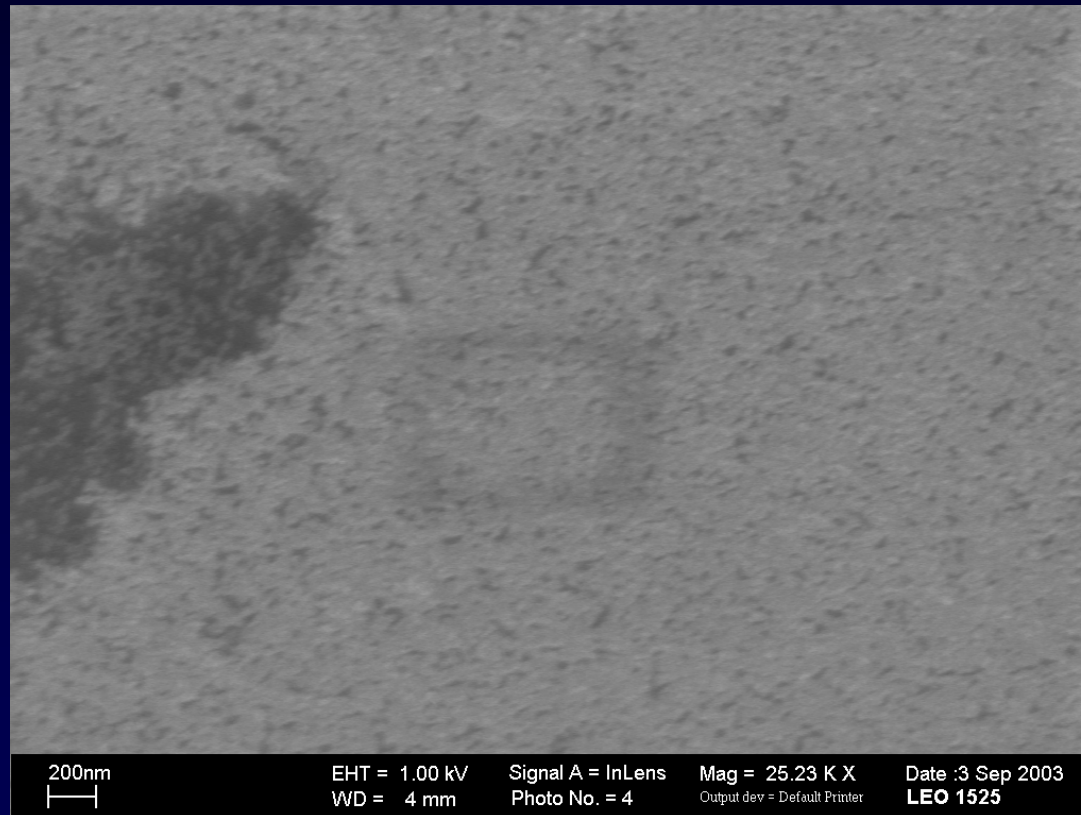


10μm



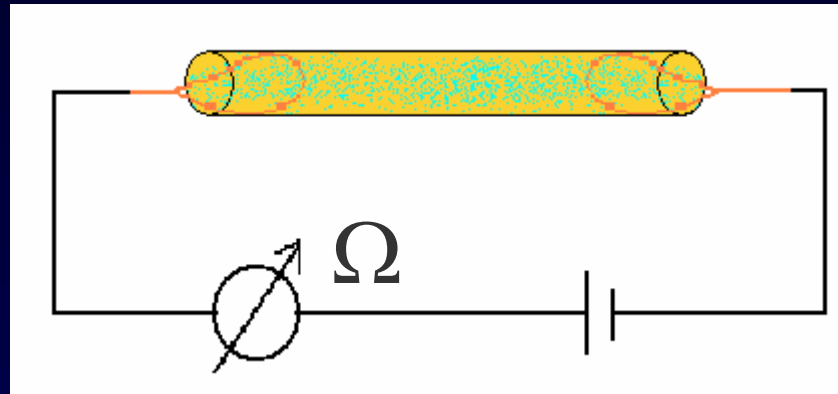
Versuche mit Kapillaren

6,0 h 95°C: zunächst Blau-, später Goldfärbung



Leitfähigkeit

6,0 h 95°C: zunächst Blau-, später Goldfärbung



150 Ω auf 30 mm

starke Beschädigungen des Goldfilms



Zusammenfassung



CVD zur Darstellung verschiedener Goldoberflächen



Herstellung extrem rauher Oberflächen



Goldfilm in Kapillare

leider noch kein geschlossener Film

Nächste Ziele



Variation der Parameter (mehr Kapillaren in kürzerer Zeit)



Stabilisierung der schaltbaren Oberfläche



Danke

Andreas Terfort

AK Terfort

Jörn Wochnowski, AK Heck

Frau Walter, Institut für Zoologie

Andreas Kornowski, AK Weller

AK Wiesendanger, Institut für Experimentalphysik