

Charakterisierung von Phospholipid Mono-,
Bi- und Multilayern auf funktionalisierten
Alkylsiloxan Self-Assembled Monolayern
auf Si(100) Substraten

Dissertation zur
Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Armin Brechling
aus Hiddenhausen, Deutschland

Bielefeld, Juni 2003

Betreuer: Prof. Dr. U. Heinzmann
Priv. Doz. Dr. U. Kleineberg

Gutachter: Prof. Dr. U. Heinzmann
Prof. Dr. A. Götzhäuser

Tag der Disputation: 13.11.2003

Teile der Arbeit sind veröffentlicht in:

- **Characterization of DMPC bilayers and multilamellar islands on hydrophobic self-assembled monolayers of ODS/Si(100) and mixed ODS-DDS/Si(100)**
A. Brechling, M. Sundermann, U. Kleineberg, U. Heinzmann
Thin Solid Films **433** (2003) 281-286

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
1 Einleitung.....	11
2 Grundlagen.....	13
2.1 Self-Assembled Monolayers (SAMs)	13
2.1.1 Octadecyltrichlorsilan OTS	14
2.1.2 Dodecyltrichlorsilan DTS.....	17
2.2 Phospholipid-Schichtsysteme.....	18
2.2.1 Phospholipide.....	18
2.2.2 Lipid-Bilayer-Membran.....	19
2.2.3 Supported Lipid Bilayer	20
2.2.4 Hybrid Bilayer Membran (HBM)	21
2.2.5 Heads-Down Monolayer.....	22
2.2.6 L- α -Dimyristoylphosphatidylcholin (DMPC).....	23
2.2.7 Gramicidin D.....	24
2.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	25
2.3.1 Statischer Modus.....	26
2.3.2 Dynamischer Modus.....	28
2.4 Röntgenreflektometrie	30
2.4.1 Einschichtmodell.....	31
2.4.2 Zweischichtmodell (Si/SiO ₂ /SAM).....	33
2.4.3 Mehrschichtmodelle.....	34
2.5 Ellipsometrie	35
3 Geräte zur Funktionalisierung und Charakterisierung.....	39
3.1 Ushio Eximer-Lampe	39
3.2 Omicron UHV-AFM/STM.....	40
3.3 Röntgenreflektometer	41
3.4 Krüss G10 Kontaktwinkelmessgerät.....	42
3.5 Nanofilm Technologie EP ³ Ellipsometer	44
4 Präparation der Schichtsysteme und Testmessungen	45
4.1 Substratpräparation	45
4.2 SAM-Präparation.....	45
4.2.1 Oberflächenaktivierung	46
4.2.2 Immersionsbeschichtung	46
4.2.3 Reinigungsprozess	46
4.3 Funktionalisierung der SAMs mittels UV-Belichtung	47
4.3.1 UV-Bestrahlung eines OTS-SAM an Luft.....	47
4.3.2 Analysen zum Aufbau der Belichtungsmasken	51

4.3.3 Übertragung von Mikrostrukturen in den SAM	52
4.4 Präparation von Hybrid-Bilayer-Membranen (HBMs)	54
4.5 Präparation der multilamellaren Phospholipidschichten	56
5 Die zeitliche Stabilität von ODS-DMPC-Hybridschichten.....	57
5.1 Degradierung der ODS-DMPC-Schichten unter Umgebungsbedingungen	57
5.2 Der Einfluss des Membranproteins Gramicidin D auf die Schichtstabilität.....	61
5.3 Vakuumtrocknung und Rehydratisierung.....	63
5.4 Zusammenfassung und Interpretation.....	66
6 DMPC-Bilayer auf ein- und zweikomponentigen SAMs variierender Alkylkettenlänge	69
6.1 Charakterisierung des zweikomponentigen ODS/DDS SAMs.....	69
6.2 DMPC-(Multi)-Bilayer auf Octadecylsiloxan SAMs.....	71
6.3 DMPC-(Multi)-Bilayer auf gemischten Octadecyl-/Dodecylsiloxan SAMs.....	77
6.4 Zusammenfassung und Interpretation.....	82
7 DMPC-Layer auf hydrophil/hydrophob-lateralstrukturierten ODS-SAMs	85
7.1 Adsorption von DMPC auf einem UV-belichteten ODS-SAM (mit Quellprozess)	85
7.2 Adsorption von DMPC auf einem UV-belichteten ODS-SAM (ohne Quellprozess)	87
7.2.1 DMPC auf hydrophilen UV-belichteten Flächen	87
7.2.2 DMPC auf unbelichteten hydrophoben Flächen	92
7.2.3 DMPC an hydrophil/hydrophob Grenzflächen.....	93
8 Zusammenfassung und Ausblick	97
Literaturverzeichnis	99
Danksagung und eidestattliche Erklärung.....	109
Lebenslauf.....	111

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer SAM-Schicht.	14
2.2	Schematische Darstellung des Reaktionsweges beim Aufbau einer ODS-SAM-Schicht.	15
2.3	Nc-AFM-Aufnahme von ODS-Inseln auf Glimmer.	16
2.4	Schematische Darstellung der möglichen Bindungsplätze für die H ₂ O Adsorption an einer Organosilanmonolage.	16
2.5	Schematische Darstellung des Aufbaus der Phosphoglyceride und der Phosphosphingoside.	18
2.6	Schematische Darstellung einer Mizelle und einer Doppelschichtmembran.	19
2.7	Schematische Darstellung eines Supported Lipid Bilayers.	21
2.8	Schematische Darstellung einer Hybrid Bilayer Membran.	21
2.9	Schematische Darstellung eines Heads-Down Monolayers.	22
2.10	Aufbau des DMPC-Moleküls.	23
2.11	Schematische Darstellung des Polypeptid-Gerüsts einer Doppelhelix und eines helikalen Dimers.	24
2.12	Kraft-Abstandskurve zwischen Spitze und Probe und die den einzelnen Bereichen zugeordneten Modi.	26
2.13	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines im statischen Modus arbeitenden AFMs.	27
2.14	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines im dynamischen Modus arbeitenden AFMs.	28
2.15	Vertikaler Elektronendichteverlauf sowie differenzierte Elektronendichte eines aus Substrat und Monolage aufgebauten Schichtsystems.	32
2.16	Bestimmung der Dicke der Monolage beim Einschichtmodell.	33
2.17	Berechneter vertikaler Elektronendichteverlauf sowie differenzierte Elektronendichte eines aus Si-Substrat, SiO ₂ und SAM aufgebauten Schichtsystems.	33
2.18	Mess- und Simulationskurve eines ODS-SAM auf SiO ₂ /Si.	34
2.19	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Null-Ellipsometers.	37
3.1	Eximer Lampe der Firma Ushio.	40
3.2	Schematischer Aufbau des Omicron UHV-AFM/STM.	41
3.3	Kontaktwinkelmessgerät G10 der Firma Krüss.	42
3.4	Definition des Kontaktwinkels.	43
3.4	EP ³ Ellipsometer.	44
4.1	Schematische Darstellung der SAM Präparationsschritte.	45

4.2	Simulation der Schichtdicke einer unbelichteten ODS-Schicht auf Silizium.	48
4.3	UV-Degradierung einer ODS-Schicht auf Silizium.	49
4.4	UV-Degradierung von ODS-Schichten auf Silizium mittels Röntgenreflektometrie und Ellipsometrie ausgewertet.	50
4.5	UV-Belichtung (akkumulierend) eines ODS-SAM durch einen plan aufliegenden LiF-Kristall.	51
4.6	Lichtmikroskopische Aufnahme des Cu-Gitters.	52
4.7	Aufbau zur Kühlung der Probe; lichtmikroskopische Aufnahme des an der Oberfläche kondensierten Wassers.	53
4.8	PEEM-Abbildung eines durch ein 25 μm Gitter 4 min belichteten ODS-SAM.	54
4.9	Ellipsometer-Aufnahme eines durch ein 25 μm Gitter 15 min belichteten ODS- SAM.	54
4.10	Schematische Darstellung der HBM-Präparationsschritte.	55
4.11	Schematische Darstellung der Präparation multilamellarer Phospholipidschichten.	56
5.1	Röntgenreflektometriemessungen einer unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-Hybridschicht.	58
5.2	Röntgenreflektometriemessung und Simulationskurve einer eine Stunde unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-Hybridschicht.	58
5.3	Nc-AFM-Abbildung und Histogramm der Höhen einer 7 Tage unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-HBM.	60
5.4	Röntgenreflektometriemessungen einer unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-HBM mit Gramacidin-Einlagerungen.	62
5.5	Nc-AFM-Abbildung einer 21 Tage unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-HBM mit Gramacidin-Einlagerungen.	63
5.6	Röntgenreflektometriemessungen einer ODS-DMPC-HBM mit Gramacidin- Einlagerungen vor und nach der Rehydratisierung.	64
5.7	Röntgenreflektometriemessungen einer ODS-DMPC-HBM mit Gramacidin- Einlagerungen vor und nach der Vakuumtrocknung.	65
5.8	Röntgenreflektometriemessungen einer ODS-DMPC-HBM mit Gramacidin- Einlagerungen nach der Vakuumtrocknung.	65
5.9	Schematische Darstellung einer HBM während des Inselbildungsprozesses.	67
6.1	Röntgenreflektometriemessungen an ODS/DDS-SAMs unterschiedlicher SAM-Mischungsverhältnisse.	70
6.2	Röntgenreflektometriemessungen von DMPC-(Multi)-Bilayern auf ODS, präpariert bei verschiedenen Wassertemperaturen.	72
6.3	Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Inseln auf ODS/Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 30 $^{\circ}\text{C}$	73
6.4	Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Inseln auf ODS/Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 55 $^{\circ}\text{C}$	74

6.5	Vergleich der gemessenen Röntgenreflektometriekurve einer bei 55 °C Immersionstemperatur präparierten ODS-SAM-Probe mit für zwei Schichtmodelle errechneten Kurven.	75
6.6	Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Inseln auf ODS/Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 90 °C.	77
6.7	Röntgenreflektometriemessungen von DMPC-(Multi)-Bilayern auf ODS/DDS-SAMs, präpariert bei verschiedenen Wassertemperaturen.	78
6.8	Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Schichten auf einem gemischten ODS/DDS-SAM auf Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 55 °C.	79
6.9	Vergleich der gemessenen Röntgenreflektometriekurve einer bei 55 °C Immersionstemperatur präparierten ODS/DDS-SAM-Probe mit einer errechneten Kurve.	80
6.10	Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Schichten auf einem gemischten ODS/DDS-SAM auf Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 90 °C.	81
6.11	Schematische Darstellung der ermittelten lateralen Schichttopologie bei unterschiedlichen Präparationstemperaturen auf ODS-Schichten im Vergleich zu gemischten ODS/DDS-Schichten.	83
6.12	Schematische Darstellung des Überlappbereiches zwischen DMPC-Molekülen und einem monomolekularen ODS-SAM im Vergleich zu einem zweikomponentigen ODS/DDS-SAM.	84
7.1	Ellipsometriebild einer bei ca. 50°C Quelltemperatur präparierten Probe.	86
7.2	Ellipsometriebild einer bei ca. 95°C Quelltemperatur präparierten Probe.	86
7.3	NC-AFM-Aufnahmen einer adsorbierten DMPC-Schicht auf einer 4 min UV-belichteten ODS-Probe.	88
7.4	Röntgenreflektometriemessung sowie Simulationen anhand von 2 Schichtmodellen eines mit DMPC beschichteten ODS-SAMs, der 4 min mit UV-Licht bestrahlt wurde.	90
7.5	Vertikaler Elektronendichteverlauf des Schichtmodells 2.	91
7.6	Schematische Darstellung eines DMPC-Monolayers auf einem mittels UV-Bestrahlung hydrophilisierten ODS-SAM.	91
7.7	Nc-AFM-Aufnahme sowie Histogramm der Höhen einer unbelichteten ODS-Probe nach der Immersion in DMPC-Lösung.	92
7.8	Röntgenreflektometriemessungen einer unbelichteten ODS-Probe vor sowie nach der Immersion in der DMPC-Lösung.	93
7.9	Ellipsometrie-Aufnahme der DMPC-Adsorption auf einem mittels UV-Bestrahlung erzeugten hydrophil/hydrophob Musters auf einem ODS-SAM.	94
7.10	Schematisches Modell der Adsorption von DMPC im Übergangsbereich von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Oberfläche.	95

Verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
AES	Auger Electron Spectroscopy (Augerelektronen-Spektroskopie)
DMPC	Dimyristoylphosphatidylcholine
DPPC	Dipalmitoylphosphatidylcholine
DDS	Dodecylsiloxan
DTS	Dodecyltrichlorsilan
HBM	Hybrid Bilayer Membrane (Hybriddoppelschichtmembran)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MFM	Magnetic Force Microscope (Magnetkraftmikroskop)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ODS	Octadecylsiloxan
OTES	Octadecyltriethoxysilan
OTS	Octadecyltrichlorsilan
PEEM	Photoelektronenemissionsmikroskop
SAM	Self-Assembled Monolayer (Selbstorganisierte Monolage)
SNOM	Scanning Nearfield Optical Microscope (Rasternahfeldmikroskop)
SPM	Scanning Probe Microscope (Rastersondenmikroskop)
SThM	Scanning Thermal Microscope (Wärmeleistungsmikroskop)

STM	Scanning Tunneling Microscope (Rastertunnelmikroskop)
UHV	Ultra High Vacuum (Ultrahochvakuum)
UV	Ultra Violet (Ultraviolett)

Kapitel 1

Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte waren auf feste Substrate gestützte Lipidschichten ein Feld intensiver Forschung [1-4]. Die strukturelle Ähnlichkeit von unterstützten Lipiddoppelschichten mit einer cytoplasmischen Membran, die jede biologische Zelle räumlich definiert und deren Basis Lipide in Form einer Doppelschicht sind [5], macht sie zu einem hoch interessanten biomimetischen Modellsystem zum Studium von Zellprozessen wie Zellerkennung [6], enzymatischer Aktivität von Membranproteinen [7] oder Ionen-transport [8,9], die alle auf die Zellmembran lokalisiert sind. Über eine Vielzahl von Anwendungen, die auf unterstützten Lipiddoppelschichten basieren, wie die Entwicklung von Biosensoren [7,10], die Kristallisation von Membranproteinen [11,12] und die Immobilisierung von DNA [13] wurde berichtet.

Gestützte Lipiddoppelschichten können als selbstorganisierte zweidimensionale flüssige Systeme angesehen werden, deren strukturelle Eigenschaften von einem komplizierten Wechselspiel zwischen elektrostatischen, sterischen, van der Waals- und Hydratationskräften kontrolliert werden. Durch den Fakt, dass die laterale Fluidität der unterstützten Doppelschicht (beide Einzelschichten können lateral frei diffundieren) essentiell für die Membranfunktion in einer Zelle ist, spielt die Wechselwirkung zwischen Lipidschicht und dem darunter liegendem Substrat eine wichtige und kritische Rolle. Zur Erhaltung der natürlichen Membraneigenschaften wurden in Wasser quellfähige (hydrophile) Polymer- oder Polyelektrolytpolster an der Grenzfläche zwischen Substrat und Membran verwendet, die als deformierbares und mobiles Substrat agieren, das vergleichbar mit dem Zytoskelet lebender Zellen ist [14]. Solche „weich“ abgestützten Lipiddoppelschichten können durch die Präsenz des unterstützenden Polymergels, das einen Wasserfilm zwischen festem Substrat und Membran einschließt, vom Substrat nahezu ungestört existieren, was die natürliche Fluidität mit einschließt [15].

Eine *hybrid bilayer membrane* (HBM) [16-19] besteht aus einer selbstagregierenden Monolage (SAM), die kovalent an eine anorganische Substratoberfläche gebunden ist und eine Teilschicht der Doppelschichtmembran repräsentiert, sowie einem Lipidmonolayer, der die obere Teilschicht der Membran repräsentiert. Entwickelt wurde dieses Modellsystem von C. W. Meuse et al. um die Stabilität dieses Systems an Luft zu verbessern [20].

Eine wichtige Eigenschaft von Doppelschichtmembranen ist der Hauptphasenübergang, bei dem flüssigkeitsähnliche Kohlenstoffketten während des Kühlens abrupt zu einer ausgestreckten Form übergehen [21]. Die Temperatur dieses Hauptphasenübergangs der nicht nur an Lipidvesikeln sondern auch an unterstützten Doppelschichten und HBMs beobachtet wurde, spielt eine entscheidende Rolle.

Die Aufgabe dieser Arbeit wurde von der Fragestellung geleitet, wie mittels gezielter Modifikationen des unten liegenden SAMs die Struktur von Lipidfilmen, die in einem Selbstorganisationsprozess auf dieser Schicht aufwachsen, gesteuert werden kann.

Während sterische und Hydratationskräfte eine entscheidende Rolle bei der strukturellen Organisation von Lipidfilmen im voll hydratisierten Zustand (unter Wasser) spielen, soll-

ten die langreichweitigen van der Waals Wechselwirkungen die intermolekularen Kräfte zwischen SAM und Lipid an Luft dominieren. Ein besseres Verständnis dieser molekularen Wechselwirkungen wurde in dieser Arbeit über eine Reihe von Modifikationen, die sowohl die Phospholipidsschicht aber insbesondere die SAM-Schicht betrafen, angestrebt:

- Da HBMs einen vielversprechende Ansatz zur Entwicklung von an Luft unter Umgebungsbedingungen arbeitenden Biosensoren liefern, ist ein Verständnis der Stabilität und auch der Ursachen, die zu einer Degradierung führen, von großem Interesse. Da bekannt ist, dass die Hauptphasenübergangstemperatur sowohl von dem Hydratisierungsgrad [22] als auch von Peptid-Inkorporationen [23] beeinflusst wird, ist zu vermuten, dass auch die Langzeitstabilität infolge veränderter Fluidität tangiert wird. Die Erkenntnis, dass beschädigte Lipiddoppelschichten bei vorhanden sein von zusätzlichen Lipidmolekülen sich in einem Selbstheilungsprozess reparieren [24], wirft sofort die Frage auf, ob dieser Prozess auch bei degradierten HBMs abläuft.
- Die Bindungsstärke zwischen Lipidschicht und SAM, die an Luft nur durch van der Waals Kräfte bestimmt wird, sollte auf einer glatten Oberfläche kleiner sein als auf einer korrigierten Oberfläche. Durch einen Vergleich der lamellaren und lateralen Struktur von Phospholipidfilmen, die auf diesen beiden unterschiedlich Oberflächen aufgewachsen sind, wurde diese Vermutung experimentell untersucht. Eine Möglichkeit, die Rauigkeit der SAM-Schicht zu verändern, ergab sich durch Verwendung von zwei verschiedenen Molekülen zum Aufbau der Schicht, die nur in der Kettenlänge variieren. Solche zweikomponentigen SAMs, die gegenüber einkomponentigen SAMs eine „rauere“ Oberfläche aufweisen, wurden schon von Bain et al. [25] zur Kontrolle von Oberflächeneigenschaften eingesetzt. Sie benutzten einen hydroxylterminierten Thiol-SAM auf einer Goldoberfläche, der aus zwei unterschiedlich langen Molekülarten aufgebaut war, und bestimmten eine signifikante Zunahme des Wasser-Kontaktwinkels im Falle des gemischten SAMs. Eine Verbiegung der längeren Alkylketten resultiert in der Exposition von Methyl- und Hydroxylgruppen an der Oberfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche gemischten SAMs auf der Basis von Alkylsiloxan-Filmen auf hydroxylierten Si-Oberflächen präpariert und untersucht.
- Photochemische Prozesse, hervorgerufen durch UV-Bestrahlung mittels einer Eximer-Lampe, sind ein weiteres Verfahren zur Modifikation einer SAM-Oberfläche [26-29]. Durch gezielte Auswahl der Belichtungsparameter ist es möglich, einen Alkyl-SAM so zu verändern, dass die ursprünglich hydrophobe Oberfläche (Wasserkontaktwinkel ca. 110°) in eine hydrophile Oberfläche (Wasserkontaktwinkel ca. 45°) umgewandelt wird. Zudem lässt dieses Verfahren die Verwendung von Belichtungsmasken zu, mit denen laterale hydrophil/hydrophob-Strukturen im Mikrometerbereich auf den SAM-Oberflächen erzeugt werden könnten.
Ein signifikanter Unterschied in der Hydrophilizität einer Oberfläche sollte dementsprechend einen Einfluss auf die Ausrichtung der amphiphilen Lipidmoleküle, die einen hydrophilen und ein hydrophoben Bereich besitzen, haben. Übergänge von hydrophoben zu hydrophilen Oberflächenbereichen bieten nicht nur eine Möglichkeit zur Untersuchung der Adsorption im Übergangsbereich unter lateral variierenden Bedingungen, sondern könnten auch zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Lipidmolekülen führen.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die verwendeten organischen Schichtsysteme gegeben. Im Anschluss werden die verschiedenen zur Charakterisierung dieser organischen Schichtsysteme verwendeten Analysemethoden vorgestellt.

2.1 Self-Assembled Monolayers (SAMs)

Als selbstorganisierte Monolagen bezeichnet man molekulare Verbände, die sich spontan durch Immersion eines geeigneten Substrates in eine Lösung, bestehend aus einer oberflächenaktiven Substanz in einem organischen Lösungsmittel [30], durch Wachstum aus der Gasphase [31] oder durch Mikro-Contact-Printing [32,33] bilden. Vom energetischen und strukturellen Standpunkt gesehen, lassen sich alle selbst organisierten Moleküle in drei Teile gliedern: Kopfgruppe, Spacer und Endgruppe (siehe Abbildung 2.1).

Die Kopfgruppe wird über einen exothermen Prozess an die Substratoberfläche gebunden. Die sehr starken Molekül-Substrat-Wechselwirkungen resultieren in einer chemischen Bindung der Kopfgruppe an einen spezifischen Oberflächenplatz. Diese Bindung kann kovalent, kovalent mit einem polaren Anteil oder auch ionisch sein. Die damit verbundenen Bindungsenergien liegen im Bereich von einigen 10 kcal/mol (10 kcal/mol entsprechen 0,435 eV pro Bindung) [30].

Der Spacer, der sich zwischen Kopf- und Endgruppe befindet, und oft den größten Teil des Moleküls ausmacht, besteht meist aus einer Alkylkette oder Phenylringen. Die intermolekularen van der Waals Kräfte sind in der Größenordnung von weniger als 10 kcal/mol (exotherm) [30]. Dieser Teil des Moleküls ist verantwortlich für die Bildung einer hoch geordneten und dichten Schicht, nachdem die SAM-Moleküle an die Substratoberfläche gebunden sind.

Die Endgruppe bildet den Abschluss des SAM zur Umgebung und bestimmt zum großen Teil die chemischen Eigenschaften der Schichtoberflächen.

Die Möglichkeit, Kopf- und Endgruppe der den SAM bildenden Moleküle fast beliebig zu wählen, macht diese Schichten zu exzellenten Systemen für ein fundamentales Verständnis von Phänomenen, die durch konkurrierende intermolekulare-, Molekül-Substrat- und Molekül-Lösungs-Wechselwirkungen wie Wachstum, Benetzung, Adhäsion, Reibung und Korrosion beeinflusst werden [34].

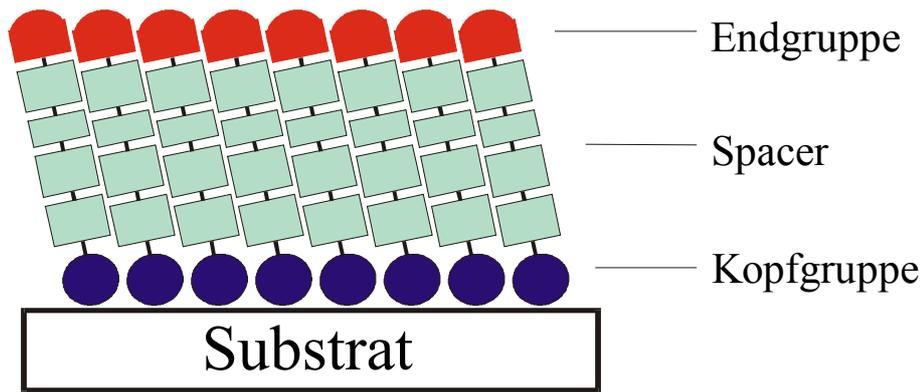


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer SAM-Schicht.

Ein Grossteil der SAMs lässt sich zwei Gruppen zuordnen. Zur ersten gehören SAMs mit einer Thiol- bzw. Mercapto-Kopfgruppe, die Bindungen mit verschiedenen Metalloberflächen (z.B. Au, Pt, Ag) ausbilden [30,35].

Zur zweiten Gruppe sind die Silan-basierenden SAMs zu zählen, die über eine Silan-Kopfgruppe eine Bindung zu verschiedenen hydroxylierten Oberflächen wie z.B. Siliziumoxid [67], Chromoxid [36], Aluminiumoxid [68], Glimmer [69], und Glas [37] ausbilden.

Die Untersuchungen von geordneten chemisorbierten SAMs begannen 1980 mit einem Bericht über adsorbiertes Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf Siliziumoxid und Aluminiumoxid [37]. Im Jahre 1983 konnte gezeigt werden, dass Dialkyl-Disulfide auf einer Goldoberfläche eine organisierte Monolage bilden [38].

In der Folgezeit konnten deren Eigenschaften charakterisiert [39] sowie interessante Einsatzmöglichkeiten demonstriert werden [40].

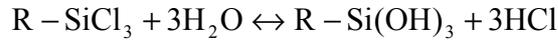
Aufgrund ihrer chemischen Stabilität gegenüber vielen Ätzlösungen verbunden mit seiner geringen Dicke zeigten diese Schichten Potential als Resist für lithographische Anwendungen im Nanometerbereich [41]. Zur Erzeugung von lateralen Strukturen in den SAM-Resistfilmen wurden vielfältige Verfahren bzw. Geräte eingesetzt. Beispiele dafür sind Strukturierungen mittels STM-Spitze [42-46], Elektronenstrahl [47-49], Atomstrahl [50,51], oder auch UV-Licht [52-54]. Die Übertragung der Strukturen in das darunter liegende Substrat kann dann entweder über selektives Ätzen oder durch selektive Deposition geschehen [55]. Neben diesen Nanostrukturen erzeugenden Eigenschaften wurde gezeigt, dass SAMs auch selbst als Nanostruktur in Form von ultradünnen Isolatorschichten [56], Dioden [57] in mikro- bzw. nanoelektronischen Elementen aber auch in mikromechanischen Systemen zur Reduktion der Adhäsion [58] geeignet sind.

Ein weiteres Einsatzgebiet, das in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist die Immobilisierung von Nanopartikeln [59], Proteinen [60-62], Antikörpern [63] und DNA [64] mit dem Ziel der Entwicklung von Biosensoren [65].

2.1.1 Octadecyltrichlorsilan OTS

n-Octadecyltrichlorsilanmoleküle ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$) [66], die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind der Gruppe der Alkylchlorsilane zuzuordnen, die zu den meist studierten Systemen gehören. Sie bilden eine organisierte Monolage auf verschiedenen hydroxylierten Oberflächen wie z. B. Siliziumoxid [67], Glas [37], Titanoxid [30], Aluminiumoxyd [68] und Glimmer [69] aus.

Verantwortlich für die Bindung der Moleküle an die Oberfläche ist die Trichlorsilan-Kopfgruppe ($-\text{SiCl}_3$). Es wird davon ausgegangen, dass in einem ersten Schritt Silanolmoleküle durch Austausch der Chloratome mit Hydroxylgruppen bei folgender Reaktion mit Spuren von Wasser in der Adsorbatlösung entstehen:



In zweiten daran anschließenden Schritt reagieren diese Silanolmoleküle mit anderen Silanolmolekülen und mit Hydroxylgruppen der Substratoberfläche und es entsteht ein zweidimensionales laterales Netzwerk aus Polysiloxanen [70]. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Fall von OTS-Molekülen als SAM-Precursor wird die entstandene selbstorganisierte Monolage Octadecylsiloxan (ODS)-SAM genannt [73].

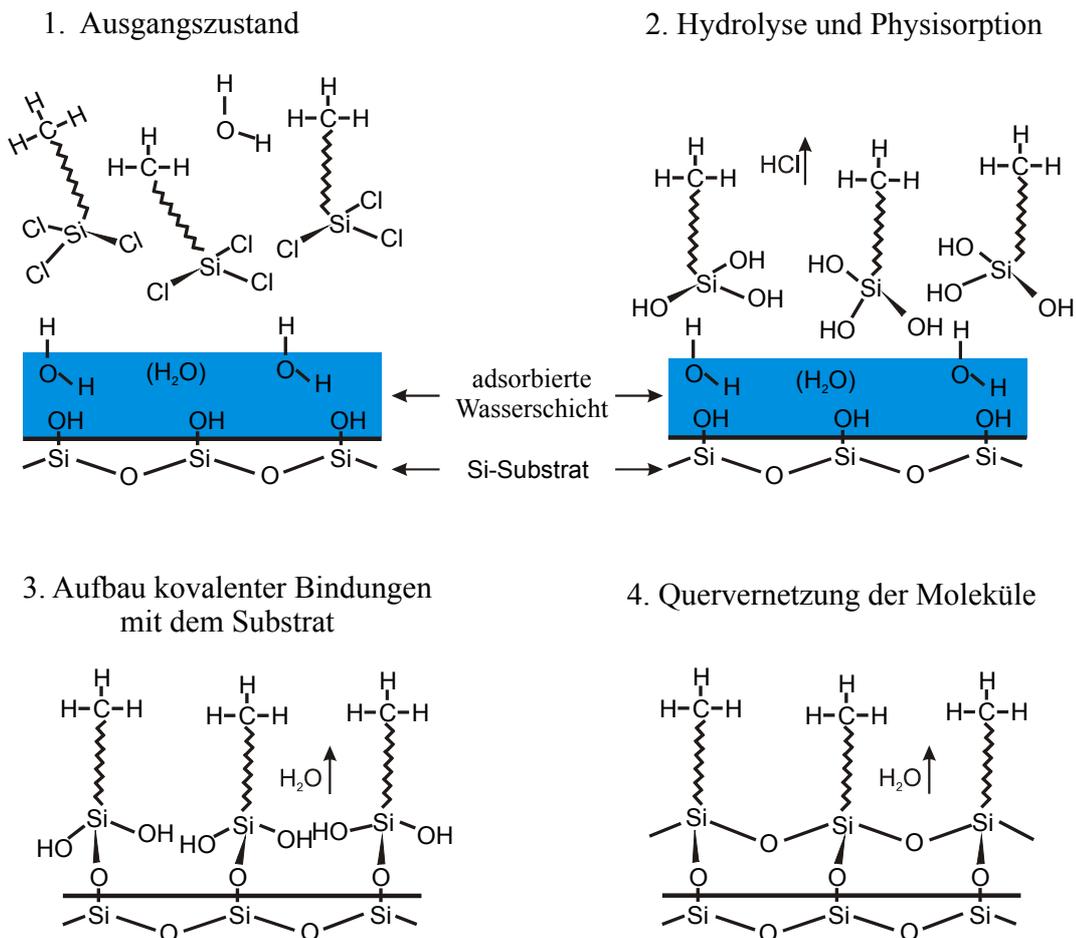


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Reaktionsweges beim Aufbau einer ODS-SAM-Schicht.

Neuere AFM-Messungen deuten darauf hin, dass selbstorganisierten Monolagen aus OTS auf Silizium ein Inselwachstumsprozess zugrunde liegt [71-73]. Das Filmwachstum startet mit der Adsorption von fraktal geformten Inseln an der Oberfläche. In Abbildung 2.3 ist ein nc-AFM-Bild einer ODS-Schicht in diesem Wachstumsstadium auf Glimmer dargestellt. Allerdings wurde hier nicht OTS sondern OTEs (Octadecyltriethoxysilan; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$) [74], das sich nur durch eine andere Kopfgruppe vom OTS unterscheidet, als SAM-Precursor verwendet.

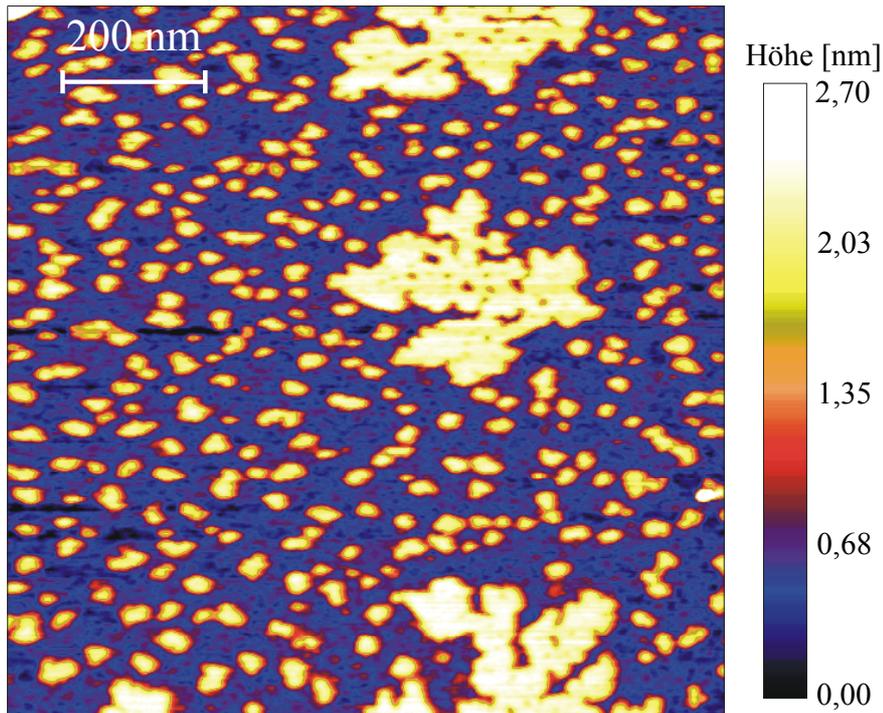


Abbildung 2.3: *Nc*-AFM-Aufnahme von ODS-Inseln auf Glimmer. Immersionszeit ca. 20 s [75].

Anschließend wachsen diese Inseln in einem sehr viel langsameren Prozess durch die Adsorption von Monomeren aus der Lösung.

Untersuchungen des Wachstumsprozesses von ODS Monolagen bei unterschiedlichen Lösungsmitteltemperaturen zeigten eine ausgeprägte Abhängigkeit. Während bei Temperaturen unter 16 °C Inselwachstum statt fand, führten Temperaturen über 40 °C zu homogenem Wachstum. Im Zwischenbereich wurde beides beobachtet [76].

Mittels Infrarot-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass Wasser die Alkylketten durchdringt und sich an Silanol-Gruppen der Siliziumoxidoberfläche oder der OTS-Moleküle bindet [77]. Dies ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

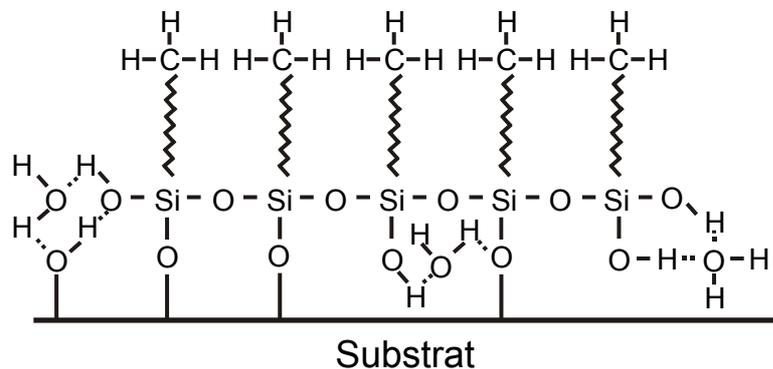


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der möglichen Bindungsplätze für die H_2O Adsorption an einer Organosilanmonolage.

Durch heizen des Filmes auf 150 °C konnte durch Quervernetzung der Silan-Kopfgruppen die Anzahl der Silanolgruppen, die für die Wasseradsorption verantwortlich sind, verringert werden [77,78].

Die Dicke einer ODS-Schicht auf Siliziumoxid wurde mittels verschiedener Verfahren bestimmt:

Messverfahren	Schichtdicke	Referenz
Ellipsometrie	2,65 ± 0,35 nm	D. Vuillaume et al [79]
XPS	2,7 nm	K. Bierbaum et al [80]
AFM	3,0 ± 0,2 nm	M. Garcia-Parajo et al. [81]
AFM an ODS-Inseln	2,54 ± 0,25 nm	P. Harder et al [82]
AFM an ODS-Inseln	2,7 ± 0,1 nm	E. Barrena et al. [88]

Mittels kombinierter NEXAFS- und XPS-Studien konnte eine Verkippung der Alkylketten eines ODS-SAM auf nativen Siliziumoxid von mehr als 10° zur Oberflächennormalen ausgeschlossen werden [80]. Unter der Annahme, dass die Alkylketten eine all-trans Konformation senkrecht zu Oberfläche bilden, ergibt sich für die Schichtdicke ein theoretischer Wert von 2,62 nm [71].

Die Packungsdichte dieser Schichten wurde aus Röntgenreflexionsdaten errechnet. Die ermittelten Flächen von $0,21 \pm 0,03 \text{ nm}^2$ [78] bzw. $0,225 \pm 0,025 \text{ nm}^2$ [83] pro RSi-Gruppe entsprechen ungefähr der Oberflächendichte von Silanolgruppen auf natürlichen Siliziumoxid (1 pro $0,2 \text{ nm}^2$ [78]).

Alkylsilanmonolagen sind unter UHV Bedingungen stabil bis zu Temperaturen von 740 K [84], unter N₂-Atmosphäre bis ca. 675 K [85]. Oberhalb dieser Temperatur brechen die C-C-Bindungen in den Alkylketten, was eine allmähliche Abnahme der Kettenlänge zur Folge hat [84]. In Luft beginnen ODS-Filme schon bei ca. 150 °C zu degradieren, was mittels Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen wurde [86].

ODS auf Silizium stellt eine dünne Isolatorschicht dar, da sowohl der Energieoffset zwischen dem Siliziumleitungsband und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) der Alkylketten 4,1-4,3 eV als auch der Energieoffset zwischen dem Siliziumvalenzband und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) der Alkylketten 4,1-4,5 eV beträgt [79].

2.1.2 Dodecyltrichlorsilan DTS

n-Dodecyltrichlorsilanmoleküle (CH₃(CH₂)₁₁SiCl₃) [87], die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, unterscheiden sich vom OTS nur durch einen kürzeren Spacer. Dies hat zur Folge, dass bis auf wenige Abweichungen DTS- und OTS-Moleküle ein nahezu identisches Verhalten zeigen.

Der signifikanteste Unterschied ergibt sich aus der abweichenden Spacerlänge, die zu einer geringeren SAM Schichtdicke führt. Die Alkylkette des DTS ist im Vergleich zum OTS um 6 CH₂-Gruppen kürzer, was bei einem Beitrag von 0,126 nm pro CH₂-Gruppe bei einer all-trans Konformation [30] zu einer um 0,76 nm kürzeren Kette und somit zu einer nur 1,86 nm dicken Monoschicht führen sollte. Die mittels Ellipsometrie ($1,83 \pm 0,25 \text{ nm}$) [79] und mittels AFM ($2,0 \pm 0,1 \text{ nm}$) [88] ermittelten Schichtdicken für DDS-SAMs stehen in guter Übereinstimmung mit diesem theoretischen Wert.

Aufgrund der verkürzten Alkylkette und den daraus resultierenden schwächeren van der Waals Kräften zwischen den einzelnen Molekülen wurde ein Einfluss der Lösungsmitteltemperatur auf die Ordnung der SAM-Schichten erwartet und gemessen. Als kritische

Lösungsmitteltemperatur, unterhalb der hochgeordnete Schichten entstehen, wurde beim DTS 6°C, beim OTS hingegen 28°C bestimmt [89].

2.2 Phospholipid-Schichtsysteme

In diesem Unterkapitel wird zuerst eine kurze Zusammenfassung zur Einordnung und zu den Eigenschaften von Phospholipiden gegeben. Daran anschließend wird auf die „Supported Bilayer Membranen“, die „Hybrid Bilayer Membranen“ und die „Heads-Down Monolayer“ eingegangen, die als Modellsysteme für biologische Membranen Anwendung finden. Dabei wird auch kurz auf die Präparationsmethoden sowie die Analysemethoden zur Untersuchung solcher Systeme hingewiesen. Anschließend wird das in dieser Arbeit verwendete Phospholipid-Molekül DMPC beschrieben. Zum Schluss wird das Peptid Gramicidin behandelt, das in einige ODS-DMPC-Hybridschichten eingebaut wurde.

2.2.1 Phospholipide

Phospholipide gehören zur Klasse der Lipide, die wasserunlösliche, in organischen Lösungsmitteln aber sehr gut lösliche Biomoleküle sind. Lipide haben ein breites Spektrum biologischer Funktionen: Sie dienen als Brennstoffmoleküle, als hochangereicherte Energiespeicher, als Signalmoleküle und als Membrankomponenten ([90], S 278).

Die Phospholipide kommen in allen biologischen Membranen vor und sind dort meist auch Hauptbestandteil ([90], S 278).

Phospholipide leiten sich entweder vom Glycerin, einem Drei-Kohlenstoff-Alkohol, oder von dem komplexeren Alkohol Sphingosin ab. Phospholipide, die sich vom Glycerin ableiten, heißen Phosphoglyceride. Ein Phosphoglycerid besteht aus einem Glycerinrückgrat, zwei Fettsäureketten und einem phosphorylierten Alkohol. Die Phosphosphingoside sind aus einem Sphingosinrückgrat, an das eine Fettsäure sowie ein phosphorylierter Alkohol gebunden sind, aufgebaut. In Abbildung 2.5 sind die beiden Phospholipiduntergruppen schematisch dargestellt ([90], S. 278-281).

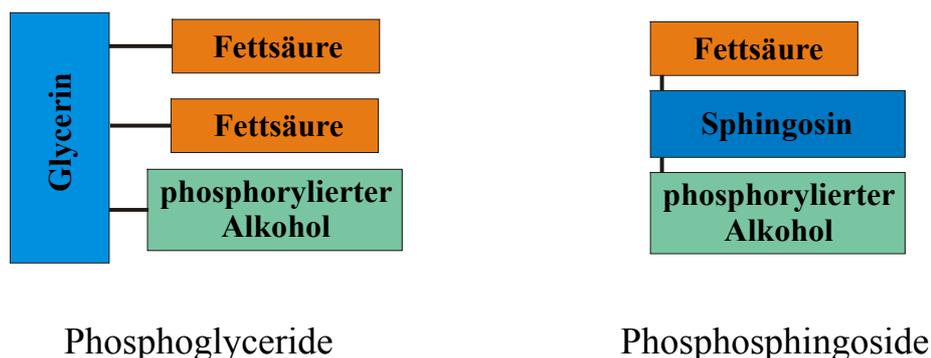


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus der Phosphoglyceride und der Phosphosphingoside.

Der phosphorylierte Alkohol besteht aus einer Phosphat-Gruppe und einer Alkoholkomponente, die gewöhnlich entweder Serin, Ethanolamin, Cholin, Glycerin oder Inositol ist ([90], S. 279).

Alle Phospholipide haben ein entscheidendes gemeinsames Merkmal: Sie sind *amphiphile* Moleküle, das heißt, sie verfügen über einen hydrophilen und einen hydrophoben Anteil. Der phosphorylierte Alkohol bildet den polaren (hydrophilen) Kopf, wo hingegen die beiden Fettsäuren den unpolaren (hydrophoben) Schwanz darstellen ([90], S. 282).

Die Existenz von hydrophilen und hydrophoben Anteilen in einem einzelnen Lipidmolekül ist der Hauptgrund für ihre Selbstorganisation in einem Lösungsmittel, wobei eine Reihe verschiedener Anordnungen gebildet werden können. Dieser Polymorphismus bringt lamellare, mizellare, aber auch hexagonale und kubische Strukturen hervor ([94], S. 166).

2.2.2 Lipid-Bilayer-Membran

Die beiden bekanntesten Strukturen, die Lipide in wässrigen Lösungen bilden, sind die Mizelle und die Doppelschichtmembran (siehe Abbildung 2.6). Die Affinität der polaren Köpfe sowie die Phobie der langen Kohlenwasserstoffketten zum Wasser sind die treibenden Kräfte, die zu ihrer Entstehung führen. Die Mizelle besitzt eine kugelige Struktur, in der die polaren Köpfe an der Oberfläche liegen und die Kohlenwasserstoffschwänze nach innen orientiert sind. Die Doppelschichtmembran ist eine bimolekulare Schicht, in der die unpolaren Schwänze im Inneren liegen ([90], S. 284).

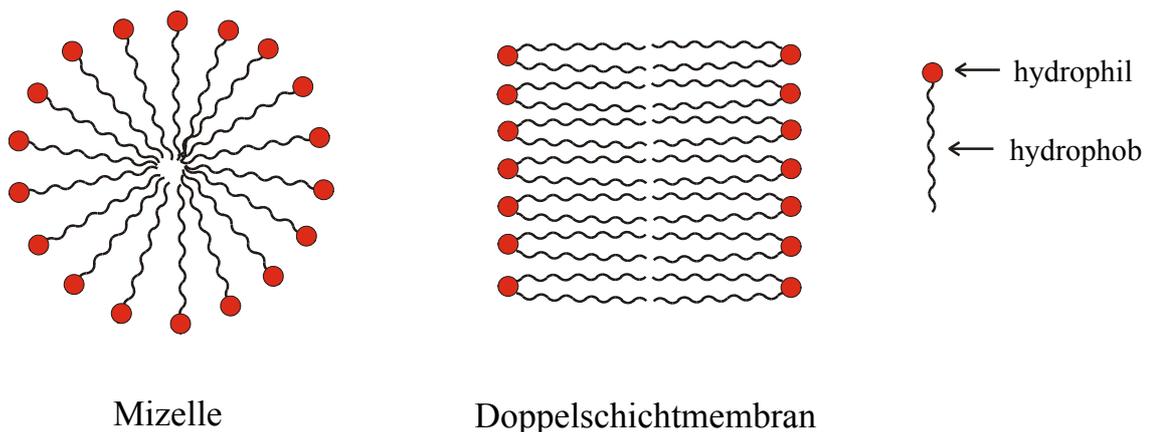


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Mizelle und einer Doppelschichtmembran.

Die bevorzugte Struktur der meisten Phospholipide in wässrigen Medien ist aufgrund der beiden Fettsäureketten, die zu sperrig sind, um in das Innere einer Mizelle zu passen, die Lipiddoppelschicht ([90], S. 284).

Verantwortlich für die Bildung von Lipiddoppelschichten sind größtenteils hydrophobe Kräfte. Zusätzlich existieren van der Waals Anziehungskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffschwänzen. Schließlich bilden sich noch elektrostatische Bindungen und Wasserstoffbrücken zwischen den polaren Köpfen und den Wassermolekülen der Umgebung aus ([90], S. 284 f.).

Eine Suspension von Phospholipiden in Wasser bildet multilamellare Vesikel mit einer zwiebelschalenartigen Anordnung von Lipiddoppelschichten. Unter Beschallung (Vibration durch Ultraschall) entstehen daraus Liposomen – geschlossene, sich selbst versiegelnde, flüssigkeitsgefüllte Vesikel, begrenzt durch eine einzige Doppelschicht ([91], S. 274). Phospholipid-Doppelschichten zeigen verschiedene Phasen als Funktion der Temperatur und des Hydratisierungsgrades infolge des Wechselspiels verschiedener Kräfte [92]. Die

Lage der Phasenübergänge ist außerdem von der Kettenlänge und dem Sättigungsgrad der Fettsäuren sowie den Endgruppen abhängig [93].

Unter physiologisch relevanten Bedingungen, was auch impliziert, dass die Lipiddoppelschichten im komplett hydrierten Zustand vorliegen, sind die Lipide in der ungeordneten Flüssigkristall- oder L_α -Phase ([94], S. 25). Zu niedrigeren Temperaturen hin folgt dann der Phasenübergang zu der Gelphase (L_β') und dann zur Subgelphase (L_c). In der Gelphase sind die Ketten voll ausgestreckt (all trans) und die Phospholipidmoleküle ordnen sich innerhalb eines Lipidmonolayers zu einer dicht gepackten hexagonalen Aufstellung an, wohingegen die Subgelphase durch eine zusätzliche Orientierung der Moleküle zwischen den beiden Einzelschichten eines Bilayers charakterisiert ist ([94], S. 26-30). Zusätzlich existiert bei einigen Phospholipiden bei einem hohen Hydratisierungsgrad zwischen der L_α - und der L_β' -Phase, die Ripple-Phase (P_β'), die durch eine periodische Höhenmodulation im Bilayer gekennzeichnet ist [95,96]. Der Übergang von der Gel- zur Flüssigkristallphase ($L_\beta' \rightarrow L_\alpha$), der primär mit einem Schmelzen der Kohlenwasserstoffketten korrespondiert, wird als Hauptphasenübergang bezeichnet ([94], S. 26).

Schon relativ früh wurde mit der Untersuchung dieser Systeme begonnen. Die dabei eingesetzten Analyseverfahren waren hauptsächlich die Röntgenstreuung [97,98], die Neutronenstreuung [99], NMR [100], sowie die Infrarotspektroskopie [101]. Aufgrund der Bedeutung von Lipid-Wasser-Systemen als Modell für biologische Membranen, in Verbindung mit der Entwicklung neuer Analysemethoden, setzte in den letzten Jahren ein erneutes Interesse an diesen Systemen ein. Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) [102,103] und auch Computersimulationen zur Molekulardynamik [104,105] haben beim Studium von Lipid-Wasser-Systemen Einzug gehalten und sind zu unverzichtbaren Analysetools geworden.

2.2.3 Supported Lipid Bilayer

Da es für viele der oben beschriebenen Analyseverfahren unumgänglich ist, dass die untersuchten Moleküle bzw. Schichten auf festen Unterlagen immobilisiert sind [106], wurden über die Jahre eine Reihe von Techniken zur Präparation von *Supported Lipid Bilayers* entwickelt. Die beiden wichtigsten Verfahren zur Präparation von Lipidschichten auf Substraten sind die Langmuir-Blodgett-Technik [107] und die Vesikelfusionstechnik [108,109]. Bei der Langmuir-Blodgett-Technik wird die Eigenschaft von amphiphilen Molekülen zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht an der Wasser-Luft-Grenzfläche genutzt. Mittels Barrieren werden auf einer Wasseroberfläche aufgebraute Lipidmoleküle komprimiert, bis eine hoch geordnete Schicht entsteht, die dann mittels vertikaler Transformation durch diese Oberfläche auf ein geeignetes Substrat übertragen wird. Bei der Vesikelfusionstechnik werden vorher in einer wässrigen Lösung präparierte Lipidvesikel mittels Immersion auf eine geeignete Substratoberfläche übertragen. Bei Berührung der Vesikel mit der Substratoberfläche zerplatzen diese und es kommt zur Ausbildung einer Lipidschicht.

Zur Immobilisierung von Lipidschichten werden eine Reihe von Substraten, wobei Metalle [110], Metalloxide, Glimmer [111], Silizium [112] und Glas [113] die häufigsten sind, verwendet. Auf Metallen oder Metalloxiden ist allerdings die Mobilität der Lipidmoleküle stark beeinträchtigt [106]. Silizium und Glas bilden wegen ihrer hydrophilen Oberflächen einen ca. 1 nm dicker Wasserfilm aus, der zwar eine laterale Bewegung der Lipidmoleküle zulässt, aber eingebaute Transmembranproteine in der Beweglichkeit behindert [114]. Um die natürlichen Eigenschaften der Membran zu erhalten, wurden Verfahren entwickelt, den Bilayer etwas vom Substrat zu entfernen. Dazu kommen oft in Wasser

quellfähige Polymere- oder Polyelektrolyt-Puffer als Abstandhalter zum Einsatz [106]. In Abbildung 2.7 ist solch ein Schichtsystem schematisch dargestellt.

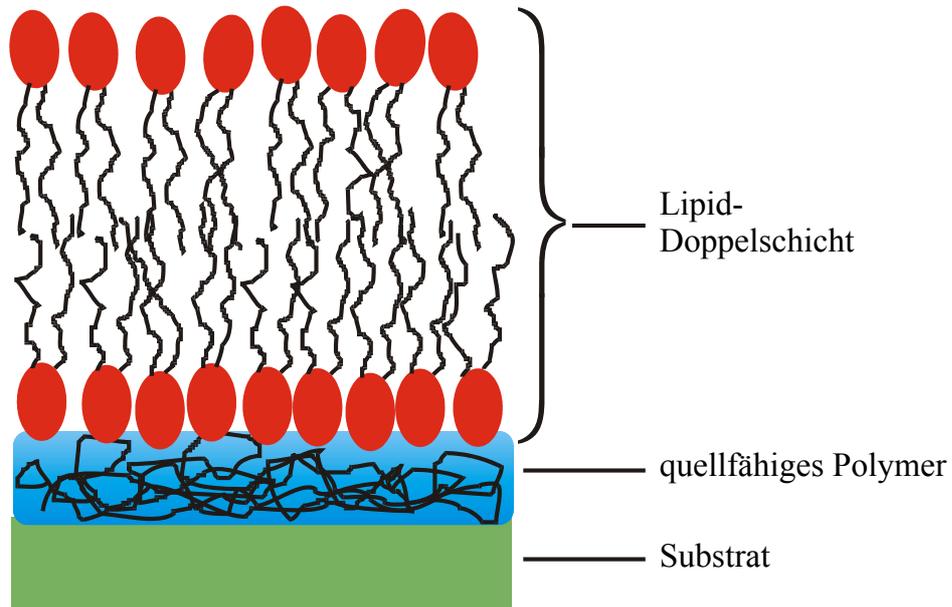


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Supported Lipid Bilayers.

2.2.4 Hybrid Bilayer Membran (HBM)

Ein weiterer Weg, zu einem biomimetischen Modellsystem einer Biomembran zu kommen, ist der Aufbau eines Bilayers bestehend aus einem Phospholipid Monolayer auf einem SAM (siehe Abbildung 2.8). Solche Systeme, *Hybrid Bilayer Membran* (HBM) genannt, können über eine Reihe verschiedener Techniken präpariert werden, wobei die Vesikelfusionstechnik und die Langmuir-Blodgett-Technik am häufigsten verwendet werden.

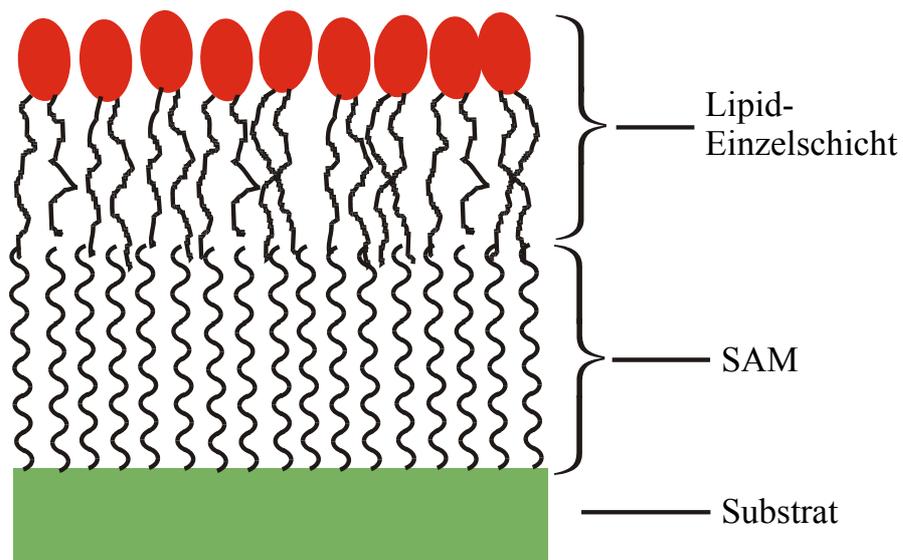


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Hybrid Bilayer Membran.

Bei der Vesikelfusionstechnik wird ein mit einem methylterminierten SAM beschichtetes Substrat in eine Phospholipidvesikel enthaltende wässrige Umgebung gelegt. Es wird vermutet, dass die treibende Kraft für die Selbstorganisation der Phospholipide auf dem SAM ein hydrophober Effekt ist, bei dem die hinzugefügte Phospholipidschicht zu einer Abnahme der freien Energie der SAM-Wassergrenzfläche führt [115]. Da ein Lipidvesikel eine über längere Zeiträume metastabile Struktur ist, wird erwartet, dass der Umbau eines Bilayervesikels zu einer Monoschicht über eine signifikante Energiebarriere läuft [116].

Bei der Langmuir-Blodgett-Technik wird ein Lipidmonolayer an der Luft-Wasser-Grenzfläche auf ein mit einem SAM beschichtetes Substrat durch Vertikaltransfer der Probe durch diese Grenzfläche übertragen [117]. Eine weitere Methode einem HBM zu präparieren, ist die Langmuir-Schäfer-Technik, bei der ein SAM beschichtetes Substrat horizontal auf die Luft-Wasser-Grenzfläche, an der sich ein Lipidmonolayer befindet, abgesenkt und wieder angehoben wird. Nach dieser Prozedur befinden sich zwei Lipidmonolayer auf dem SAM, die über einen Wasserlayer zusammengehalten werden. Der überschüssige Lipidmonolayer lässt sich durch Entzug des Wasserlayers mittels eines auf die Oberfläche gelegten Filterpapiers erreichen [118]. Diese beiden zuletzt genannten Methoden haben aber einen Nachteil bezüglich der Einlagerung von Proteinen in die Membran, da die Lipide, bevor sie auf die Luft-Wasser-Grenzfläche ausgebreitet werden, in organischen Lösungsmitteln gelöst werden müssen, was die Proteinstruktur beeinflussen kann [119].

HBMs besitzen viele Eigenschaften von Zell- und Modell-Membranen wie Ionenundurchlässigkeit und Beweglichkeit der Lipidmoleküle [115], zeichnen sich aber durch eine höhere Robustheit und Stabilität aus [120].

Die am häufigsten in HBMs verwendeten SAMs sind Alkanthiole auf Au-Substraten [115,116,121], aber auch Alkylsilan-SAMs [122] sowie komplexere SAMs wie z. B. 2-Mercapto-3-n-Octylthiophene (MOT) [116] wurden verwendet.

2.2.5 Heads-Down Monolayer

Ein schon sehr früh verwendetes Modellsystem ist der *Heads-down Monolayer* der seinen Namen aufgrund der Ausrichtung der Lipidmoleküle mit der Kopfgruppe zum Substrat erhalten hat [1]. In Abbildung 2.9 ist ein Modell dieses ebenfalls auf einem Substrat immobilisierten Systems dargestellt.

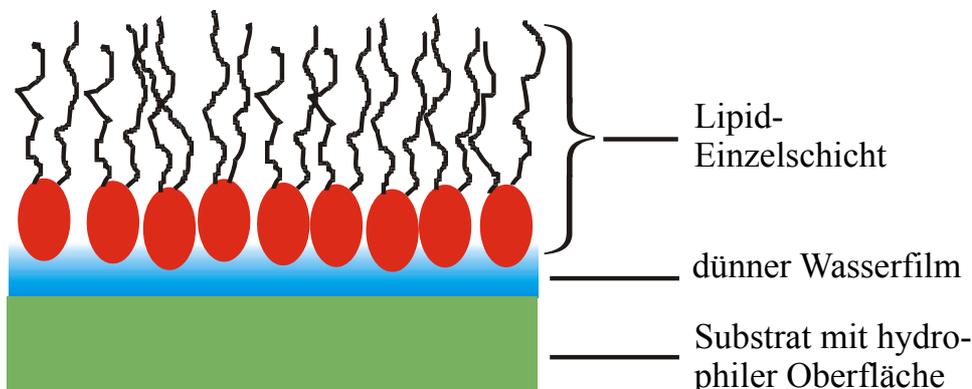


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines Heads-Down Monolayers.

Präpariert werden diese an Luft stabilen Filme gewöhnlich mittels der Langmuir-Blodgett-Technik auf Substraten, die eine hydrophile Oberfläche besitzen [123]. Ein Vorteil dieser Filme bei der Präparation über die Langmuir-Blodgett-Technik ist die Möglichkeit, den lateralen Membrandruck zu kontrollieren [124]. So wurden diese Filme oft zur Charakterisierung der Konformation und Orientierung von Peptidmolekülen unter verschiedenen Membrandrücken herangezogen [123,124].

2.2.6 L- α -Dimyristoylphosphatidylcholin (DMPC)

L- α -Dimyristoylphosphatidylcholin, auch als 1,2-Ditetradecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholin bezeichnet [125], das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, gehört zur Gruppe der Phosphatidylcholone. Das Strukturmodell dieses Moleküls [125], das ein Molekulargewicht von 677,9 g/Mol [126] hat, ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die Herstellung dieses Moleküls erfolgt überwiegend auf einem semisynthetischen Weg [127].

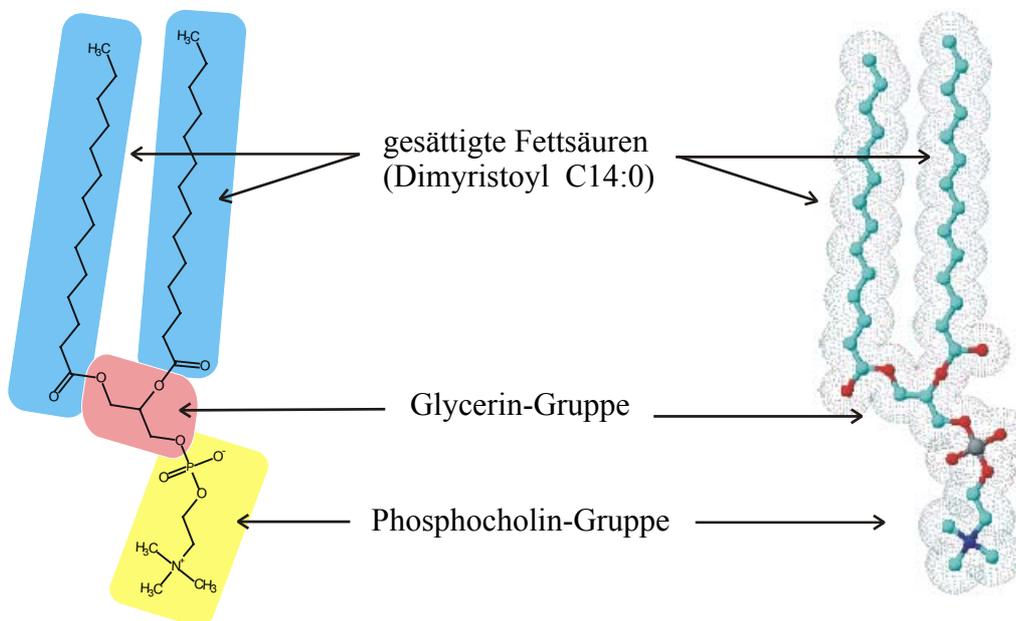


Abbildung 2.10: Aufbau des DMPC-Moleküls.

Aus DMPC-Molekülen aufgebaute Doppelschichten zeigen bei 23°C den Hauptphasenübergang von der Gel-Phase zur Flüssigphase (L_{α}) [128]. 12°C unterhalb dieser Hauptübergangstemperatur existiert ein weiterer so genannter Vorphasenübergang von der Gelphase (L_{β}') zur *Ripple*-Gelphase (P_{β}') [128].

Röntgenstreuungsuntersuchungen an Bilayern, aufgebaut aus DMPC-Molekülen ergaben in der Gelphase (10°C) eine Dicke (Abstand der Kopfgruppen $\{D_{HH}\}$) von $4,01 \text{ nm} \pm 0,01 \text{ nm}$ und eine Fläche von $0,472 \text{ nm}^2 \pm 0,005 \text{ nm}^2$ pro Lipidmolekül. Zusätzlich wurde ein Molekülkippwinkel von $32,2^{\circ} \pm 0,6^{\circ}$ bezüglich der Oberflächennormalen gemessen [129]. Needham et al. zeigten, dass mit steigenden Temperaturen dieser Kippwinkel abnimmt und knapp unterhalb der Hauptphasenübergangstemperatur in der *Ripple*-Phase etwa 24° beträgt [130]. In der Flüssigphase (30°C), in der die einzelnen Moleküle keine Nahordnung aufweisen, wurde eine Dicke (D_{HH}) von 3,44 nm und eine Molekülfläche von $0,597 \text{ nm}^2$ bestimmt [131].

Messungen von Petrache et al. an DMPC-Multischichten (Schichtstapel aus DMPC-Doppelschichten, die über einen Wasserlayer gebunden sind), im flüssigen (30°C), voll hydratisierten Zustand ergaben eine Periodendicke von 6,27 nm [131].

2.2.7 Gramicidin D

Gramicidin ist ein antibiotisches Polypeptid das von der Bodenbakterie *Bacillus brevis* während der Sporenbildungsphase produziert wird [132]. Wegen seiner Eigenschaft, dass es spezifische Kanäle für monovalente Kationen in Membranen bildet, andererseits aber sehr einfach aufgebaut ist, wurde es Gegenstand einer großen Anzahl von biophysikalischen, biochemischen und physiologischen Untersuchungen [133-135] und ist wahrscheinlich der meiststudierte und der am besten verstandene Ionenkanal [132].

Die Bezeichnung Gramicidin D steht für ein natürlich vorkommendes Gemisch, welches aus ungefähr 80% Gramicidin A, 5% Gramicidin B und 15% Gramicidin C besteht [136]. Gramicidin A ist ein lineares Polypeptid mit folgender Sequenz: Formyl-L-Val-Gly-L-Ala-D-Leu-L-Ala-D-Val-L-Val-D-Val-(L-Trp-D-Leu)₃-L-Trp-Ethanolamin [137]. Die anderen natürlich vorkommenden Isoformen des Gramicidins (B und C) haben anstelle des Tryptophans an Position 11 die Aminosäure Phenylalanin bzw. Tyrosin [136]. Die Primärsequenz besteht aus nur 15 Aminosäuren, die abwechselnd L und D Chiralität aufweisen und deren Seitenketten alle unpolar sind. Zusätzlich ist das N-Ende mit einer Formylgruppe (HCO) und das C-Ende mit einer Ethanolamingruppe (-NHCH₂CH₂OH) abgeschlossen, was die hydrophobe Natur des Gramicidins noch verstärkt [136]. Gramicidin ist aus diesem Grund in Wasser unlöslich, aber in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. Auch zeigt es eine starke Tendenz, in den hydrophoben Innenbereich von Phospholipid-Membranen zu diffundieren [132].

Gramicidin kann in Abhängigkeit von seiner Umgebung eine Reihe verschiedener Konformationen einnehmen [138]. Dieser Polymorphismus wurde in Lösungsmitteln, in Membranen und auch im festen Zustand beobachtet [139]. Die beiden Haupttypen, die bei der Faltung des Gramicidins entstehen, sind die Doppelhelix und der helikale Dimer (siehe Abbildung 2.11).

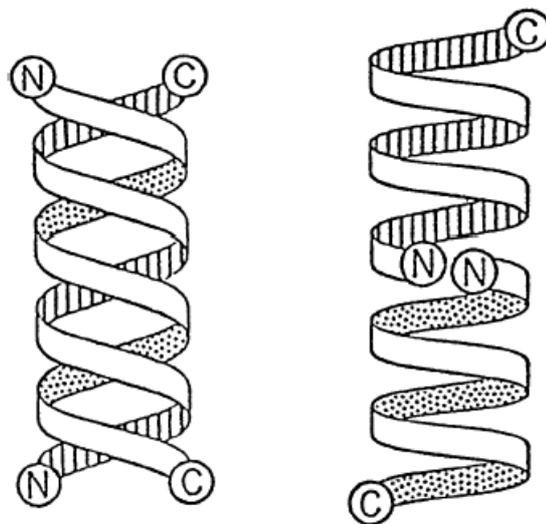


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Polypeptid-Gerüsts einer Doppelhelix (links) und eines helikalen Dimers (rechts). [132]

Die Doppelhelixform bilden zwei Gramicidin-Monomere durch Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken entlang ihrer gesamten Länge mit anschließender Spiralbildung [140]. Dieser Haupttyp entsteht allgemein in organischen Lösungsmitteln unter Bildung eines Gemisches vierer verschiedener Unterformen, deren stöchiometrisches Verhältnis von der Konzentration, dem Lösungsmittel und der Temperatur abhängt. Die Unterformen haben eine Länge zwischen 2,6 nm und 3,6 nm [132]. In Lipid-Vesikeln, die aus vielfach ungesättigten Lipiden aufgebaut sind, konnte diese Form als Hauptbestandteil beobachtet werden [141].

Die helikale Dimerform wird von zwei Gramicidin-Monomeren gebildet, die in der Mitte der Membran durch Bildung eines N-Ende zu N-Ende Dimers verbunden sind [142]. Dies ist die beherrschende Form in Membranen, deren Lipide gesättigte Fettsäuren besitzen [143].

Da die Länge jedes Monomers nur etwa 1,2-1,3 nm [132] beträgt, ist es notwendig, dass zwei Monomere Ende an Ende zusammenkommen, um das hydrophobe Innere einer Membran zu überspannen [144].

2.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskopes (STM) durch Binnig und Rohrer in den Jahren 1979 bis 1982 [145,146] brachte der Oberflächenphysik einen entscheidenden Fortschritt. Erstmals ergab sich damit die Möglichkeit der direkten Bestimmung von Oberflächenstrukturen, einschließlich nichtperiodischer Strukturen, im Realraum [147]. In den folgenden Jahren entwickelte sich eine ganze Reihe weiterer dem Rastertunnelmikroskop ähnlicher Rastersondenmikroskope [148]. Dazu zählen das Magnetkraft-(MFM) [149], das Wärmestrahlungs- (SThM) [150], das optische Rasternahfeld-(SNOM) [151] und als wichtigster Vertreter das Rasterkraftmikroskop (AFM) [152]. Diese Mikroskope konnten zur Charakterisierung von topographischen, elektronischen und magnetischen Oberflächenstrukturen auf einer bis in den Bereich atomarer Abstände reichenden Größenskala eingesetzt werden [148,153,154]. Daneben haben sich diese Geräte als hochpräzise Instrumente zur gezielten Modifikation und Strukturierung von Oberflächen im Nanometerbereich erwiesen [155-157].

Das AFM, welches schon im Jahre 1986 vorgestellt wurde, hat bezüglich seiner Einsatzmöglichkeiten entscheidende Vorteile gegenüber dem STM – es kann zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen leitender als auch nichtleitender Materialien in Luft [158], unter UHV-Bedingungen [159] sowie in Flüssigkeiten [160] herangezogen werden.

Die Rasterkraftmikroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen einer Prüfspitze, die an einem biegsamen Ausleger (Cantilever) befestigt ist, und der Probenoberfläche. Die Kräfte, die hierbei eine Rolle spielen, lassen sich in lang- und kurzreichweitige Kräfte unterscheiden. In Distanzen (d) von einigen 10 nm wirken hauptsächlich magnetische, elektrostatische und van der Waals Kräfte. Bei einer kontaminationsfreien, ungeladenen und nicht magnetischen Probe als auch Spitze dominieren die van der Waals Kräfte in diesem Distanzbereich [161]. Diese schließen Induktionskräfte (Wechselwirkungen zwischen permanenten und induzierten Dipolen), Orientierungskräfte (Wechselwirkungen zwischen zwei permanenten Dipolen) und Dispersionskräfte (Wechselwirkungen zwischen zwei induzierten Dipolen) ein. Letztere werden auch Londonsche Dispersionskräfte genannt, sind anziehend und fallen mit d^{-6} ab [162]. Bei Abständen von einigen zehntel Nanometern überwiegen dann quantenmechanische Austauschwechselwirkungen. Wird die Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht, dominieren die Coulomb- und Pauliabstoßungskräfte zwischen den Atomrümpfen von Spitze und Probe.

In Abbildung 2.12 sind die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte als Funktion des Abstandes schematisch dargestellt. Diese Kraft lässt sich mit dem Rasterkraftmikroskop in zwei Betriebsarten detektieren. Im statischen Modus erfolgt die Kraftmessung über den Nachweis der Auslenkung des Cantilevers. Da die Messspitze bei dieser Methode ständig in Kontakt mit der Oberfläche ist wird dieser Modus auch *contact mode* genannt [163]. Im dynamischen Modus wird eine Kraftgradientenmessung vorgenommen, die über eine Frequenzverschiebung, eine Phasenverschiebung oder eine veränderte Schwingungsamplitude eines nahe der Resonanzfrequenz angeregten Cantilever-Spitze-Systems detektiert wird. Dieses Prinzip nutzend wurden der berührungsfreie *Non Contact Mode* und der die Probe kurz berührende *Tapping Mode* oder *Intermittent Mode* entwickelt [164]. Jeder dieser drei Modi korrespondiert mit einem speziellen Bereich der Kraft-Abstands-Kurve. Während der *contact mode* im repulsiven Bereich und der *Non contact mode* im abnehmend attraktiven Bereich arbeitet, erstreckt sich der *tapping mode* über einen größeren Bereich mit repulsiven und attraktiven Anteilen. Im *contact mode* treten zusätzlich noch lateral wirkende Reibungskräfte auf, die mit Adhäsions- und chemischen Bindungskräften verknüpft sind [165].

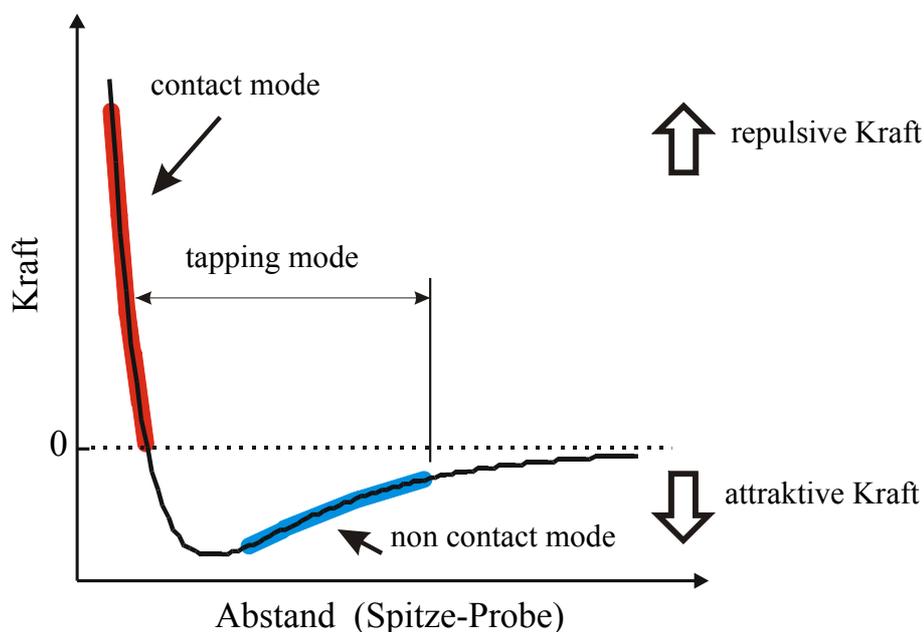


Abbildung 2.12: Kraft-Abstandskurve zwischen Spitze und Probe und die den einzelnen Bereichen zugeordneten Modi.

Im Folgenden wird auf den statischen sowie den dynamischen Messmodus genauer eingegangen, die beide in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

2.3.1 Statischer Modus

Im statischen Modus erfolgt die Kraftbestimmung auf quasistatischem Weg, indem eine an einen Cantilever befestigte Spitze mit der Probenoberfläche in Kontakt gebracht wird. Durch Abrastern der Probe in x- und y-Richtung wird die Spitze systematisch über ein definiertes Feld geführt. Ein an der Rückseite des Cantilevers reflektierter Laserstrahl, dessen Reflex mittels einer Quadrantendiode detektiert wird, liefert Daten über die Verbiegung als auch über die Verdrillung des Cantilevers beim Abrastern. Die Verbiegung

des Cantilevers steht in einem linearen Zusammenhang mit der auf ihn wirkenden Normalkraft (Kraft senkrecht zur Oberfläche) mit der Federkonstante des Cantilevers als Proportionalitätsfaktor. Dieser Wert wird in eine Regelschleife eingespeist und dort mit einem Sollwert verglichen. Eine Abweichung liefert ein Signal zur Steuerung des z-Piezos, zur Wiederherstellung der Soll-Verbiegung bzw. Soll-Kraft, das noch einen Verstärker durchlaufen muss. Das Steuersignal des z-Piezos wird während des Abrasterns verknüpft mit der x-, y-Position aufgezeichnet und zum Aufbau eines Topografiebildes genutzt. In Abbildung 2.13 ist der prinzipielle Aufbau eines im *contact mode* arbeitenden AFMs dargestellt.

Die zwischen Spitze und Probe wirkende abstoßende Kraft steht nach einem theoretischen Modell [166] in folgender Abhängigkeit zum Abstand:

$$F = K\sqrt{Rd^3} \quad (2.1)$$

Mit R als theoretisch angenommenen Radius des Kontaktbereiches und K als effektives Elastizitätsmodul.

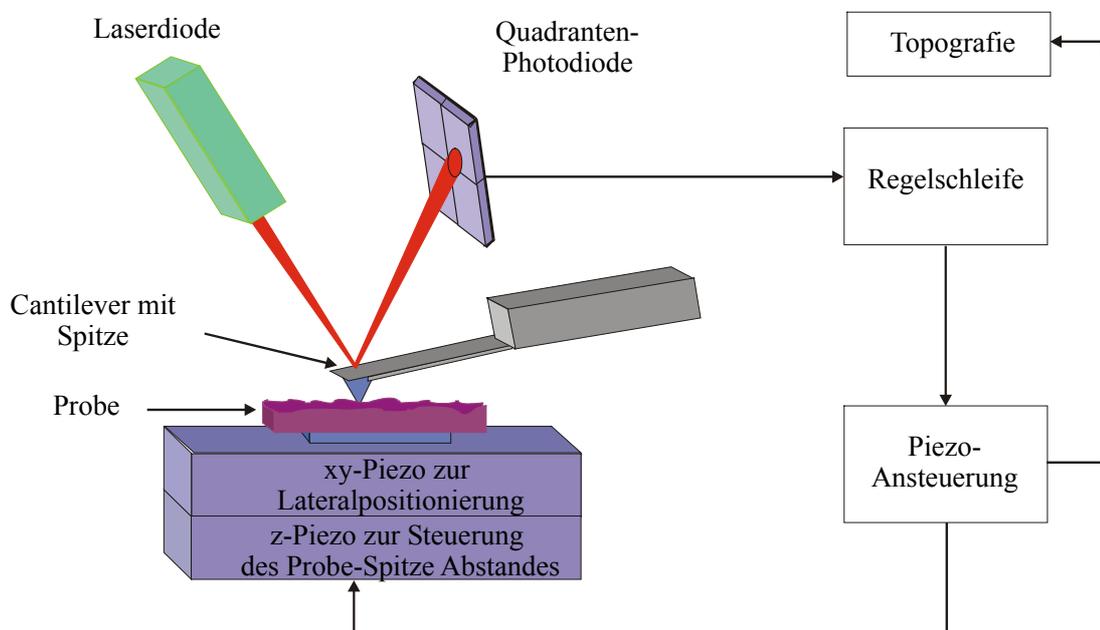


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines im statischen Modus arbeitenden AFMs.

Die Verdrillung oder Torsion des Cantilevers wird durch parallel zur Oberfläche wirkende Kräfte hervorgerufen und steht in folgendem Zusammenhang: [167]

$$\Theta(F_l, x) = F_l * \frac{3Hx}{GW T^3} \quad (2.2)$$

Wobei Θ der Torionswinkel, F_l die Lateralkraft, H die Höhe der Spitze, W und T die Breite sowie die Dicke des Cantilevers, G das Schermodul und x die Position längs des Cantilevers, an der der Winkel gemessen wird, ist.

In den letzten Jahren sind theoretische Modelle entwickelt worden, welche die Kräfte, die auf einen Cantilever wirken, bezüglich aller drei Raumrichtungen berücksichtigen [168-170].

Das laterale als auch das vertikale Auflösungsvermögen dieser Abbildungsmethode ist sehr hoch und reicht in den atomaren Bereich [171,172]. Allerdings setzt eine echte atomare Auflösung eine repulsive Normalkraft von weniger als 0,1 nN voraus, die bei den meisten Berichten überschritten wurde [173]. F. Ohnesorge und G. Binnig [174] beobachteten, dass mit zunehmender Kraft die monoatomaren Stufen verschwinden und scheinbar eine perfekt geordnete Oberfläche zurückbleibt.

2.3.2 Dynamischer Modus

Im dynamischen Modus wird der Cantilever meist mit einem Piezotranslator nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Wird die Probe der Spitze angenähert, wirkt neben der Rückstellkraft des Federbalkens, eine zusätzliche Kraft. Der Kraftgradient $\frac{\partial F}{\partial z}$ verändert somit die Federkonstante c des freien Cantilevers. Durch diese Wechselwirkung wird die Resonanzfrequenz f_0 des ungestörten Cantilevers um

$$\Delta f = \frac{f_0}{2c} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (2.3)$$

verschoben [175].

Im berührungsfreien *noncontact mode* befindet sich die Spitze während der Oszillation ausschließlich im attraktiven Kraftbereich, was zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz führt. Die Abstandsregelung erfolgt über die Frequenzverschiebung zwischen der Eigenfrequenz und der momentanen Resonanzfrequenz, die mittels eines auf der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls in einer Fotodiode detektiert wird. Dabei wird die Frequenzverschiebung auf einem vorher eingestellten Wert geregelt und so der Kraftgradient konstant gehalten (siehe dazu Abbildung 2.14).

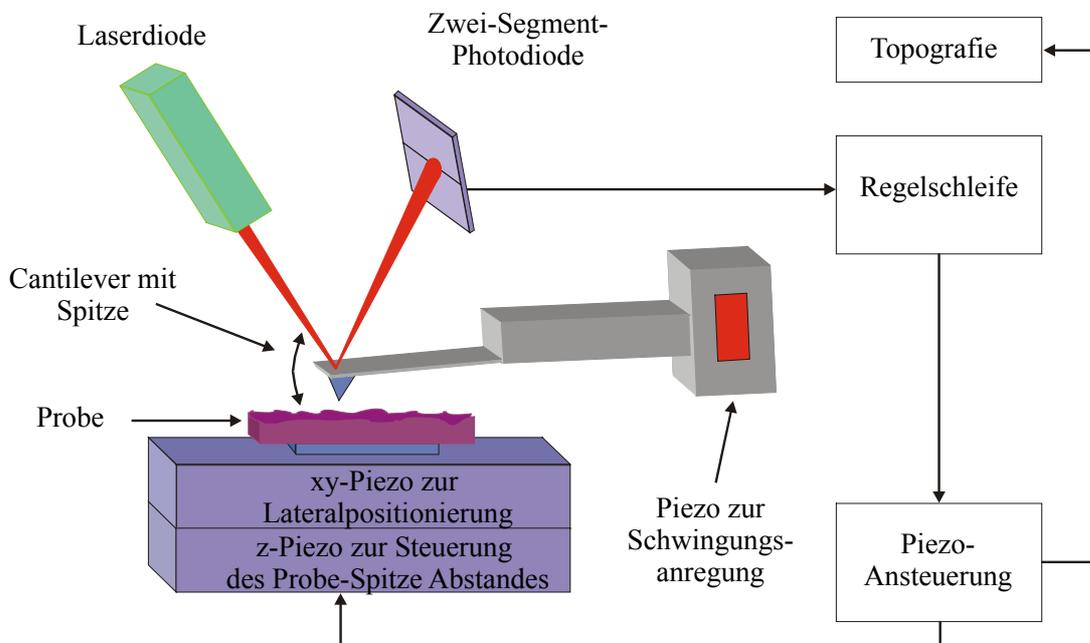
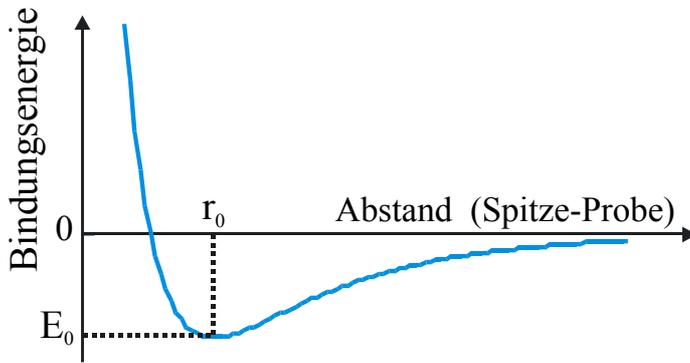


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines im dynamischen Modus arbeitenden AFMs.

Bei dem *tapping mode* schlägt die Spitze während der Oszillation kurz auf die Probenoberfläche, befindet sich also teilweise im repulsiven Bereich, was zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz aber einer Erniedrigung der Schwingungsamplitude führt. Die Abstandsregelung erfolgt in diesem Modus entweder über die Resonanzfrequenz oder die Schwingungsamplitude, die nach dem gleichen Prinzip wie beim *noncontact mode* detektiert werden.

Mit der Vereinfachung, dass die Kraft zwischen Spitze und Probe als Kombination der langreichweitigen van der Waals und der kurzreichweitigen Lennard-Jones Terme beschrieben wird, lässt sich die normalisierte Frequenzverschiebung γ_{ts} in Abhängigkeit vom minimalen Abstand Spitze-Probe D für große Schwingungsamplituden angeben: [176]

$$\gamma_{ts}(D) = -\frac{A_H R}{12\sqrt{2}D^3} + \frac{12E_0}{\sqrt{2}r_0} \left[\underbrace{0,16\left(\frac{r_0}{D}\right)^{12,5}}_{\text{repulsiv}} - \underbrace{0,23\left(\frac{r_0}{D}\right)^{6,5}}_{\text{attraktiv}} \right] \quad (2.4)$$



Mit r_0 als Gleichgewichtsdistanz und E_0 als Bindungsenergie des Lennard-Jones Potentials, A_H als Hamaker-Konstante, R als Spitzenradius und D als geringster Spitze-Probe-Abstand während der Oszillation des Cantilevers. Die normalisierte Frequenzverschiebung ist definiert als:

$$\gamma(z) := \frac{c A^{3/2}}{f_0} \Delta f(z) \quad (2.5)$$

Wobei c die Federkonstante, A die Schwingungsamplitude und f_0 die Eigenfrequenz des Cantilevers ist [176].

Mittels eines im *non-contact mode* arbeitenden AFMs ist es gelungen, bei niedrigen Temperaturen „reale“ atomare Auflösung (einschließlich Fehlstellen) zu erreichen [177-179].

In den letzten Jahren fanden eine Reihe von Weiterentwicklungen am im dynamischen Modus arbeitendem AFM statt. Dazu zählen der MAC Modus, bei dem ein magnetisch beschichteter Cantilever direkt durch ein alternierendes magnetisches Feld angeregt wird [180], was zu einer deutlichen Verbesserung des Abbildungsverhaltens in Flüssigkeiten führt.

Das Anbringen von Kohlenstoffnanoröhren an konventionellen Silizium Cantilevern ist eine weitere Neuerung, die aufgrund niedrigerer langreichweitiger Wechselwirkungen zu einer höheren Auflösung führt. Die bemerkenswerte Flexibilität von Nanoröhren äußert

sich auch in der Robustheit gegenüber *tip crashes*, die während des Scanners auftreten [181].

2.4 Röntgenreflektometrie

In diesem Unterkapitel werden zuerst die theoretischen Grundlagen der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie erläutert. Anschließend werden verschiedene Modellsysteme zur Auswertung gemessener Röntgenreflektometriespektren aufgezeigt.

Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie wird durch drei verschiedene Prozesse bestimmt ([182], S. 10 f.).

Die *elastische Streuung*, die sich aus der Thomsonstreuung an quasi freien Elektronen des Atoms und der Rayleighstreuung an kollektiv schwingenden stark gebundenen Elektronen zusammensetzt.

Die *inelastische Streuung*, die auf der Comptonstreuung an schwach gebundenen Elektronen basiert, die aber im Röntgenbereich vernachlässigt werden kann.

Die *Absorption*, die aufgrund des photoelektrischen Effektes auftritt.

Der Zusammenhang zwischen der Streuung elektromagnetischer Strahlung mit der Photonenenergie E an freien Elektronen (Thomson Streuung) und der Streuung an gebundenen Elektronen im Atom wird durch den komplexen atomaren Streufaktor $f = f_1 - if_2$ beschrieben. Für die Streuamplitude gilt: ([182], S. 12)

$$A(\psi, E) = A_T(\psi)[f_1(E) + if_2(E)] \quad \text{mit} \quad A_T(\psi) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \frac{A_0}{r} \sin\psi \quad (2.6)$$

Wobei A_0 , die Amplitude der einfallenden elektromagnetischen Welle, durch die das Elektron beschleunigt wird, beschreibt. Der Winkel zwischen der Beschleunigungsrichtung des Elektrons und der Streurichtung ist mit ψ bezeichnet.

Die Wechselwirkung mit einem Ensemble von Atomen ergibt sich als Summe über die komplexen Streuamplituden aller bestrahlten Atome. Dieser Ansatz beinhaltet die Annahme, dass die Röntgenstrahlung von der Festkörperstruktur der Materie unbeeinflusst ist und somit durch die atomaren Streufaktoren beschrieben werden kann.

Vernachlässigt man die Festkörpereigenschaften der Materie, so lässt sich der (mikroskopische) atomare Streufaktor f mit dem (makroskopischen) komplexen Brechungsindex \mathbf{n} in Beziehung setzen: ([182] S. 14)

$$n = 1 - \delta + i\beta = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_{\text{at}} (f_1 - if_2) \quad (2.7)$$

$$\text{wobei} \quad \delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_{\text{at}} f_1 \quad \text{und} \quad \beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_{\text{at}} f_2$$

Mit N_{at} als atomare Dichte, dem klassischen Elektronenradius

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \quad (2.8)$$

und der Strahlungswellenlänge λ .

Die Berechnung der Reflektivität und Transmission einer Vielschicht erfolgt mit Hilfe der Theorie dünner dielektrischer Filme. Diese Theorie ist äquivalent zur dynamischen Theorie der Röntgenbeugung, d.h. sie berücksichtigt die Absorption in den Schichten und

die Mehrfachstreuung zwischen den Grenzflächen. Die eindimensionale Schichtstruktur muss dabei aus homogenen Filmen verschiedener Materialien aufgebaut sein ([182], S. 15).

Werden Messungen an dünnen organischen Schichten vorgenommen, ergeben sich einige Vereinfachungen. In der folgenden Tabelle sind die atomaren Formfaktoren für die wichtigsten in organischen Schichten vorkommenden Elemente sowie von Silizium bei einer Photonenenergie von 8048,79 eV (CuK_α – Linie) angegeben [183].

Element	Elektronen	f ₁	f ₂
H	1	0,999984	0,111076*10 ⁻⁵
C	6	6,01917	0,959775*10 ⁻²
N	7	7,03251	0,183546*10 ⁻¹
O	8	8,05231	0,336980*10 ⁻¹
Si	14	14,2551	0,324848

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass für die Elemente H, C, N, O der Faktor f₁ um weniger als 1% von der Elektronenzahl der Elemente abweicht. Der Faktor f₂ ist in organischen Schichten, die hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind, sehr klein und kann deshalb bei dünnen Schichten vernachlässigt werden. Die Elektronen dieser Elemente haben also nahezu die gleichen Streuraten wie freie Elektronen. Aus diesem Grund kann der Brechungsindex n bei dieser Wellenlänge näherungsweise als eine lineare Funktion der Elektronendichte geschrieben werden. [184]

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 \rho_{\text{el}} r_0}{2\pi} \quad (2.9)$$

Bei einem nur von der Elektronenzahl abhängigen Brechungsindex, der nur aus einem Realteil besteht, lässt sich die unter streifenden Einfall gemessene Reflektivität R als Funktion des Glanzwinkels θ zwischen einfallendem Röntgenstrahl und der Probenoberfläche gemessen, vereinfachen. Allgemein wird die Variation der Intensität über den Winkel θ durch die Fresnelschen Gesetze erklärt. Die Intensität variiert aber auch in Folge der Phasendifferenzen zwischen an den einzelnen Grenzflächen des Schichtsystems reflektierten Röntgenstrahlen.

$$R = R_F \left| \rho_{\infty}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{\text{el}}}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad \text{mit} \quad q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.10)$$

R_F ist die Reflektivität von am Substrat, mit einer scharfen und glatten Grenzfläche zum Vakuum, reflektierten Röntgenstrahlen (Fresnel-Reflektivität), ρ_∞ die Elektronendichte des Substrates und ρ_{el} die mittlere Elektronendichte entlang der z-Richtung. Die Impulsänderung, die Röntgenphotonen während der Reflexion erfahren, ist mit q_z bezeichnet [184].

2.4.1 Einschichtmodell

Das einfachste Modell zur Charakterisierung organischer Schichten auf einem Substrat ist das Einschichtmodell. Es geht von einer homogenen organischen Monolage auf einem

homogenen Substrat aus, wobei allerdings die Grenzflächenrauigkeit bzw. Grenzflächenunschärfe der Monolage zum Substrat sowie zur umgebenden Luft berücksichtigt werden [184]. Der vertikale Verlauf der Elektronendichte sowie deren Ableitung sind in Abbildung 2.15 dargestellt.

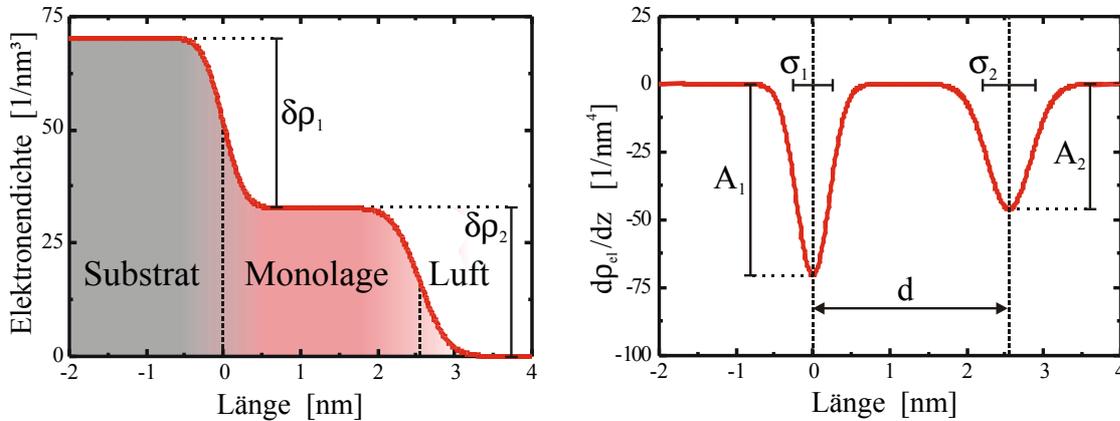


Abbildung 2.15: Vertikaler Elektronendichteverlauf (links) sowie differenzierte Elektronendichte (rechts) eines aus Substrat und Monolage aufgebauten Schichtsystems [183].

Die Rauigkeit und Unschärfe der beiden Grenzflächen erscheinen in der Ableitung der Elektronendichte als Gaußfunktionen $A \exp(z^2/2\sigma^2)$. Die Elektronendichtedifferenzen $\delta\rho_1$ und $\delta\rho_2$ an den Grenzflächen sind proportional zu $A_1\sigma_1$ sowie $A_2\sigma_2$ [184]. Die Kurve der Röntgenreflektivität wird bei diesem Einschichtmodell durch 5 Parameter ($d, \rho_1, \rho_2, \sigma_1, \sigma_2$) bestimmt.

Zur Bestimmung dieser Parameter wird als Basis der Röntgenreflektivitäts-Analyse ein Algorithmus verwendet, bei dem die berechnete Reflektivität eines Schichtsystems an Messdaten gefittet wird. Bei diesem Fit-Algorithmus werden beim Einschichtsystem einer oder mehrere dieser 5 Parameter variiert, bis die gerechnete der gemessenen Reflektivitätskurve möglichst nahe kommt.

Im Spezialfall einer dünnen Kohlenwasserstoff-Monolage auf einem Siliziumsubstrat lässt sich die Schichtdicke der Monolage in guter Näherung durch Bestimmung des Winkels des 1. Reflektivitätsminimums (destruktive Interferenz zwischen den an den beiden Grenzflächen reflektierten Strahlen) folgendermaßen berechnen: [185]

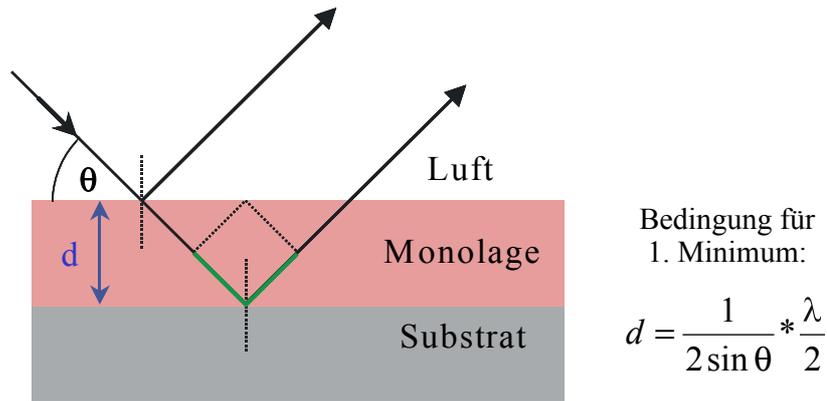


Abbildung 2.16: Bestimmung der Dicke der Monolage beim Einschichtmodell.

Für das Minimum sollte dabei die Bedingung $(4\pi/\lambda)\sin\theta * \sigma_{1,2} \ll 1$ erfüllt sein.

2.4.2 Zweischichtmodell (Si/SiO₂/SAM)

Das Zweischichtmodell unterscheidet sich vom Einschichtmodell nur durch Einführung einer weiteren Zwischenschicht, was weitere 3 Parameter (Grenzflächenrauigkeit, Schichtdicke und Elektronendichte der zusätzlichen Schicht) mit sich bringt.

In Abbildung 2.17 ist der vertikale Elektronendichteverlauf sowie dessen Ableitung für ein Zweischichtmodell am Beispiel eines SAM auf dem natürlichen Oxid eines Siliziumsubstrates dargestellt. Die vertikale Elektronendichte sowie deren Ableitung gehen aus eigenen Berechnungen hervor, die die 8 Parameter (siehe unten), die dieses Schichtsystem charakterisieren, heranziehen.

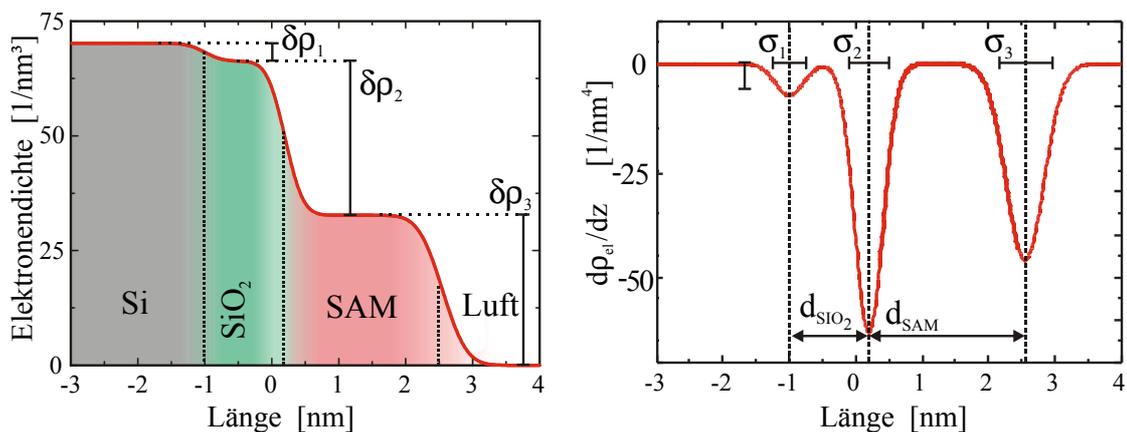


Abbildung 2.17: Berechneter vertikaler Elektronendichteverlauf (links) sowie differenzierte Elektronendichte (rechts) eines aus Si-Substrat, SiO₂ und SAM aufgebauten Schichtsystems.

Bei diesem speziellen 2-Schichtmodell gehen als weitere Parameter die Oxidschichtdicke, die Grenzflächenrauigkeit SiO₂-SAM und die Elektronendichte der Oxidschicht ein. Von den nun 8 Schichtparametern sind nur die Elektronendichten von Si-Substrat und Oxidschicht bekannt. Die Grenzflächenrauigkeit Si-SiO₂ eines dem RCA Reinigungs-

prozess unterzogenen 100-Siliziumwafers wurde von Tang et al. [186] mittels Röntgenstreuung untersucht und mit 0,46 nm als Standardabweichung der Gauß-Verteilung bestimmt. 2 der restlichen 5 Parameter waren über eigene Analyseverfahren zugänglich. Die Dicke der Siliziumoxidschicht konnte mittels Ellipsometriemessungen, die Grenzflächenrauigkeit SiO₂-SAM mittels AFM-Messungen vor der Präparation des SAMs gemessen werden. Die übrigen 3 Parameter repräsentieren mit der Schichtdicke und der Elektronendichte des SAM sowie der Oberflächenrauigkeit SAM-Luft nur noch Eigenschaften der organischen Monoschicht. Über diese 3 Parameter wurde dann ein Fit durchgeführt. In Abbildung 2.18 ist zur Veranschaulichung die Röntgenreflektivitätsmesskurve eines ODS-SAM auf der natürlichen Oxidschicht eines Siliziumsubstrats sowie die anhand eines Zweischichtmodells angefitelte Kurve dargestellt.

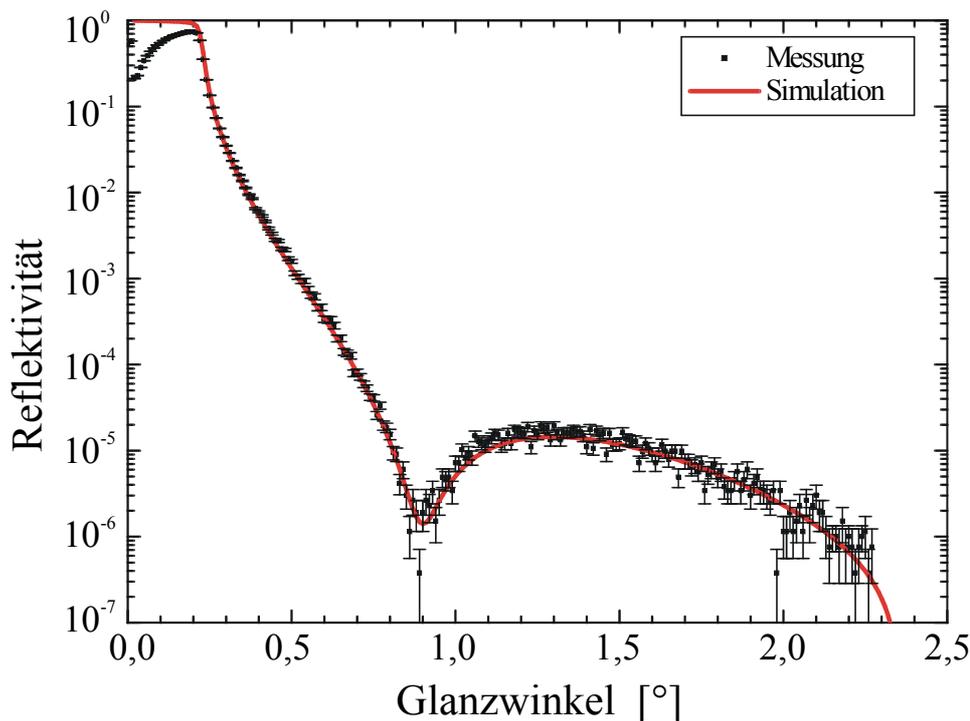


Abbildung 2.18: Mess- und Simulationskurve eines ODS-SAM auf SiO₂/Si.

2.4.3 Mehrschichtmodelle

Mit jeder weiteren Schicht, die in ein Modell eingeht, kommen auch jeweils 3 weitere Parameter dazu. Um die Anzahl der freien Fit-Parameter bei solch einem Modell klein zu halten, gibt es verschiedene Möglichkeiten: Falls während der Präparation eines komplexen Schichtsystems ein einfacheres Zwischenprodukt entsteht, kann dieses mittels Röntgenreflektometriemessung charakterisiert werden und es können die ermittelten Schichtparameter unter der Annahme, dass sich die unteren Schichten während der anschließenden Präparationsschritte nicht verändern, übernommen werden. Ein anderer Weg ist die Verwendung anderer Charakterisierungsverfahren (z.B. AFM, Ellipsometrie) zur Bestimmung einiger Parameter.

Periodische Schichten

Hat das zu charakterisierende Schichtsystem einen periodischen Aufbau lässt sich die Bedingung für die konstruktive Interferenz analog zur Interferenzerscheinung von Röntgenstrahlen an Kristallen unter Berücksichtigung der Brechungskorrektur mit der Bragg-Bedingung beschreiben: [187]

$$m\lambda = 2d \sin \theta \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta}} \quad \text{mit} \quad \delta = \frac{\sum d_i \delta_i}{\sum d_i} \quad \text{wobei} \quad \delta \ll 1, \beta \ll 1 \quad (2.11)$$

Mittels Bestimmung des Glanzwinkels θ kann die Periodendicke d einer Schichtabfolge bestimmt werden.

Unvollständige Schichten

Sind die präparierten Schichten nicht über den gesamten Messbereich vorhanden, sondern bedecken nur einen bestimmten Anteil der Probe, sollte dies bei Simulationen beachtet werden. Ein einfacher Ansatz, der dies berücksichtigt ist der, dass unvollständige Schichten auch nur mit dem prozentualen Anteil ihrer Bedeckung zur Reflektivität beitragen. Dieses Modell hat den Nachteil, dass es bei stark lateral gegliederten Schichtstrukturen nur bei größeren Glanzwinkeln nahezu exakte Ergebnisse liefert. Ein weiteres Problem ist die Bestimmung des prozentualen Bedeckungsanteils, der bei dieser Arbeit mittels AFM-Messungen, die nur einen Bruchteil der Probenoberfläche einschlossen, abgeschätzt wurde.

2.5 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine sensitive optische Technik zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und dünnen Filmen. Die Bezeichnung dünner Film steht in diesem Kontext für einen Schichtdickenbereich von atomaren Submonolagen bis zu einigen 1000 nm. Die Eigenschaft, dass Licht mit einem elektrischen Vektor parallel zur Oberfläche (s-Licht) gegenüber Licht mit einem elektrischen Vektor in der Einfallsebene (p-Licht) mit unterschiedlicher Amplitude und Phase reflektiert wird, wird dabei angewendet. Als Folge dieses Effektes wird schräg einfallendes linear polarisiertes Licht von einer Oberfläche als elliptisch polarisiertes Licht reflektiert, was dem Instrument seinen Namen gab. Die Form und Orientierung der Ellipse ist abhängig vom Einfallswinkel, der Polarisierungsrichtung des einfallenden Lichtes und den Oberflächeneigenschaften.

Mathematisch lässt sich jeder Polarisationszustand des Lichts durch eine Überlagerung zweier linear polarisierter Wellen mittels eines Jones Vektors beschreiben: ([188], S. 16)

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0p} e^{i\delta_p} \\ E_{0s} e^{i\delta_s} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

E_{0p} und E_{0s} sind die Amplituden der parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Wellen und $\delta_p - \delta_s$ ist die Phasendifferenz. Die explizite Zeitabhängigkeit ist dabei nicht berücksichtigt, da bei allen optischen Messungen nur die Amplitudenverhältnisse eine Rolle spielen. Unter Verwendung dieser Notation lassen sich die Polarisationszustände von einfallender und reflektierter Welle folgendermaßen beschreiben:

$$\vec{E}^E = \begin{pmatrix} E_p^E \\ E_s^E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0p}^E e^{i\delta_p^E} \\ E_{0s}^E e^{i\delta_s^E} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{E}^R = \begin{pmatrix} E_p^R \\ E_s^R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0p}^R e^{i\delta_p^R} \\ E_{0s}^R e^{i\delta_s^R} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Durch die Reflexion des Lichts an der Probe ändert sich im allgemeinen dessen Polarisationszustand. Die Änderung des Polarisationszustandes wird durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ erfasst. ([188], S. 173 f.)

$$\tan \Psi = \frac{|E_{0p}^R|/|E_{0p}^E|}{|E_{0s}^R|/|E_{0s}^E|} \quad \text{und} \quad \Delta = (\delta_p^R - \delta_s^R) - (\delta_p^E - \delta_s^E) \quad (2.14 \text{ und } 2.15)$$

Mit der Einführung der komplexen Reflexionskoeffizienten \mathbf{R}_p und \mathbf{R}_s für p- bzw. s-polarisiertes Licht ([188], S. 78)

$$\mathbf{R}_p = \frac{|E_{0p}^R|}{|E_{0p}^E|} e^{i(\delta_p^R - \delta_p^E)} \quad \text{und} \quad \mathbf{R}_s = \frac{|E_{0s}^R|}{|E_{0s}^E|} e^{i(\delta_s^R - \delta_s^E)} \quad (2.16 \text{ und } 2.17)$$

folgt die Grundgleichung der Ellipsometrie:

$$\frac{\mathbf{R}_p}{\mathbf{R}_s} = e^{i\Delta} \tan \Psi \quad (2.18)$$

Die ellipsometrischen Messungen beruhen nun darauf die Größen Ψ und Δ messtechnisch zu bestimmen. Die Reflexionskoeffizienten \mathbf{R} hängen von den komplexen Brechungsindizes des Substrates $\mathbf{n}_1 = n_1 - ik_1$ und der Schicht $\mathbf{n}_2 = n_2 - ik_2$, von der Schichtdicke d , der verwendeten Lichtwellenlänge λ und vom Einfallswinkel ϕ ab ([188], S. 283-288).

$$\mathbf{R}_p = \frac{r_{12p} + r_{23p} e^{\mathbf{D}}}{1 + r_{12p} + r_{23p} e^{\mathbf{D}}}, \quad \mathbf{R}_s = \frac{r_{12s} + r_{23s} e^{\mathbf{D}}}{1 + r_{12s} + r_{23s} e^{\mathbf{D}}} \quad (2.19 \text{ und } 2.20)$$

$$\text{mit } \mathbf{D} = -i \frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \cos \phi$$

Mit r sind die Fresnel-Koeffizienten bezeichnet, wobei deren Indizes 1,2,3 für die Medien Luft / Schicht / Substrat stehen.

$$r_{12p} = \frac{n_1 \cos \phi_2 - n_2 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_2 + n_2 \cos \phi_1}, \quad r_{12s} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} \quad (2.21 - 2.24)$$

$$r_{23p} = \frac{n_2 \cos \phi_3 - n_3 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_3 + n_3 \cos \phi_2}, \quad r_{23s} = \frac{n_2 \cos \phi_2 - n_3 \cos \phi_3}{n_2 \cos \phi_2 + n_3 \cos \phi_3}$$

Die Ausfallswinkel und die Brechzahlen hängen über das Snelliussche Gesetz zusammen.

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 = n_3 \sin \phi_3 \quad (2.25)$$

Falls die zu messende Schicht Licht absorbiert, d.h. einen von 0 abweichenden Extinktionskoeffizienten k hat, existiert keine eindeutige Lösung für n und d . Zwei messtechnischen Größen (Δ, Ψ) stehen 3 Unbekannte (n, k, d) der zu charakterisierenden Schicht gegenüber.

Das Null-Ellipsometer, der am häufigsten verwendete Aufbau, ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Es besteht aus einer Lichtquelle, die unpolarisiertes monochromatisches Licht mit einer kleinen Strahldivergenz aussendet. Einem Polarisator, mit dem Licht einer bestimmten Polarisationsrichtung gewählt werden kann, einem $\lambda/4$ -Plättchen, auch Kompensator genannt, zur Erzeugung von elliptisch polarisiertem Licht, das an der Probe reflektiert wird, einem Analysator und einem Detektor. Die Einstellungen der Orientierungen von Polarisator, Kompensator und Analysator werden bei einer Messung so justiert, dass kein Licht den Detektor erreicht.

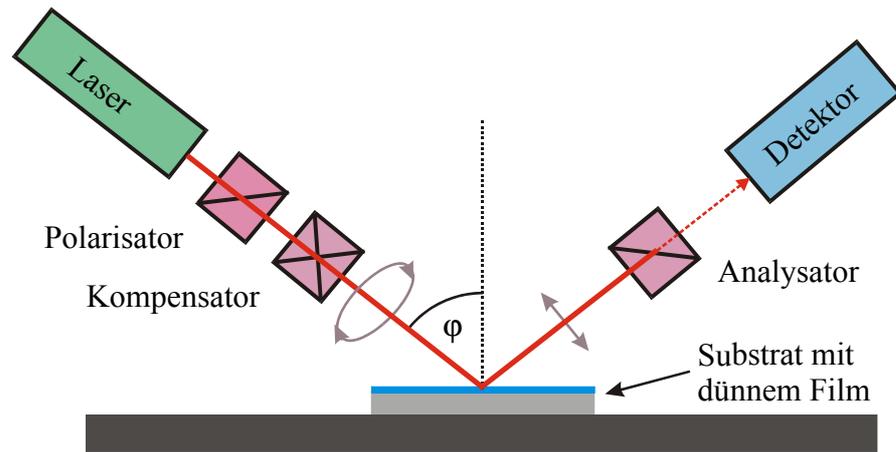


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Null-Ellipsometers.

Wird die Intensität in Abhängigkeit der Azimutwinkel von Polarisator P, Kompensator K und Analysator A gemessen, ergibt sich im Intensitätsminimum folgende Beziehung: ([188], S. 166)

$$\frac{R_p}{R_s} = \rho_s = -\tan A \frac{\tan C - i \tan(P - C)}{1 + i \tan C * \tan(P - C)} \quad (2.26)$$

Für den Polarisator und den Analysator definieren die Azimutwinkel P und A die Orientierung ihrer Transmissionsachsen, bei dem Kompensator definiert der Winkel C die Orientierung der schnellen Achse ([188], S. 159). Wird nun angenommen, dass die schnelle Achse des Kompensators mit einem Azimutwinkel von $C = \frac{1}{4} \pi$ oder $C = -\frac{1}{4} \pi$ gegenüber der Richtung der linearen s-Polarisation des optischen Systems angeordnet ist, erhält man: ([188], S. 167 f.)

$$\rho_s = -\tan A e^{-i2\left(P - \frac{\pi}{4}\right)} \quad \text{sowie} \quad \rho_s = -\tan A e^{-i2\left(P + \frac{\pi}{4}\right)} \quad (2.27)$$

Zu jedem Winkelpaar (A, P), das die Null-Bedingung erfüllt, existiert ein weiteres korrespondierendes Paar (A', P'). Mit den beiden Kompensatoreinstellungen lassen sich also 4 die Nullintensität erfüllende Einstellungen finden. Die ellipsometrischen Winkel Δ und Ψ sind in diesem Fall: ([188], S. 167 f.)

$$\begin{aligned} \Psi = A & \quad \Delta = +2P \pm 90^\circ & \text{für } C = -45^\circ \\ \Psi = A & \quad \Delta = -2P \pm 90^\circ & \text{für } C = +45^\circ \end{aligned} \quad (2.28)$$

Durch Bestimmung aller 4 Δ - Ψ -Paare und anschließender Mittelung lassen sich die Winkelfehler von Δ und Ψ , die durch unvollkommene $\lambda/4$ -Plättchen sowie Polarisatoren hervorgerufen werden, substantiell verringern [189].

Kapitel 3

Geräte zur Funktionalisierung und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden kurz die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Geräte bzw. Messapparaturen vorgestellt. Die Hydroxylierung der Silizium-Substrate sowie die Funktionalisierung der SAMs wurde mit Hilfe einer Eximer Lampe (Ushio UER20H-172V) durchgeführt. Zur Charakterisierung der präparierten Schichten bzw. Schichtsysteme wurden ein Rasterkraftmikroskop (Omicron UHV-AFM/STM), ein Röntgenreflektometer, ein Kontaktwinkelmessgerät (Krüss G10) sowie ein Ellipsometer (Nanofilm EP³) eingesetzt.

3.1 Ushio Eximer-Lampe

Zur Hydroxylierung der Silizium-Waferstückchen sowie zur Funktionalisierung bzw. Degradierung der Siloxan-SAMs wurde eine Eximer-Lampe (Typ: UER20H-172V) der Firma Ushio eingesetzt.

Dieses Gerät liefert UV-Licht der Wellenlänge 172 nm mit einer Bandbreite von 14 nm. Die anfängliche Bestrahlungsstärke wird mit 50 mW/cm² am Austrittsfenster angegeben, die sich nach 700 h Betriebszeit halbiert [190]. Der Durchmesser des Austrittsfenster beträgt 25 mm.

Bei der Belichtung der Proben wurde ein Abstand von 25 mm zwischen dem Austrittsfenster der Lampe und der Probenoberfläche gewählt. Der Zwischenraum war mit Umgebungsluft ausgefüllt (siehe Abbildung 3.1).

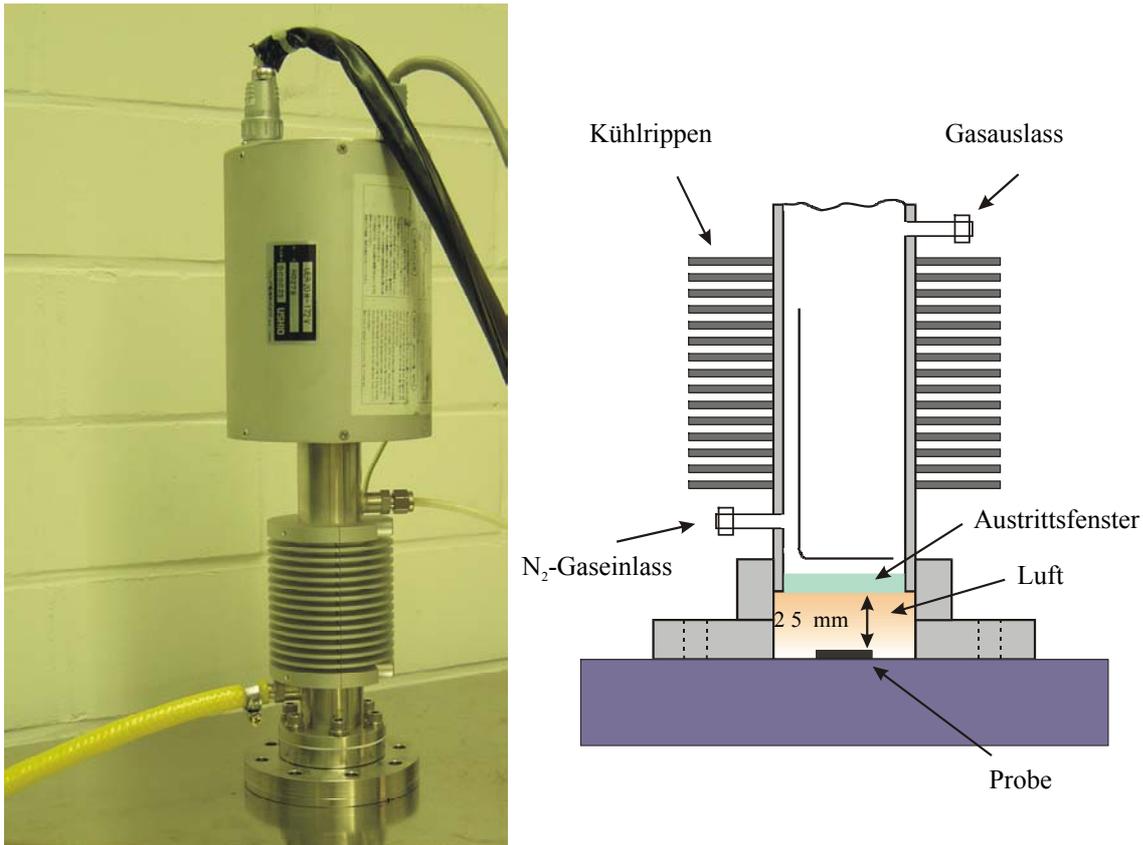


Abbildung 3.1: Eximer Lampe der Firma Ushio (links), schematischer Aufbau (rechts).

3.2 Omicron UHV-AFM/STM

Das Omicron UHV-AFM/STM [191] ist ein Gerät, welches sich unter UHV Bedingungen sowohl als Rastertunnelmikroskop (STM) als auch als Rasterkraftmikroskop (AFM) betreiben lässt. Das SPM befindet sich in einer UHV-Apparatur, die aus der eigentlichen SPM-Kammer, einer Hauptkammer, in der AES, Sputter-AES und Massenspektroskopie Analysen aber auch Probenpräparationen vorgenommen werden können und einem Probenschleusensystem, besteht [192].

Als AFM-Messmodus kann der statische contact mode sowie der dynamische non-contact bzw. tapping mode gewählt werden. Das Gerät ist so aufgebaut, dass es möglich ist, die Messsonden sowie Messproben im UHV mittels eines Wobblesticks zu tauschen. Dazu können bis zu 8 Sonden sowie Proben in einem Probenkarussell zwischengelagert werden. Das Detektorgehäuse, welches die für den AFM-Betrieb nötige IR-Laserdiode, zwei piezogesteuerte Ablenkspiegel und den Vier-Quadranten-Detektor enthält, die Messsondenhalterung und die Rasterscaneinheit bilden den SPM-Kopf. Zur Entkopplung von mechanischen Schwingungen wird ein Wirbelstomdämpfungssystem eingesetzt.

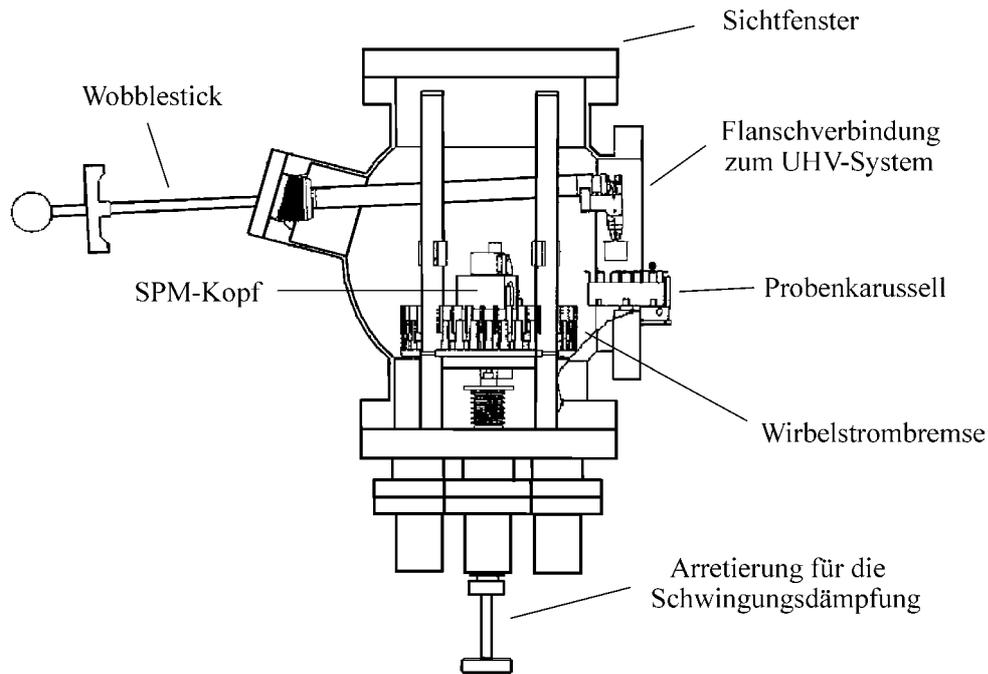


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Omicron UHV-AFM/STM [191].

Der an 4 Federn aufgehängte SPM-Kopf wird dabei mittels Wirbelströmen, die in einer außen angeordneten Kupferblechrosette induziert werden, die in einem Kranz Permanentmagneten gelagert ist, gedämpft. Die Raster-scaneinheit besteht aus einem Röhren-scanner, der einen maximalen Bereich von $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche abfahren kann. Zusätzlich kann die Scaneinheit um $\pm 4\ \text{mm}$ in der x-Richtung verschoben werden was den maximal zu untersuchenden Bereich auf $8\ \text{mm} \times 5\ \mu\text{m}$ erweitert. Die Raster-geschwindigkeit lässt sich von $1\ \text{nm/s}$ bis $13500\ \text{nm/s}$ variieren [191].

3.3 Röntgenreflektometer

Zur Charakterisierung der präparierten organischen Schichten auf den Silizium Einkristallen wurde ein im Rahmen einer Doktorarbeit [182] in Bielefeld aufgebautes Röntgen-reflektometer verwendet. Das Reflektometer arbeitet ausschließlich mit der $\text{Cu-K}\alpha$ -Linie ($\lambda = 0,154\ \text{nm}$), die in einem Germanium-Kristallmonochromator selektiert wird. Anschließend wird der monochrome Strahl durch ein Doppelschlitzenblendensystem ($0,02\ \text{mm}$ und $0,04\ \text{mm}$) kollimiert, woraus sich eine Winkeldivergenz von weniger als $0,2\ \text{mrad}$ ergibt, was einer Winkelvariation von $0,01^\circ$ entspricht [182], bevor er streifend die Probe trifft. Der an der Probe reflektierte Strahl durchläuft dann ein zweites Doppelschlitzenblendensystem ($0,2\ \text{mm}$ und $0,3\ \text{mm}$) zur Begrenzung des Detektoröffnungswinkels und wird dann in einem Proportionalzähler detektiert. Die Höhe der Schlitze beträgt $10\ \text{mm}$, wodurch die vertikale Ausdehnung des Strahles beschränkt wird.

Aufgrund dieser Einstellungen trifft der Strahl die Probe ($10 \times 10\ \text{mm}^2$) erst ab einem Glanzwinkel von $0,32^\circ$ vollständig. Die vom Röntgenstrahl getroffene Fläche, über die bei einer Messung gemittelt wird, nimmt mit zunehmendem Glanzwinkel ab und beträgt bei 1° ca. 34%, bei 2° dann nur noch 17% der Probenoberfläche.

Die Untergrundzählrate des Gerätes bei geschlossenem Strahlaustrittsfenster beträgt 0,04 cps [182]. Eine Zählrate von 100000 cps im durchgehenden Strahl ermöglicht Reflektivitätsmessungen bis hinunter zu $\approx 10^{-6}$.

3.4 Krüss G10 Kontaktwinkelmessgerät

Zur Charakterisierung der SAM-Schichten wurde nach der Präparation ein Kontaktwinkelmessgerät eingesetzt. In Abbildung 3.3 ist das dazu verwendete Gerät (Typenbezeichnung: G10), hergestellt von der Firma Krüss, dargestellt. Es besteht im wesentlichen aus einem Probentisch mit den Bedienelementen zur Probenpositionierung, einem Zoom-Objektiv mit den Bedienelementen zur Objektivbewegung, einer Beleuchtungseinheit, einer Spritzenhalterung mit Spritze und einem Messokular.

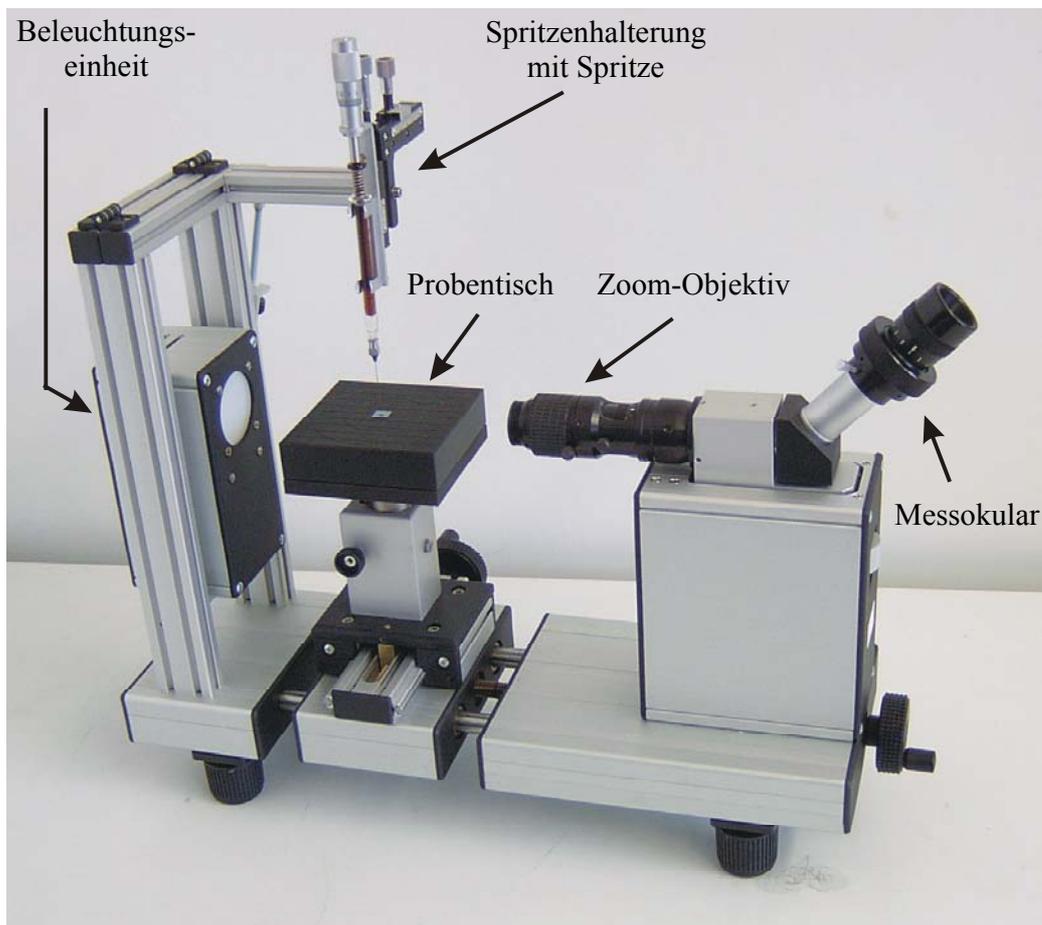


Abbildung 3.3: Das Kontaktwinkelmessgerät G10 der Firma Krüss.

Mit diesem Gerät kommt eine Messmethode zur Bestimmung des Kontaktwinkels zum Einsatz, die gemeinhin als die Methode des liegenden Tropfens „Sessile Drop“ bezeichnet wird. Unterschieden wird zwischen einer statischen und einer dynamischen Bestimmung des Kontaktwinkels. Während bei der statischen Methode der Kontaktwinkel bei konstantem Tropfenvolumen gemessen wird, wird bei der dynamischen Methode durch Variation des Tropfenvolumens durch kontinuierliche Flüssigkeitszugabe der fortschreitende bzw. durch Flüssigkeitsentnahme der rückschreitende Kontaktwinkel bestimmt. Die Messauf-

nahme erfolgt manuell durch das Auge des Beobachters mit einer Messgenauigkeit von $\pm 2^\circ$.

Der Kontaktwinkel θ ist definiert als der Winkel, der bei einer Beobachtung der Projektion des liegenden Tropfens auf dem Festkörper durch die Tangente an die Tropfenkontur mit der Oberfläche des Festkörpers im Dreiphasenpunkt gebildet wird (siehe Abbildung 3.4).

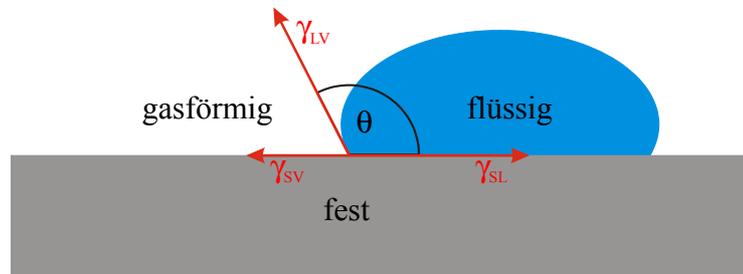


Abbildung 3.4: *Definition des Kontaktwinkels.*

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird der Kontaktwinkel durch die Youngsche Formel bestimmt: [193]

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

wobei γ_{sv} die Oberflächenspannung zwischen Festkörper und gasförmiger Phase, γ_{sl} die Oberflächenspannung zwischen der flüssigen Phase und der Festkörpergrenzfläche und γ_{lv} die Oberflächenspannung der Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ist. Beim Einsatz von Wasser auf hydrophoben Festkörperoberflächen ist $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$, woraus sich nur ein negatives $\cos \theta$ bzw. ein Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ ergibt. Bei hydrophilen Oberflächen ist es gerade umgekehrt.

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung einer Oberfläche ist die Kontaktwinkelhysterese, die Differenz zwischen Fortschreite- und Rückzugskontaktwinkel.

Diese physikalische Größe lässt sich durch die Existenz von metastabilen, freien Energiezuständen des Systems erklären. Ein Tropfen hat eine mittlere Oberflächenenergie an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Festkörper, die von der mittleren Zusammensetzung der Festkörperoberfläche abhängt und den Gleichgewichtskontaktwinkel bestimmt. Bei einer Bewegung der Tropfenfront über die Oberfläche müssen Regionen überschritten werden, die einen abweichenden Kontaktwinkel liefern, was zu einer Verzerrung der Wasser-Luft-Grenzfläche führt, wofür zusätzliche Energie benötigt wird und so zu einer Hysterese führt [194]. Dieser Zusammenhang kann genutzt werden, um Aussagen über die physikalische Rauigkeit und Heterogenität von realen Oberflächen zu machen [195].

Allgemein ist akzeptiert, dass eine perfekte Kohlenwasserstoffmonolage einen Wasserkontaktwinkel von $>110^\circ$ verbunden mit einer minimalen Kontaktwinkelhysterese aufweisen sollte [196].

Aus der Literatur ist bekannt, dass der fortschreitende Wasserkontaktwinkel auf methylterminierten Alkylsilan SAMs zwischen 111° und 116° liegt (OTS [58,197,198], DTS [198]). Als Kontaktwinkelhysterese wurden für diese Oberflächen Werte zwischen 5° und 7° bestimmt [196,198].

3.5 Nanofilm Technologie EP³ Ellipsometer

Zur Charakterisierung der präparierten organischen Schichten wurde ein abbildendes Ellipsometer mit automatischer Nullpunktseinstellung der Firma Nanofilm Technologie GmbH mit der Typenbezeichnung EP³ verwendet (siehe Abbildung 3.5). Das Gerät, welches einen modularen Aufbau aufweist, wurde in der Konfiguration mit einer festen Wellenlänge (658 nm) sowie einem manuell verstellbaren Goniometer zur Wahl bestimmter diskreter Einfallswinkel betrieben. Alle Messungen wurden unter einem Einfallswinkel von entweder 55° oder 60° durchgeführt. Als abbildende Optiken wurden Objektive mit einer Vergrößerung um die Faktoren 10 und 20 eingesetzt, was einer abzubildenden Fläche von ca. 500x380 µm² bzw. 250x190 µm² entspricht. Als Detektor wurde eine CCD-Kamera mit einer Auflösung von 768x572 Pixeln verwendet.

Die Steuerung des Gerätes, die Datenaufnahme, als auch die Analyse wird mittels der unter dem Betriebssystem Windows 2000 laufenden Software *EP³-View* bewerkstelligt.

Die mit dem Gerät zu erreichende ellipsometrische Auflösung bezüglich der Winkel Δ und Ψ beträgt 0,001° mit einer absolute Genauigkeit von 0,01°. Als weitere Spezifikationen wird ein absoluter Fehler von <0,1 nm bei der Schichtdickenbestimmung einer 1 nm dicken SiO₂-Schicht auf Si sowie einer organischen Schicht ($d = 1$ nm, $n = 1,55$) auf Gold angegeben. Der relative Fehler bzw. die Reproduzierbarkeit soll dabei nur 0,001 nm betragen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass über zwei 10x10µm² Flächen integriert wurde [199].

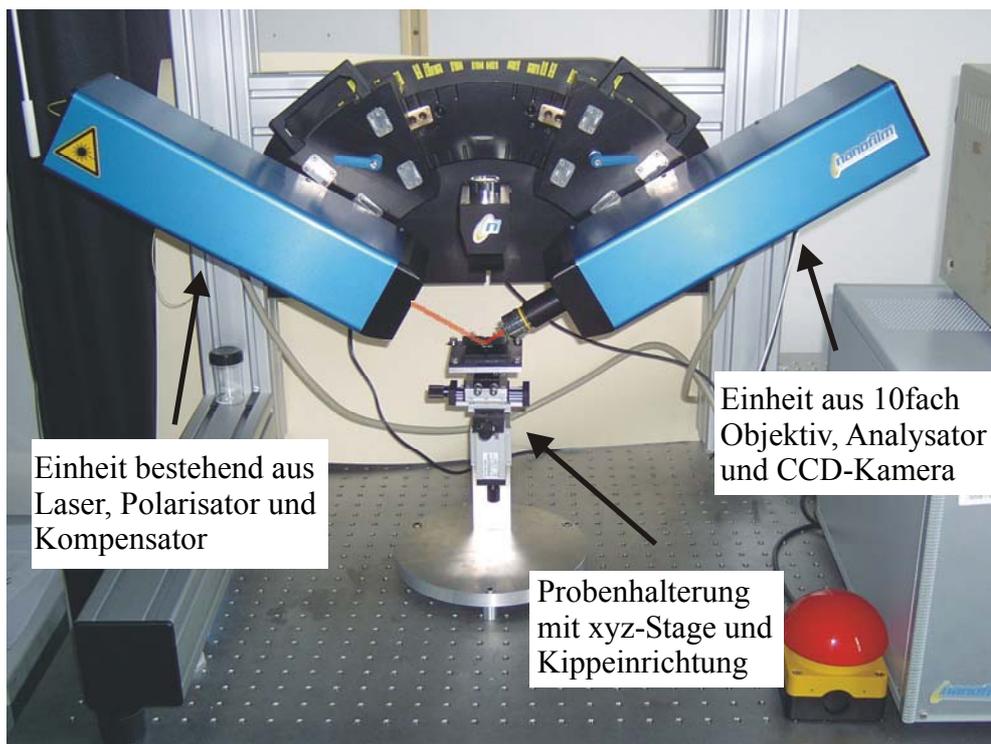


Abbildung 3.5: Das EP³ Ellipsometer.

Kapitel 4

Präparation der Schichtsysteme und Testmessungen

In diesem Kapitel werden die einzelnen angewandten Präparationsverfahren vorgestellt. Angefangen wird mit der Substrat- und der SAM-Präparation. Anschließend wird auf die Funktionalisierung der präparierten SAMs mittels UV-Bestrahlung eingegangen. Die letzten beiden Unterkapitel behandeln die Präparation von Hybrid-Bilayer-Membranen sowie die Präparation von multilamellaren Phospholipidschichten.

4.1 Substratpräparation

Bei den verwendeten Silizium(100) Proben, auf denen die Alkylsilan SAMs präpariert wurden, handelt es sich um n-dotierte Siliziumwafer der Orientierung (100). Der Wafer wurde in Stücke der Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$ zerlegt, was für den AFM-Substrathalter der obere Grenzwert war. Zur Entfernung von organischen Kontaminationen sowie Si-Krümeln, die sich beim Brechen des Wafers auf den Proben abgelagert haben, wurde eine Ultraschallreinigungszusatz durchgeführt. Diese bestand aus jeweils 15 min Ultraschallbädern in Azeton, entionisiertem Wasser und 2-Propanol. Anschließend wurden die Proben bis zur weiteren Verwendung in Ethanol gelagert.

4.2 SAM-Präparation

Die Präparation der Alkylsilan-SAM-Systeme lässt sich in drei Schritte untergliedern: Die Oberflächenaktivierung des Si-Substrates, die SAM-Immersionsbeschichtung und den Reinigungsprozess. In Abbildung 4.1 ist der Präparationsablauf schematisch dargestellt.

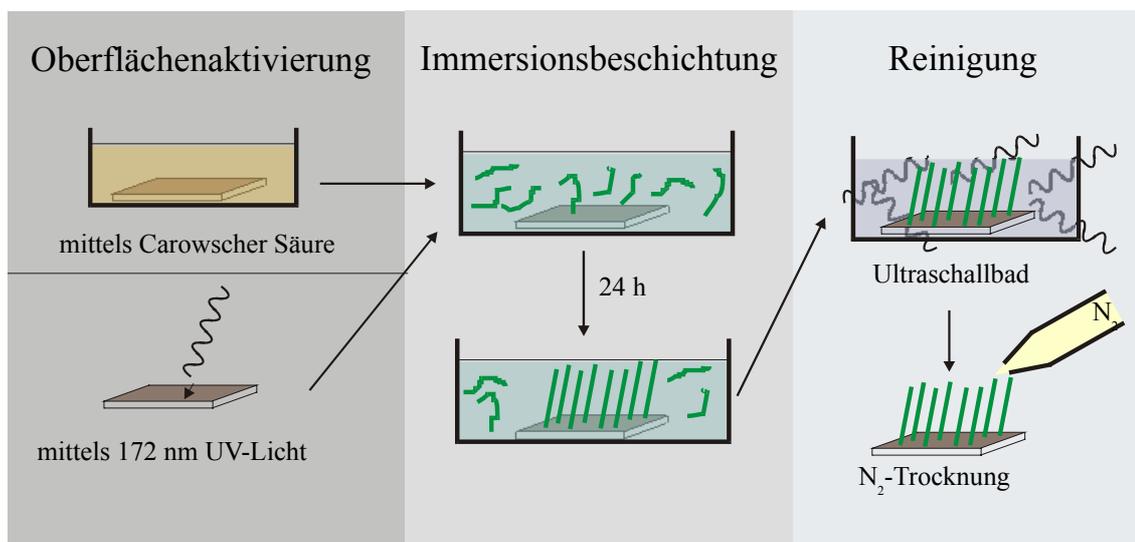


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der SAM Präparationsschritte.

4.2.1 Oberflächenaktivierung

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich auf Siliziumoberflächen nur dann ein geschlossener Alkylsilan-SAM ausbildet, wenn, die Oberfläche zuvor hydroxyliert worden ist [77]. Die Hydroxylierung, bei der die oberste Siliziumoxidschicht mit OH-Gruppen terminiert wird, wurde über zwei unterschiedliche Verfahren erreicht:

- Nasschemisch in Carowscher Säure [71]
Hierzu werden die Si-Proben für eine Stunde bei 80°C in Carowsche Säure, eine Mischung aus H₂SO₄ (97%-ig) und H₂O₂ (30%-ig) im Verhältnis 3:1, gelegt. Anschließend werden die Proben intensiv mit entionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff (5.0) getrocknet.
- Bestrahlung mit UV-Licht an Luft [52]
Bei diesem Verfahren werden die Proben mittels der in Kapitel 3 beschriebenen UV-Eximer Lampe 15 min an Luft belichtet. Der Probenabstand zum Austrittsfenster der Lampe beträgt dabei 25 mm.

Unabhängig vom Hydroxylierungsverfahren wird anschließend sofort mit dem Immersionsschritt begonnen.

4.2.2 Immersionsbeschichtung

Zur Immersionsbeschichtung werden die hydroxylierten Proben in eine Lösung aus Bicyclohexyl [200] und den verschiedenen Alkylsilan-SAMs unter Ar-Atmosphäre (Argon 5.0) für mindestens 24 Stunden gelegt [80]. Die verwendeten Konzentrationen der SAMs im Lösungsmittel sind:

- ca. 3 mM beim OTS [201] (10 µl OTS in 10 ml Bicyclohexyl)
- ca. 4 mM beim DTS [202] (10 µl DTS in 10 ml Bicyclohexyl)
- ca. 3 mM OTS + ca. 4 mM DTS beim gemischten SAM

Die Immersion geschieht bei Raumtemperatur (ca. 22°C).

4.2.3 Reinigungsprozess

Im letzten Schritt werden die Proben der SAM-Lösung entnommen und einer Reinigungsprozedur unterzogen, um nicht adsorbierte Moleküle zu entfernen. Die Proben werden jeweils für einige Minuten in Hexan (p. A.), Chloroform (p. A.), 2-Propanol (p. A.) und destilliertem Wasser im Ultraschallbad behandelt. Falls nach dieser Prozedur noch Wasserreste auf der Probe sind, wird die Probenoberfläche mit Stickstoff (5.0) getrocknet. Ursprünglich wurde diese Prozedur von der Arbeitsgruppe M. Grunze (Uni Heidelberg) zur Reinigung von Octadecyltrimethoxysilan-Schichten auf Chrom entwickelt ([203], S. 56).

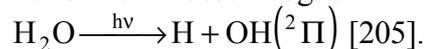
Nach dieser Präparation besteht die Möglichkeit, die Proben zu lagern, da diese Schichten unter Umgebungsbedingungen stabil sind. Untersuchungen von Lercel et al. [204] an solchen Schichten, zeigten keine Veränderungen in der Dicke und den Oberflächeneigenschaften nach Lagerungszeiten von mehr als einem Jahr unter Umgebungsbedingungen.

4.3 Funktionalisierung der SAMs mittels UV-Belichtung

In diesem Unterkapitel wird auf die Veränderungen eingegangen, die ODS-SAMs unter Bestrahlung mit UV-Licht an Luft sowie unter weitgehendem Luftabschluss, durch Auflegen einer LiF-Kristallplatte auf die Schicht, erfahren. Anschließend wird auf die Charakterisierung der durch die Maske belichteten SAMs eingegangen.

Wird Luft mit UV-Licht einer Wellenlänge von 172 nm bestrahlt, laufen eine Reihe photochemischer Reaktionen ab. Die wichtigste ist die Erzeugung atomaren Sauerstoffs - $O_2 \xrightarrow{h\nu} O(^3P) + O(^3P)$ - die bei Wellenlängen unterhalb von 245,4 nm abläuft [205].

In einem an Sauerstoff reichen Gas reagiert in einem zweiten Schritt der erzeugte atomare Sauerstoff größtenteils mit O_2 unter Bildung von Ozon [206]. Sind in der Luft Anteile von Wasserdampf enthalten, ist ab einer Wellenlänge von weniger als 242 nm die Photodissoziation von Wasser möglich:



Der Abbau einer Kohlenwasserstoffschicht auf einer Substratoberfläche läuft mehrstufig ab. Durch Angriff der in der Luft erzeugten Radikale, wobei der atomare Sauerstoff aufgrund seiner um Größenordnungen höheren Reaktionsrate die Hauptrolle spielt, als auch durch Photolyse verliert die Kohlenstoffkette ein Proton. Ist die Kohlenwasserstoffkette erst einmal in ein Radikal verwandelt, sind die nachfolgenden Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, die zum Abbau der Kette unter Bildung von CO_2 und H_2O führen, exotherm [207].

Aus der Literatur ist bekannt, dass im Vakuum mit UV-Licht (172 nm) bestrahlte ODS-Schichten photodegradiert werden. Nach einer Dosis von 2,6 J/cm² konnte mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) weder Kohlenstoff noch Oxidationsprodukte wie -COOH und -CHO auf der Oberfläche nachgewiesen werden [52]. Lee et al. [208] haben Alkylsilan-SAMs an Luft mittels UV-Licht mit einem typischen Quecksilberbogenlampen-Spektrum durch eine Maske bestrahlt. Das Belichtungsmuster wurde dann unter Benutzung eines AFM abgebildet.

Für die UV-Belichtung der ODS-SAMs wurde die im Kapitel 3.1 vorgestellte Eximerlampe eingesetzt.

4.3.1 UV-Bestrahlung eines OTS-SAM an Luft

Zur Charakterisierung der Photodegradierung eines Alkylsilan-SAM wurde ein mit ODS beschichtetes Si-Waferstück mit UV-Licht (172 nm) bestrahlt. Die Belichtung wurde nach bestimmten Zeitenintervallen unterbrochen, die Probe der UV-Belichtungseinheit entnommen und einer Wasser-Kontaktwinkel- sowie einer Röntgenreflektivitätsmessung unterzogen. Nach diesen Messungen, die etwa 1,5 h in Anspruch nahmen, wurde die Probe wieder in die Belichtungseinheit gelegt und die Belichtung fortgesetzt (akkumulierende Belichtung).

Die Schichtdicke wurde durch Auswertung der Röntgenreflektivitätsdaten mittels Simulationen, ausgehend von einem Zweischichtmodell, bestehend aus Si-Substrat, SiO_2 -Schicht, SAM sowie der umgebenden Luft, bestimmt. Als feste Parameter wurden dabei eine SiO_2 -Schichtdicke von 1 nm, eine Si- SiO_2 Grenzflächenrauigkeit von 0,3 nm und eine SiO_2 -SAM Grenzflächenrauigkeit von 0,3 nm angenommen. Als Fitparameter wurden die SAM-Schichtdicke, der Realteil des Brechungsindex der SAM-Schicht sowie die Oberflächenrauigkeit SAM-Luft gewählt. Der Schichtdickenfehlerbereich der Röntgenreflektometrieergebnisse ist durch $1,25 \chi^2$ des besten Fits an die Messkurve gewählt. In Abbildung 4.2 sind exemplarisch die Simulationsergebnisse einer unbelichteten ODS-

Schicht dargestellt. Zusätzlich zu dem besten Fit (rote Kurve) sind auch die um $1,25 \chi^2$ abweichenden Fits für die maximale sowie minimale Schichtdicke abgebildet.

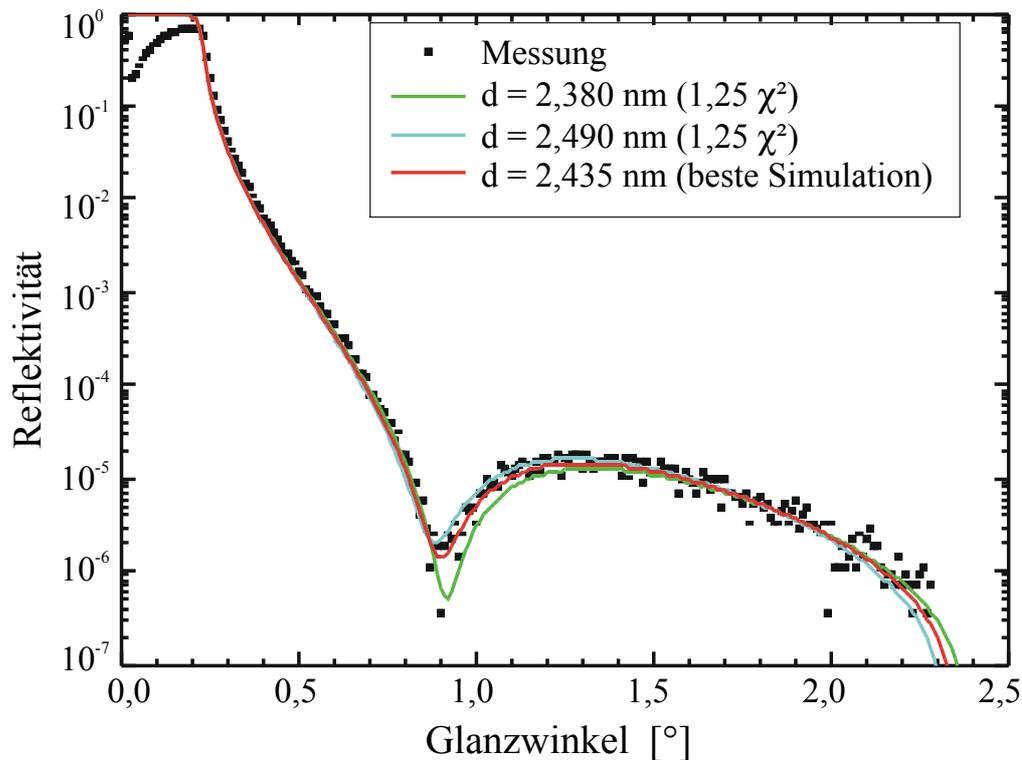


Abbildung 4.2: Simulation der Schichtdicke einer unbelichteten ODS-Schicht auf Silizium.

Die Messunsicherheit der Schichtdickenänderungen wurde mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz [209] jeweils aus den Fehlerbereichen der beiden Einzelschichtdickenmessungen bestimmt. Die Ausgangsschichtdicke der ODS-Schicht betrug $2,435 \text{ nm} \pm 0,055 \text{ nm}$.

Die Schichtdickenänderung des SAMs, bezogen auf die unbelichtete Schicht, sowie die Wasser-Kontaktwinkel (fortschreitend, rückziehend) sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Als Ergebnis ist ein rascher Abfall des Kontaktwinkels in den ersten Minuten der Belichtungszeit festzustellen, der nach 6 Minuten ein Plateau erreicht. Die Schichtdicke beginnt, nach einem Anstieg in den ersten zwei Minuten, abzufallen und erreicht nach etwa 4 Minuten die Anfangsdicke. Im weiteren Belichtungsverlauf fällt die Schichtdicke dann linear mit einer Rate von ca. $0,15 \text{ nm/min}$ ab.

Die Ursache für die Schichtdickenzunahme in den ersten Minuten ist sehr wahrscheinlich ein Wasserfilm, der sich durch Erhöhung der Oberflächenenergie, nachgewiesen durch die Kontaktwinkelabnahme, auf der Oberfläche ausbildet und zur Schichtdicke beiträgt. Die starke Abnahme des Kontaktwinkels in Verbindung mit einer nahezu konstanten Schichtdicke in den ersten Minuten ist ein deutliches Indiz für den Austausch von hydrophoben CH_3 -Endgruppen in hydrophilere wie z.B. OH- oder COOH-Endgruppen.

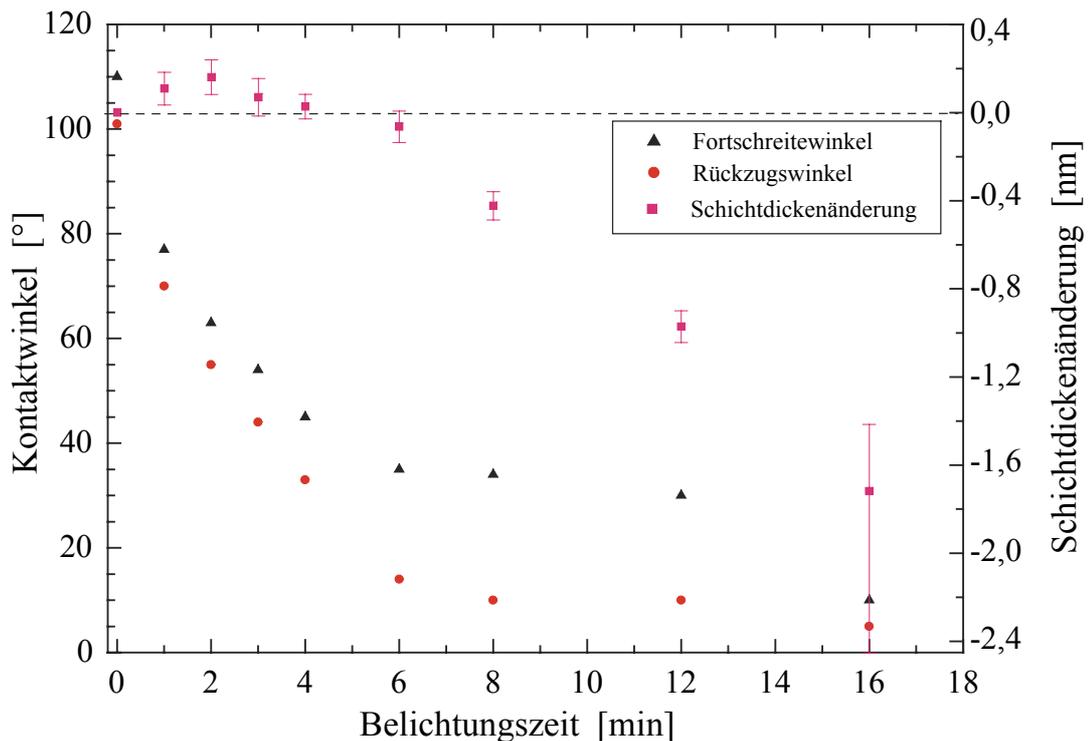


Abbildung 4.3: UV-Degradation einer ODS-Schicht auf Silizium (akkumulierende Belichtung).

Als Nächstes wurden zum Vergleich verschiedene ODS-SAM Proben jeweils nur ein einziges Zeitintervall belichtet und die Schichtdicke vor sowie nach der UV-Belichtung sowohl mit dem Ellipsometer als auch mit dem Röntgenreflektometer bestimmt.

Kombinierte Röntgenreflektometrie- sowie Ellipsometriemessungen von R. Wassermann et al. [77] an Alkylsiloxanen variierender Kettenlänge auf Si-Substraten erbrachten unabhängig von der Alkylkettenlänge einen um ca. 0,2 nm höheren Wert der SAM-Schichtdicke bei Ellipsometriemessungen im Vergleich zu Röntgenreflektometriemessungen. Zurückgeführt wurde dies auf die nahezu identische Elektronendichte der Silanol-Gruppen des SAMs und der SiO₂-Schicht des Substrats, die bewirkt, dass der entscheidende Elektronendichtesprung nicht erst an der Grenzfläche SiO₂-SAM sondern schon innerhalb des SAMs (zwischen den Silanol-Gruppen und den Alkylketten) liegt. Da weiterhin die SAM-Schichtdicke größtenteils aus der Lage des 1. Minimums der Röntgenreflektometrie-Kurve bestimmt wird, das durch destruktive Interferenz der an den beiden Grenzflächen mit den Hauptelektronendichtesprüngen reflektierten Teilstrahlen entsteht (siehe Abbildung 2.17), wird eine um die Silanolgruppendinge verringerte SAM-Schichtdicke gemessen. Die Elektronendichteänderung an der Grenzfläche SiO₂-Si ist dagegen sehr klein (siehe Abbildung 2.17), was bewirkt, dass die erhöhte Oxidschichtdicke nur einen geringen Einfluss auf die Röntgenreflektivitätskurve und somit die simulierte SAM-Schichtdicke hat.

Unter Berücksichtigung dieser Fakten ergibt sich aus den kombinierten Röntgenreflektivitäts- und Ellipsometriemessungen ein Brechungsindex von 1,49 (bei 658 nm) für die unbelichtete ODS-SAM-Schicht. Dieser Wert wurde als Grundlage zur Schichtdickenbestimmung der belichteten ODS-SAM mittels Ellipsometer verwendet.

Zusätzlich wurde bei jeder Probe der Wasser-Kontaktwinkel gemessen.

Der Schichtdickenfehlerbereich der Röntgenreflektometrieergebnisse wurde nach dem gleichen Schema wie in Kapitel 4.3.1 berechnet. Die mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken sind der Mittelwert von 4 Messungen an verschiedenen Stellen der Probenoberfläche. Als Messunsicherheit wurde die Standardabweichung dieser 4 Messwerte gewählt.

Die gemessenen Daten sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die mittels Röntgenreflektometer bestimmten Anfangsschichtdicken der ODS-Schichten lagen zwischen 2,44 nm und 2,52 nm.

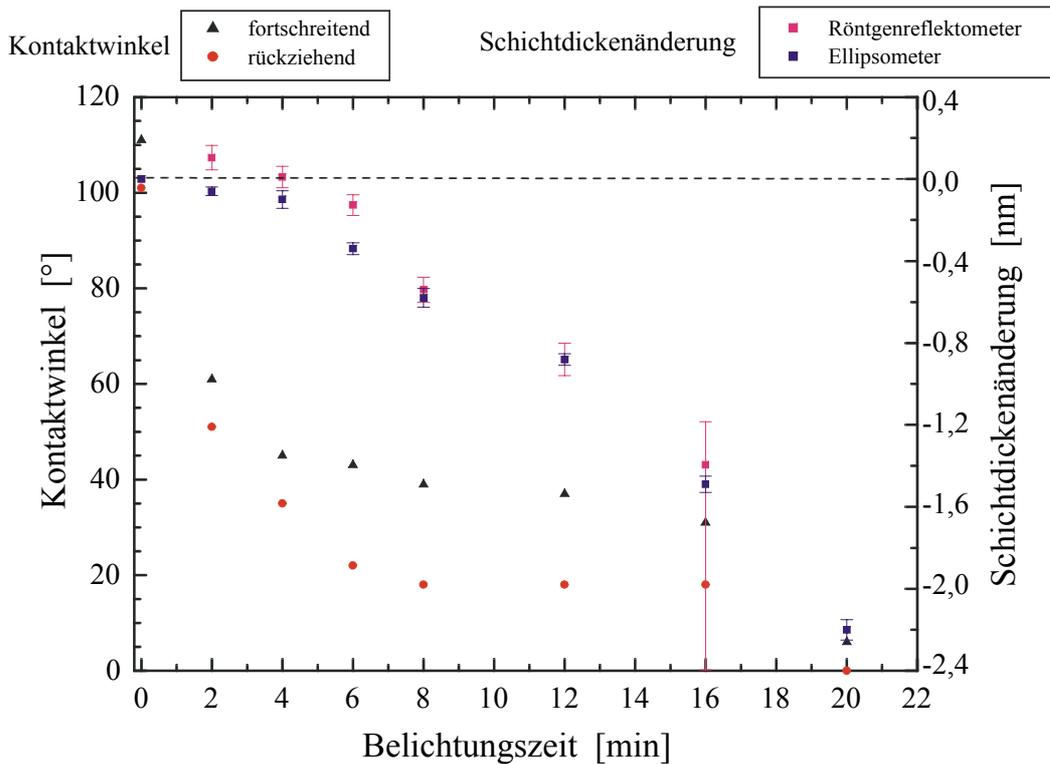


Abbildung 4.4: UV-Degradierung von ODS-Schichten auf Silizium mittels Röntgenreflektometrie und Ellipsometrie ausgewertet (Belichtung nicht akkumulierend).

Die mittels der Röntgenreflektometriemessungen bestimmte Schichtdickenänderung zeigt nahezu identische Werte wie bei der in Abbildung 4.3 gemessenen Probe. Auch die gemessenen Wasser-Kontaktwinkel zeigen eine annähernde Übereinstimmung. Dies zeigt, dass mehrstündige Unterbrechungen während der Belichtungsprozedur nahezu keinen Einfluss auf die hervorgerufenen Schichtveränderungen haben.

Beim Vergleich der ermittelten Schichtdickenänderungen anhand der beiden Messmethoden (Ellipsometrie/Röntgenreflektometrie) fällt die Diskrepanz im Bereich kurzer Belichtungszeiten auf. Die mittels Röntgenreflektometrie bestimmten Schichtdickenänderungen zeigen deutliche Abweichungen von den mittels Ellipsometer bestimmten Werten. Da die mittels Röntgenreflektometrie bestimmten Schichtdicken nur sehr gering von der Schichtzusammensetzung beeinflusst werden, muss die Abweichung auf den als konstant angenommenen Brechungsindex der Schicht bei Ellipsometriemessungen zurückgeführt werden. Die größeren Schichtdickenänderungen bei Ellipsometriemessungen lassen sich nur durch eine Abnahme des Brechungsindex des SAM während der ersten Belichtungsminuten erklären. Eine Ursache dieser Abnahme könnte ein dünner Wasserfilm auf der Ober-

fläche, aber auch eine Auflockerung des SAMs infolge Desorption von kompletten Alkylketten, sein.

4.3.2 Analysen zum Aufbau der Belichtungsmasken

Zur Bestimmung des Einflusses des umgebenden Gases (Luft mit Anteilen von photochemisch erzeugten Radikalen) wurde eine Probe durch einen plan aufliegenden 2 mm dicken LiF-Kristall belichtet. LiF ist bei einer Wellenlänge von 172 nm nahezu transparent. Geringe Intensitätsverluste sind aber durch Reflexion an den beiden Kristallgrenzflächen (ca. 7%) und durch Verunreinigungen an den Grenzflächen des Kristalls zu erwarten [210].

Der Belichtungsprozess wurde an einer einzelnen Probe durchgeführt, die nach bestimmten Zeitabständen *ex situ* einer Wasser-Kontaktwinkelmessung und einer Röntgenreflektometriemessung unterzogen wurde. Diese Prozedur wurde gewählt, um vergleichbare Ergebnisse zu einer ohne LiF-Kristall belichteten Probe (siehe Abbildung 4.3) zu erhalten. Die Auswertung der Röntgenreflektometriedaten wurde nach dem gleichen im Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Schema durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Anfangsschichtdicke der ODS-Schicht betrug $2,49 \text{ nm} \pm 0,06 \text{ nm}$.

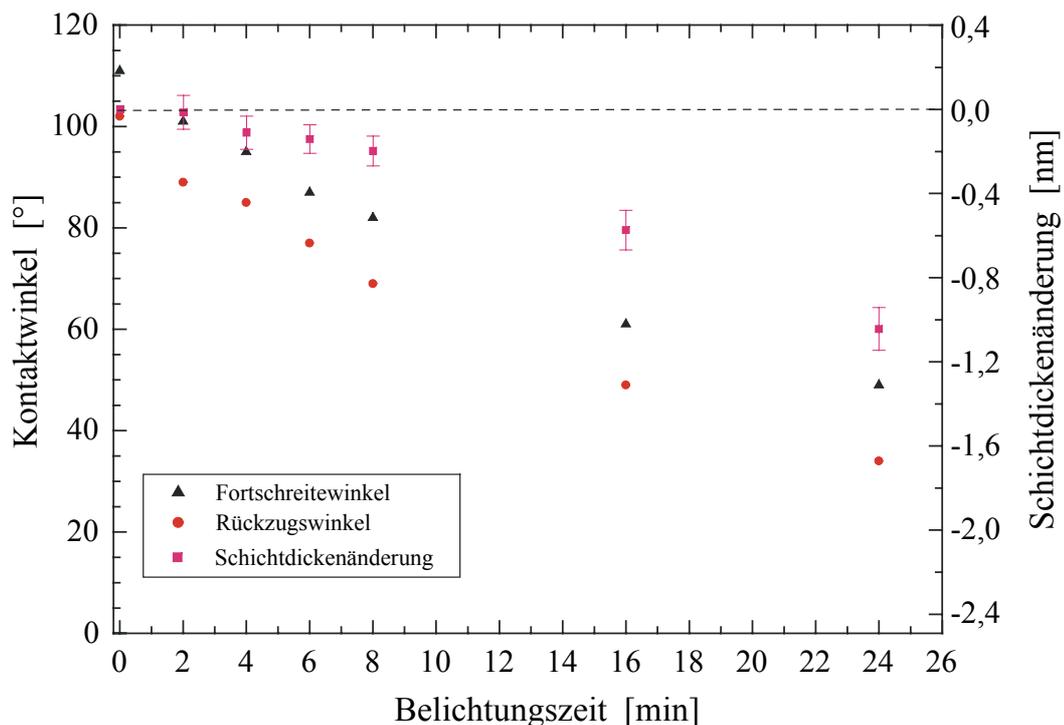


Abbildung 4.5: UV-Belichtung (akkumulierend) eines ODS-SAM durch einen plan aufliegenden LiF-Kristall.

Im Vergleich zu den in Abbildung 4.3 dargestellten Messwerten zeigt sich ein deutlich abweichendes Verhalten sowohl in der ermittelten Schichtdicke als auch im Kontaktwinkel. Die simulierte Schichtdicke zeigt in den ersten Minuten keine Schichtdickenzunahme. Ein deutlich größerer Wasser-Kontaktwinkel, der für eine weniger hydrophile Oberfläche spricht, die somit einen dünneren Wasserfilm auf der Oberfläche ausbildet, könnte dies erklären. Die Schichtdickenabnahme nach der 8. Minute mit ca. $0,05 \text{ nm/min}$ ist um

den Faktor 3 kleiner als bei frei belichteten Proben. Dies zeigt, dass der direkte Kontakt zur umgebenden Luft, die durch UV-Bestrahlung zusätzliche Anteile von Ozon und anderen kurzlebigen Radikalen besitzt, eine entscheidende Rolle spielt. Weiterhin ist ein vollständig verändertes Verhalten zwischen Schichtdicke und Kontaktwinkel festzustellen. Der deutlich höhere Kontaktwinkel in den ersten Minuten ist auf eine geringere Anzahl von hydrophilen Endgruppen wie Hydroxyl- oder Carboxylgruppen auf der Oberfläche zurückzuführen. Der aufgelegte LiF-Kristall behindert den freien Zugang von Sauerstoff- und Hydroxylradikalen zur Oberfläche, was das Entstehen hydrophiler Endgruppen einschränkt.

4.3.3 Übertragung von Mikrostrukturen in den SAM

Aufgrund der Ergebnisse zur Schichtdegradierung unter Luftkontakt sowie unter Luftabschluss wurde ein Cu-Gitter mit einer Gitterperiode von $25\ \mu\text{m}$ als Belichtungsmaske gewählt (siehe Abbildung 4.6). Dieses Gitter wurde direkt auf die zu belichtende Probenoberfläche gelegt und fixiert bzw. angedrückt. Als Belichtungszeiten wurden 4 min sowie 15 min gewählt. Anschließend wurden die Proben einer Reihe von Charakterisierungsverfahren unterzogen.

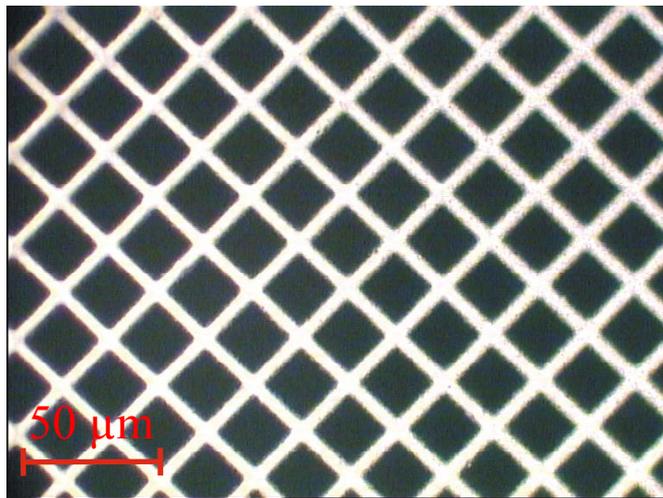


Abbildung 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahme des Cu-Gitters.

Da aus den vorangegangenen Untersuchungen nach einer Belichtungszeit von 4 min eine Kontaktwinkeländerung von 111° auf ca. 45° gemessen wurde, ist zu erwarten, dass sich diese Kontaktwinkelunterschiede auch zwischen den belichteten und abgeschatteten (unbelichteten) Gebieten aufbauen. Ein solches laterales Muster, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben Gebieten, sollte zur Folge haben, dass Wasser bevorzugt auf den hydrophilen Gebieten der Oberfläche adsorbiert bzw. sammelt, was mittels eines Lichtmikroskops beobachtet werden könnte.

Durch Verwendung eines Peltier-Elementes (siehe Abbildung 4.7) zur Absenkung der Proben temperatur knapp unter den Taupunkt ist es möglich, die Größe von Wassertröpfchen, die bevorzugt in den hydrophilen Gebieten entstehen, zu steuern. Auf diese Weise können auf der Oberfläche entstandene Wassertröpfchen über viele Minuten erhalten werden. Eine lichtmikroskopische Aufnahme solch eines Tröpfchenmusters ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

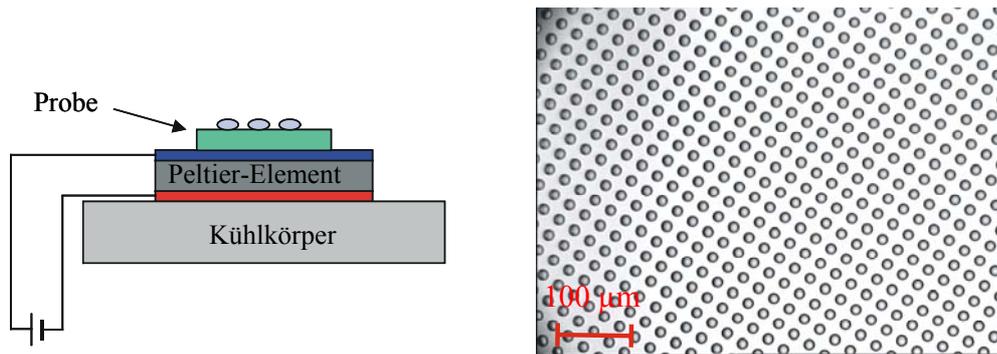


Abbildung 4.7: Aufbau zur Kühlung der Probe (links); lichtmikroskopische Aufnahme des an der Oberfläche kondensierten Wassers (rechts).

Unter Verwendung des abbildenden Ellipsometers gelang es nicht, die mittels 4 min UV-Belichtung durch das Cu-Gitter erzeugten lateralen Modifikationen sichtbar zu machen, was durch eine zu erwartende Höhendifferenz von weniger als 0,1 nm zwischen belichteten und unbelichteten Gebieten erklärt werden kann.

Mittels eines im Ultrahochvakuum (UHV) betriebenen Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) ([211], S. 50 ff.) gelang es, die so chemisch strukturierte Oberfläche abzubilden (siehe Abbildung 4.8). Zur Beleuchtung der Probe wurde eine Quecksilberdampflampe verwendet, deren kurzwelligste Linie ($\lambda = 254 \text{ nm}$) einer Photonenenergie von 4,9 eV entspricht. Zu erkennen sind hell erscheinende Quadrate, die belichteten Gebieten zugeordnet werden können. Die dunklen Linien zwischen den Quadraten entsprechen unbelichteten Gebieten, die von der Gitterstruktur abgedeckt wurden. Der Kontrastmechanismus in diesem Bild entsteht durch unterschiedliche Austrittsarbeiten an der Oberfläche, die zu unterschiedlichen Photoemissionsintensitäten in der Schwellenphotoemission führen [212]. Die starke Zunahme der Elektronenemission in den belichteten Gebieten ist wahrscheinlich auf die selektive Adsorption von Kontaminationen (während der Lagerung an Luft) in diesen Gebieten zurückzuführen, welche sich in der Luftfeuchtigkeit gebunden, selektiv auf den belichteten Quadraten zu einem Oberflächenfilm ablagern. Dieser Film weist eine gegenüber der hydrophoben SAM-Oberfläche reduzierte Austrittsarbeit auf und erscheint daher hell. Ein weiterer Hinweis auf den selektiven Stofftransport von Kontaminanden auf den belichteten Strukturen ergibt sich aus der Anhäufung von Material jeweils im Zentrum der Quadrate nach Abdampfen des adsorbierten Wasserfilms im UHV, welcher sich durch die hellen Spots als topographische Erhöhung im PEEM-Bild manifestiert.

Eine weitere Probe wurde 15 min durch ein $25 \mu\text{m}$ Cu-Kreuzgitter belichtet. Die so erzeugte Oberflächenmodifikation lässt sich im Ellipsometer abbilden, da hier ein Höhenunterschied von ca. 1,5 nm zwischen belichteten und unbelichteten Gebieten zu erwarten ist. In Abbildung 4.9 ist eine auf diese Weise angefertigte Struktur dargestellt. Durch geeignete Wahl des Polarisator- und Analysatorwinkels des Ellipsometers, wird erreicht, dass Licht, das an UV-belichteten Gebieten reflektiert wird, vollständig vom Analysator abgeblockt wird (Null-Einstellung), wohingegen an unbelichteten Stellen reflektiertes Licht einen anderen Polarisierungszustand aufweist und deshalb nicht vollständig vom Analysator ausgelöscht wird.

Eine Zunahme der Linienbreite der Gitterstruktur vom rechten zum linken Rand ist wahrscheinlich auf ein im linken Bereich nicht aufliegendes Gitter zurückzuführen.

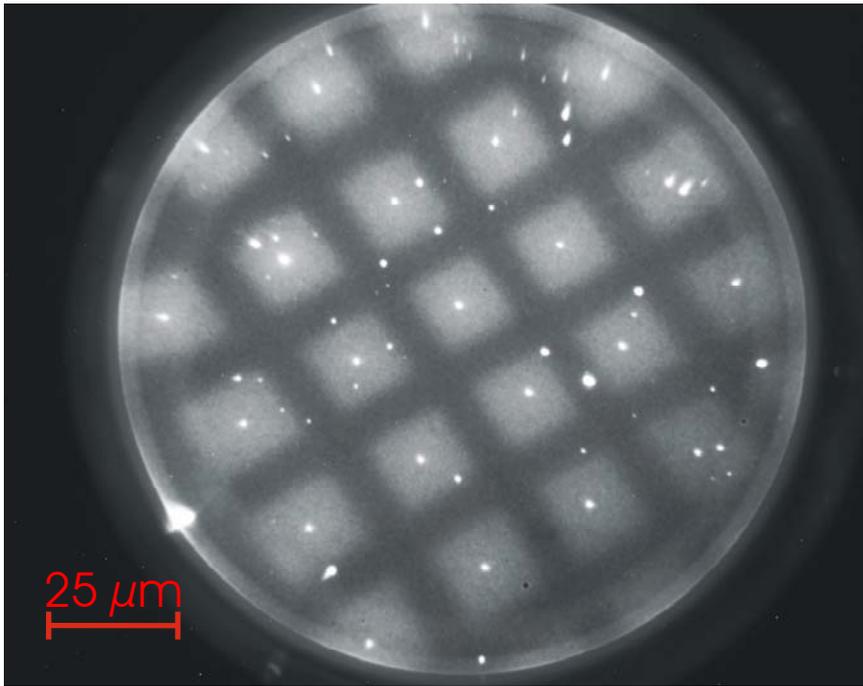


Abbildung 4.8: PEEM-Abbildung eines durch ein $25\ \mu\text{m}$ Gitter 4 min belichteten ODS-SAM. PEEM-Abbildungsparameter: Photonenenergie: $4,9\ \text{eV}$, Belichtungszeit: $300\ \text{s}$ [212].

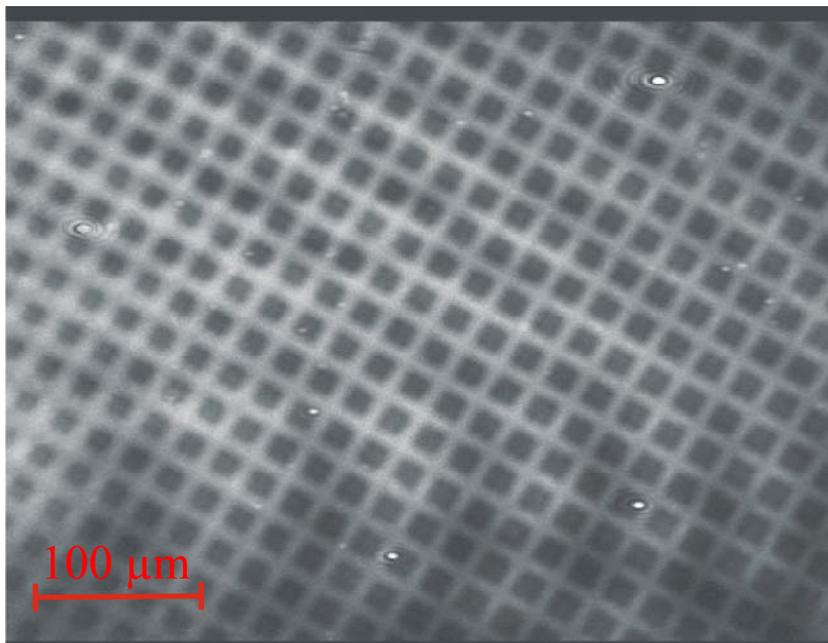


Abbildung 4.9: Ellipsometer-Aufnahme eines durch ein $25\ \mu\text{m}$ Gitter 15 min belichteten ODS-SAM.

4.4 Präparation von Hybrid-Bilayer-Membranen (HBMs)

Die in dieser Arbeit präparierten Hybrid-Bilayer-Membranen wurden über eine Vesikelfusion von unilamellaren Lipidvesikeln mit einer mit ODS-SAM beschichteten Oberflä-

che durchgeführt. In einem ersten Schritt mussten diese unilamellaren Vesikel präpariert werden. In diese Vesikel wurde zum Teil das Peptid Gramacidin D eingebaut. Die eigentliche Beschichtung findet durch Immersion der Proben in dieser präparierten Lösung statt. In Abbildung 4.10 ist der gesamte Präparationsablauf schematisch dargestellt.

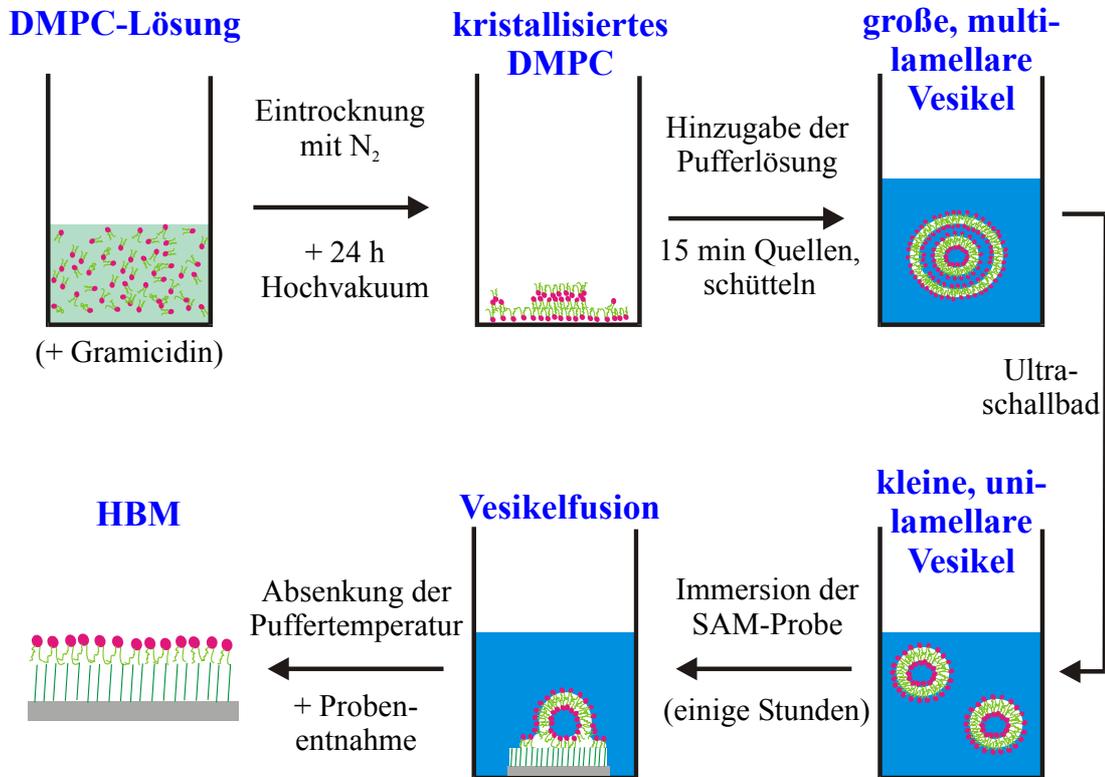


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der HBM-Präparationsschritte.

- Präparation von SUVs (small unilamellar vesikels)

Die Präparation der SUVs wurde in Anlehnung an die Barenholz-Prozedur durchgeführt [213].

Eine Menge von ca. 10 mg DMPC [214] wurde in 5 ml Methanol:Chloroform (1:1) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mittels eines Stickstoffstrahles (5.0) eingedampft und für ca. 24 h einem Hochvakuum ausgesetzt. Nach dieser Behandlung wurde 15 ml Tris-Pufferlösung dazugegeben und der DMPC-Bodensatz 30 min bei 30°C quellen gelassen. Die Tris-Pufferlösung bestand aus 50 mM Tris-HCl sowie 150 mM NaCl [215], was durch Lösung einer Tris-Puffer-Salz-Tablette in 15 ml dreifach destilliertem Wasser erreicht wurde.

Danach wurde die Lösung einige Minuten geschüttelt, bis sie eine trübe weißliche Färbung annahm. Aus der Literatur ist bekannt, dass auf diese Weise multilamellaren Vesikel (MLVs) mit Durchmessern zwischen einigen μm und einigen 100 nm entstehen [216]. Danach wurden durch Ultraschallbehandlung die aus mehr als 10 Zyklen (15 min Ultraschallbad und 15 min Ruhezeit) bestand, kleine unilamellare Vesikel (SUV) erzeugt [217]. Während dieser Prozedur wurde die Wassertemperatur des Ultraschallbades durch Kühlung unter 35°C gehalten. Das Ende dieses Prozesses ist durch eine durchsichtige Lösung, die eine leicht bläuliche Färbung hat, gegeben.

Zur Präparation von Lipid-Vesikeln mit Gramicidin Einlagerungen wurde der DMPC-Lösung vor dem Eindampfen mittels Stickstoffstrahls ca. 1 mol% Gramicidin D [218] beigefügt. Die unilamellaren Vesikel wurden dann nach der oben beschriebenen Prozedur hergestellt.

- Immersionsbeschichtung

Zur eigentlichen Beschichtung wurden die mit einem ODS-SAM beschichteten Siliziumproben für einige Stunden bei einer Temperatur von 30°C in die präparierte Vesikellösung gelegt. Vor dem Herausnehmen der Proben aus der Pufferlösung wurde die Lösungstemperatur auf ca. 10°C abgesenkt, wodurch der Film in die Gelphase überführt und somit stabilisiert wird. Die vorsichtig aus der Lösung gezogenen Proben wurden zuletzt noch kurz in eine Tris-Pufferlösung getaucht, die ebenfalls eine Temperatur von 10°C hatte.

4.5 Präparation der multilamellaren Phospholipidschichten

Die Präparation der multilamellaren Phospholipidschichten ist folgendermaßen durchgeführt worden: Eine mit einem SAM beschichtete Probe wird für 10 min in eine 1,3 mM Lösung DMPC in Nonan:Isobutanol (10:1), gelegt. Die Lösungsmittel Nonan und Isobutanol haben den Reinheitsgrad p.A., die Lösungsmitteltemperatur beträgt 30°C. Diese Prozedur ist grob angelehnt an ein von Z. Tang et al. [219] verwendetes Präparationsverfahren zur Herstellung von DMPC-OTS-HBMs. Anstelle des Nonans wurde von ihnen Dekan als Lösungsmittelkomponente verwendet.

Nach dem Herausnehmen wird die Probe direkt in dreifach destilliertes Wasser gelegt, das vorher auf Temperaturen zwischen 30°C und 98°C gebracht wurde. Die Probe ist dabei noch von einem dünnen Nonan/Isobutanol-Film überzogen. Nach einer Zeitspanne von ca. 10 min, während der die Wassertemperatur konstant gehalten wird, wird die Probe entnommen und sofort mit einem Stickstoffstrahl (5.0) getrocknet. In Abbildung 4.11 ist der Präparationsablauf schematisch dargestellt.

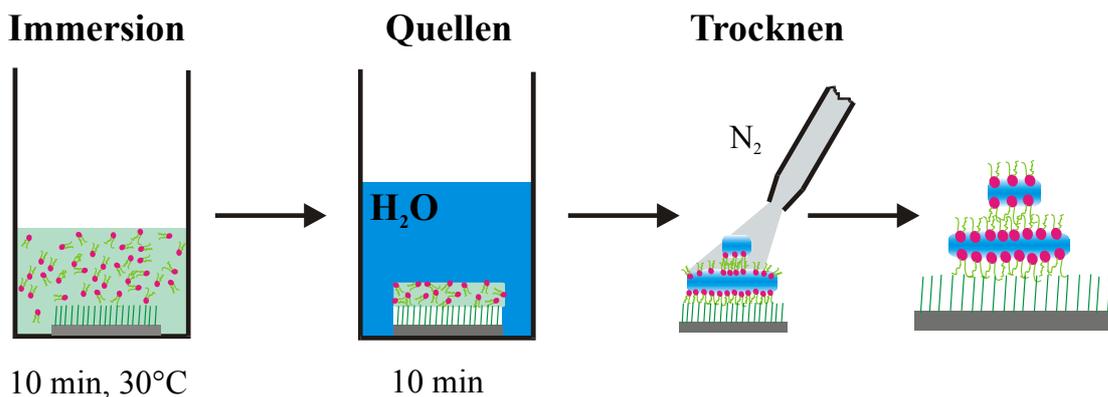


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Präparation multilamellarer Phospholipidschichten.

Kapitel 5

Die zeitliche Stabilität von ODS-DMPC-Hybridschichten

In diesem Kapitel wird auf die zeitlichen Veränderungen von ODS-DMPC-Hybridschichten (HBMs) bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen eingegangen. Ein Weg, diese Degradierung der Schichten zu verlangsamen, ergab sich durch Einbau des porenbildenden Peptids Gramacidin in die Hybridschichten.

Weiterhin wird gezeigt, dass es möglich ist, degradierte HBMs mittels Rehydratisierung zu „reparieren“ und wieder in den hydrierten Zustand nach der Präparation zu überführen. Eine deutlich beschleunigte Trocknung des HBM, im Gegensatz zur Trocknung unter Umgebungsbedingungen, wurde durch Lagerung im Vakuum erreicht. Auf diese Weise getrocknete Schichten waren anschließend über einen Zeitraum von einigen Wochen stabil.

Die in diesem Kapitel präsentierten Schichten wurden mittels Röntgenreflektometrie- und teilweise durch AFM-Messungen im *noncontact mode* charakterisiert.

5.1 Degradierung der ODS-DMPC-Schichten unter Umgebungsbedingungen

Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens von HBMs wurde ein System bestehend aus einem ODS-SAM und einem DMPC-Monolayer auf einem Si-Substrat präpariert. Die hergestellten Schichten wurden dann an Luft unter Umgebungsbedingungen (ca. 22°C-25°C) gelagert und in bestimmten Zeitintervallen einer Röntgenreflektometriemessung unterzogen. Unter diesen Bedingungen (Temperatur; aus der Luftfeuchtigkeit hydratisiert) ist der Phasenübergang der Lipidfilme nicht gut bekannt. Die Schichten befinden sich bei diesen Messungen aber vermutlich in der Gelphase.

In Abbildung 5.1 sind die Messkurven einer HBM 1 h, 7 d und 48 d nach der Präparation dargestellt. Aus der direkt nach der Präparation ausgeführten Röntgenreflektivitätsmessung lässt sich eine HBM-Schichtdicke von $5,25 \text{ nm} \pm 0,20 \text{ nm}$ mittels Simulation bestimmen (siehe Abbildung 5.2). Die Simulation geht dabei von einem Dreischichtsystem bestehend aus einer 1,0 nm dicken SiO₂-Schicht, einer 2,45 nm dicken CH₂-Schicht (für das ODS) sowie einer weiteren Schicht, die dem Phospholipidmonolayer entspricht, auf dem Si-Substrat aus. Als Simulationsparameter wurden die Phospholipidschichtdicke, die Dichte der Phospholipidschicht und die Grenzflächenrauigkeit zur Luft verwendet. Bei allen weiteren in diesem Kapitel beschriebenen Schichtdickensimulationen wurde dieses Schichtmodell verwendet.

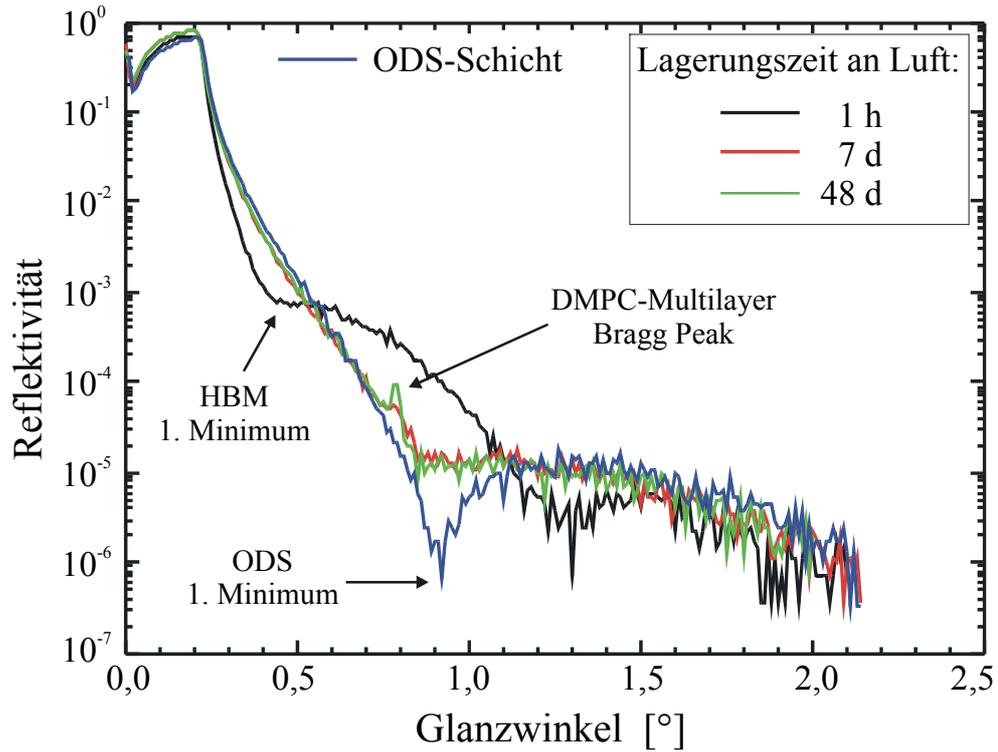


Abbildung 5.1: Röntgenreflektometriemessungen einer unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-Hybridschicht.

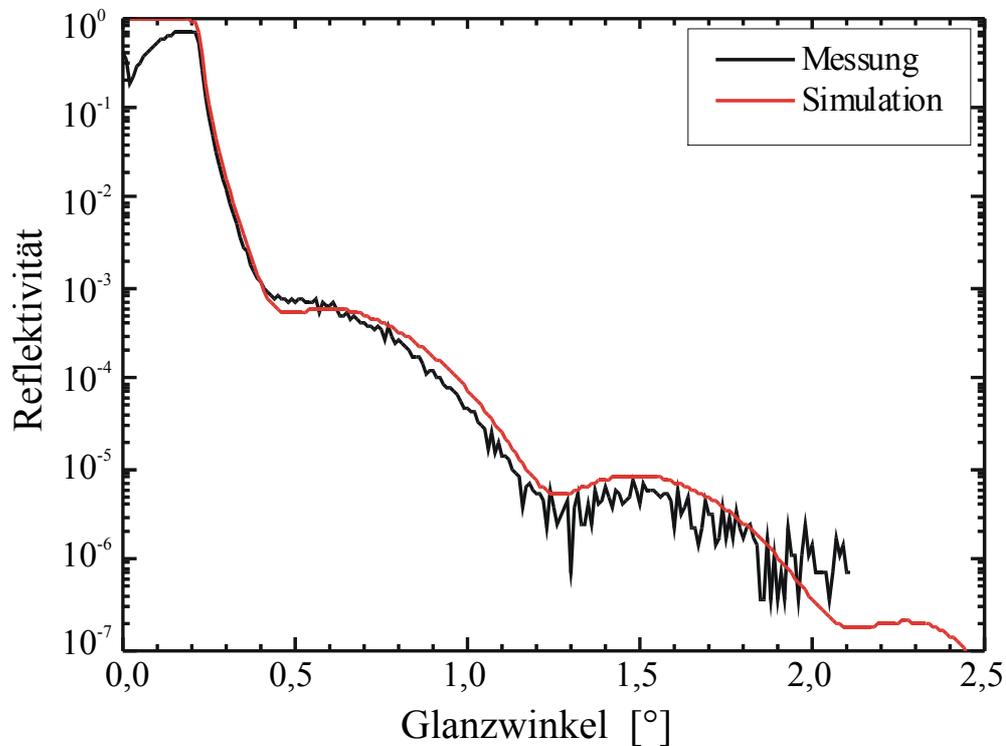


Abbildung 5.2: Röntgenreflektometriemessung und Simulationskurve einer eine Stunde unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-Hybridschicht.

Von D. Marchal et al. [220] durchgeführte Neutronenstreuungsmessungen unter kleinen Winkeln (SANS) an ODS-DMPC-Hybridschichten in wässriger Umgebung lieferten eine Schichtdicke von $4,7 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$. Dieser Wert liegt etwas niedriger als der an Luft gemessene Wert, was auf die unterschiedlichen Messverfahren zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zu den SANS-Messungen kann bei den durchgeführten Röntgenreflektometriemessungen ein zusätzlich auf dem HBM adsorbierter Wasserfilm nicht vom HBM unterschieden werden.

Andererseits würde man bei einer ODS-Schichtdicke von $2,45 \text{ nm}$ und einer DMPC-Bilayerdicke in der Gelphase von $3,9 \text{ nm}$ [221] nur eine Schichtdicke von $4,4 \text{ nm}$ ($2,45 \text{ nm ODS} + 1,95 \text{ nm DMPC-Monolayer}$) erwarten. Eine plausible Erklärung für die zusätzlichen $0,85 \text{ nm}$ ist ein Wasserfilm, der an der hydrophilen Phospholipidgruppe des DMPC lokalisiert ist.

Nach einer Lagerdauer von 7 Tagen an Luft unter Umgebungsbedingungen wurde eine weitere Röntgenreflektometriemessung durchgeführt. Das Ergebnis ist eine deutlich veränderte Reflektivitätskurve, die bis auf das kaum ausgeprägte 1. Minimum bei $0,92^\circ$ sich dem einer ODS-Schicht angenähert hat. Dieses Ergebnis lässt sich als Zerfall der DMPC-Monolage deuten. Die Verschiebung des 1. Minimums zu Werten einer ODS-Schicht spricht für eine intakte ODS-SAM-Schicht, das flache 1. Minimum lässt sich durch Bildung von DMPC-Inseln erklären. Eine direkt im Anschluss durchgeführte nc-AFM-Messung ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Auf dem Bild sind Inseln zu erkennen, die eine laterale Ausdehnung von einigen 10 nm und eine Höhe von bis zu 13 nm aufweisen, was das Ergebnis der Röntgenreflektometriemessung bestätigt. Das ebenfalls in Abbildung 5.3 dargestellte Histogramm zeigt eine breite Verteilung der Höhen, was zu diesem Zeitpunkt gegen das Vorliegen von „geordneten“ DMPC-(Multi)Doppelschichten spricht.

Nach weiteren 41 Tagen Lagerung unter Umgebungsbedingungen wurde eine weitere Messung durchgeführt. Die gemessene Kurve weist nur noch geringe Veränderungen auf. Ein bei $0,77^\circ$ auftretender Peak ist jetzt allerdings deutlich zu erkennen. Dieser Bragg-Peak wird durch eine periodische Schichtstruktur mit einer Periode von ca. $5,7 \text{ nm}$ erzeugt. Dieser Wert ist um $0,7 \text{ nm}$ kleiner als bei einer vollständig hydratisierten DMPC-Multi-Doppelschicht, die sich aus $3,9 \text{ nm}$ Doppelschichtdicke und $2,5 \text{ nm}$ Wasserschicht zusammensetzt [222].

Die Messergebnisse zeigen den Zerfall der DMPC-Monolage infolge einer Entnetzung der ODS-Oberfläche eines präparierten HBM schon in den ersten Tagen nach der Präparation. Im weiteren Verlauf kommt es dann zur Entstehung von Inseln, die aus DMPC-Multilayern aufgebaut sind. Im Gegensatz dazu stehen von Meuse et al. [223] mittels Langmuir-Schäfer-Technik präparierte Octadecanthiol-DMPC-Hybridschichten, die an Luft stabil waren. Zusätzlich wurde innerhalb der DMPC-Schicht ein deutlich höherer Ordnungsgrad gemessen, als bei Raumtemperatur zu erwarten gewesen wäre. Als Erklärung wurde der deutlich geringere Hydratisierungsgrad dieser Schichten angeführt, der eine Erhöhung der Übergangstemperatur zur Folge hat.

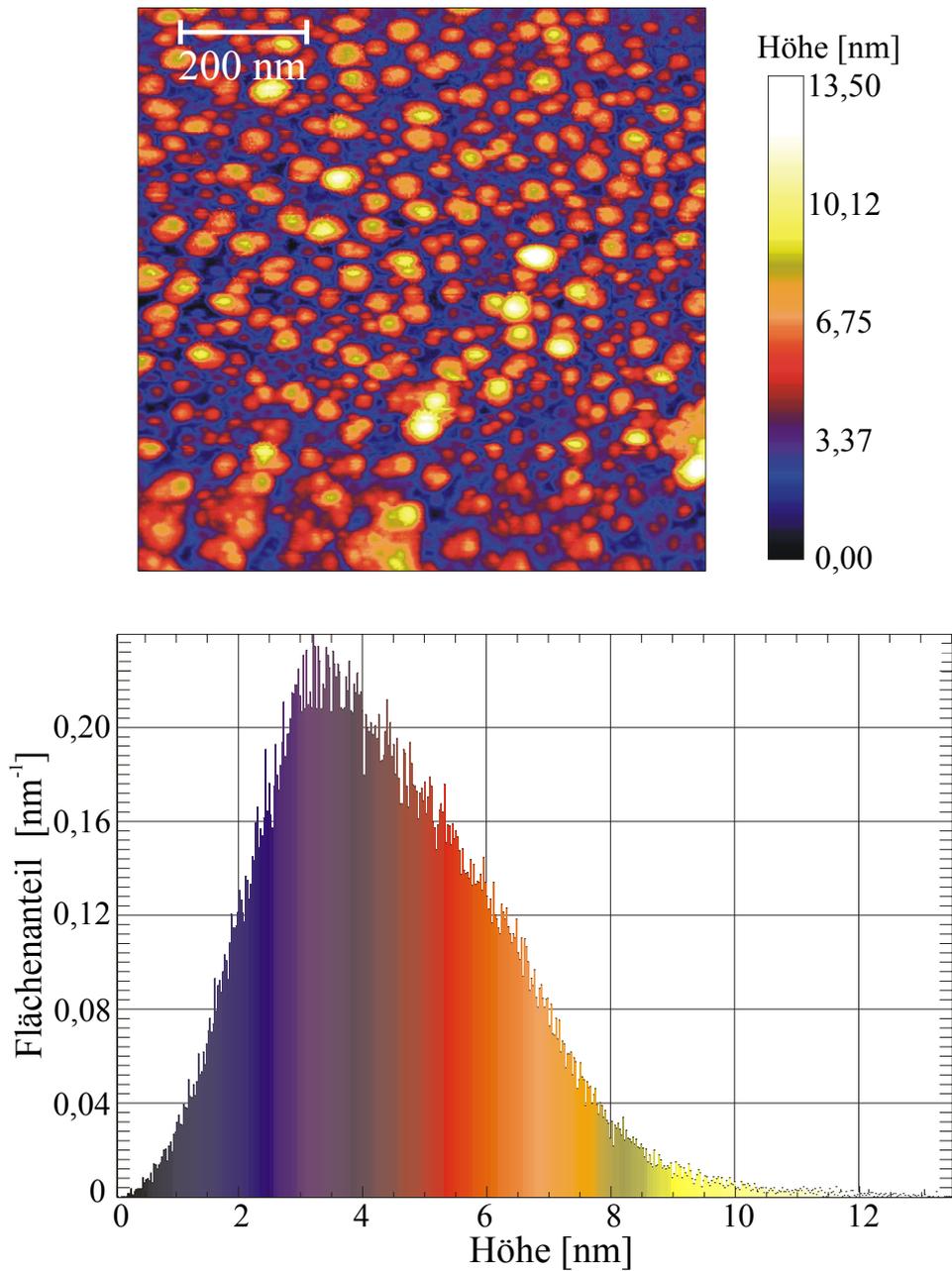


Abbildung 5.3: Nc-AFM-Abbildung und Histogramm der Höhen einer 7 Tage unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-HBM.

5.2 Der Einfluss des Membranproteins Gramicidin D auf die Schichtstabilität

Zur Charakterisierung des Einflusses des Peptids Gramicidin D [218] auf das Alterungsverhalten bzw. die Schichtstabilität von ODS-DMPC-Hybridschichten wurde dieses Peptidmolekül in den HBM eingebaut. Die präparierten Schichten wurden unter Umgebungsbedingungen über einen Zeitraum von einigen Wochen gelagert. Während dieser Zeit wurden die Proben in gewissen Zeitabständen mittels Röntgenreflektometer charakterisiert.

In Abbildung 5.4 sind die Messkurven einer Probe 1 h, 5 d, 25 d und 40 d nach der Präparation dargestellt. Die mittels Simulationen gewonnenen Schichtdicken sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die direkt nach der Präparation ermittelte Schichtdicke entspricht mit $5,48 \text{ nm} \pm 0,15 \text{ nm}$ etwa der einer DMPC-Schicht ohne Gramicidin-Einlagerungen.

Aus Schichtdickenmessungen an vollständig hydrierten DMPC-Doppelschichten ist bekannt, dass Gramicidin Einlagerungen (5 mol%) keine Schichtdickenänderung an diesen Systemen hervorrufen [136]. Die in diesen Schichten eingelagerten Gramicidin-Moleküle bilden Dimere, die eine Länge von ca. 2,5 nm [132] haben, was der Dicke des hydrophoben Innenbereichs eines DMPC-Bilayers von 2,8 nm in der flüssigen Phase [224], als auch 3,03 nm in der Gel-Phase [225] nahe kommt. In einer ODS-DMPC-HBM würde sich dementsprechend ein Gramicidin-Monomer in den hydrophoben Teil des DMPC-Monolayers einpassen lassen. Diese Vermutung konnte allerdings nicht experimentell untermauert werden.

Zeit seit der Präparation	Simulierte Schichtdicke [nm]	Messunsicherheit [nm]	Grenzflächenrauigkeit HBM-Luft [nm]
1 h	5,48	0,15	$0,88 \pm 0,21$
5 d	5,01	0,10	$0,65 \pm 0,18$
25 d	4,17	0,08	$0,67 \pm 0,17$
40 d	3,97	0,12	$0,77 \pm 0,17$

Tabelle 5.1: Mittels Simulation ermittelte Schichtdicke einer ODS-DMPC-HBM mit Gramicidin-Einlagerungen

Die gemessenen Schichtdicken zeigen eine deutliche Abnahme mit zunehmender Lagerungszeit. Als Ursache dafür kommt eine Austrocknung der Schicht infolge eines kontinuierlichen Wasserverlustes in Frage. Zusätzlich könnte diese Schichtdickenabnahme durch den Verlust von DMPC-Molekülen aus der DMPC-Monoschicht (infolge Inselbildung) verstärkt werden, die zu einer Verkipfung der DMPC-Moleküle innerhalb der Monoschicht führen sollte.

Die ebenfalls in Tabelle 5.1 angegebenen Grenzflächenrauigkeiten HBM/Luft lassen aufgrund der großen Fehlerbereiche keine klaren Aussagen zu.

Ein 21 Tage nach der Präparation aufgenommenes nc-AFM-Bild (siehe Abbildung 5.4) bestätigt die Vermutung, dass zu diesem Zeitpunkt eine DMPC-Komplettschicht vorliegt. Auf dieser Schicht ist eine geringe Anzahl von Inseln, die wahrscheinlich aus DMPC-Molekülen bestehen, zu erkennen.

Im direkten Vergleich zu Schichten ohne Gramicidin-Einlagerungen, die schon nach einigen Tagen zu Inseln zerfallen sind, weisen diese Schichten eine deutlich erhöhte zeitliche Stabilität auf.

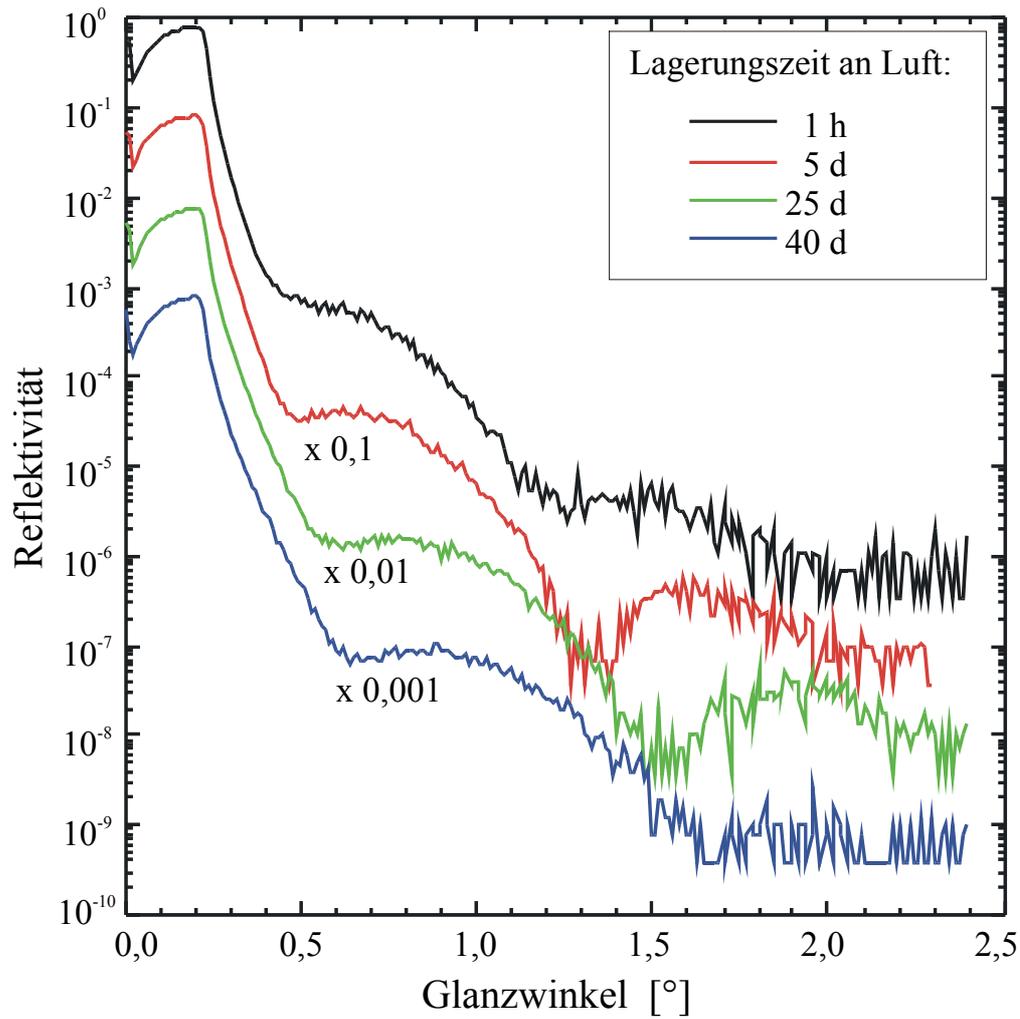


Abbildung 5.4: Röntgenreflektometriemessungen einer unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-HBM mit Gramicidin-Einlagerungen.

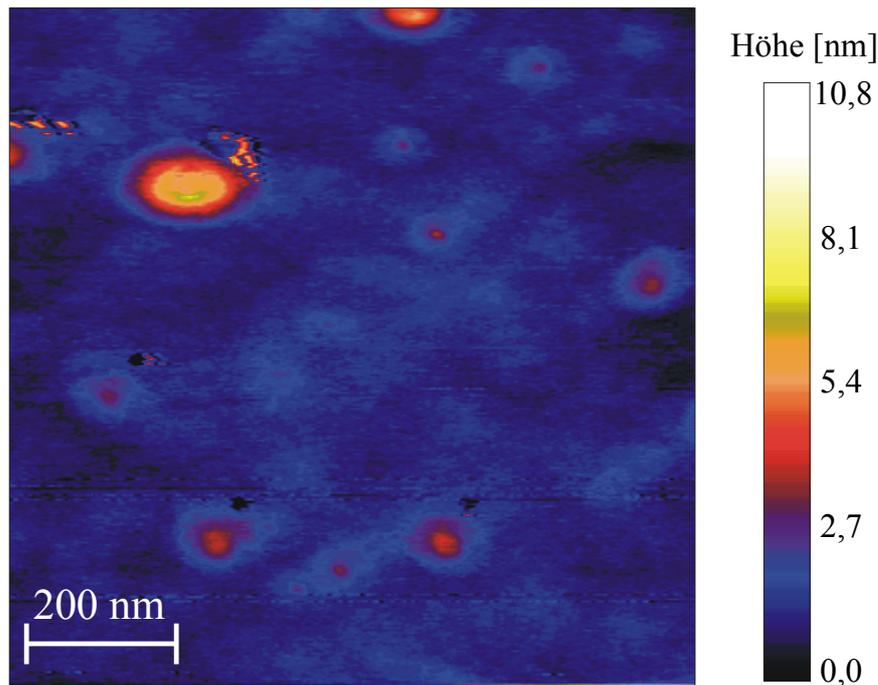


Abbildung 5.5: Nc-AFM-Abbildung einer 21 Tage unter Umgebungsbedingungen gelagerten ODS-DMPC-HBM mit Gramicidin-Einlagerungen.

5.3 Vakuumtrocknung und Rehydratisierung

Um eine Bestätigung für einen vermuteten Wasserverlust der HBMs zu erhalten, wurden ODS-DMPC-Hybridschichten mit Gramicidin-Einlagerungen nach einer Lagerzeit von einigen Wochen an Luft, die zu einer Schichtdickenabnahme um mehr als 1 nm führte, einer Rehydratisierung unterzogen. Dazu wurden die Schichten über einen Zeitraum von 30 min in dreifach destilliertes Wasser bei 30°C gelegt. In Abbildung 5.6 sind Röntgenreflektometriemessungen einer Probe direkt vor sowie nach dem Rehydratisierungsprozess dargestellt. Zum Vergleich sind auch noch zwei weitere Messungen, jeweils einige Tage nach der Präparation und der Rehydratisierung, abgebildet. Jede dieser Kurven wurde mittels Computersimulation bezüglich der Schichtdicke ausgewertet.

Die über einen Zeitraum von ca. 6 Wochen unter Umgebungsbedingungen gelagerte Probe, deren Hybridschicht vor der Rehydratisierung nur noch eine Dicke von $4,04 \text{ nm} \pm 0,12 \text{ nm}$ aufwies, hat 10 Tage nach der Rehydratisierung wieder eine Dicke von $5,34 \text{ nm} \pm 0,20 \text{ nm}$. Eine direkte Auswertung der Schichtdicke direkt nach der Rehydratisierung war nicht möglich, da eine Simulation dieser Messkurve unter Verwendung eines Zweischichtmodells aber auch eines Dreischichtmodells, das den HBM in ODS und DMPC-Schicht unterteilt, keine befriedigenden Ergebnisse lieferte. Die 10 Tage nach der Rehydratisierung gemessene Schichtdicke liegt in der Nähe des 5 Tage nach der Präparation gemessenen Wertes von $4,98 \text{ nm} \pm 0,10 \text{ nm}$ und ist ein Hinweis für den Wiedereinbau von Wasser in die Hybridschicht, das während der Lagerung in die Gasphase ging.

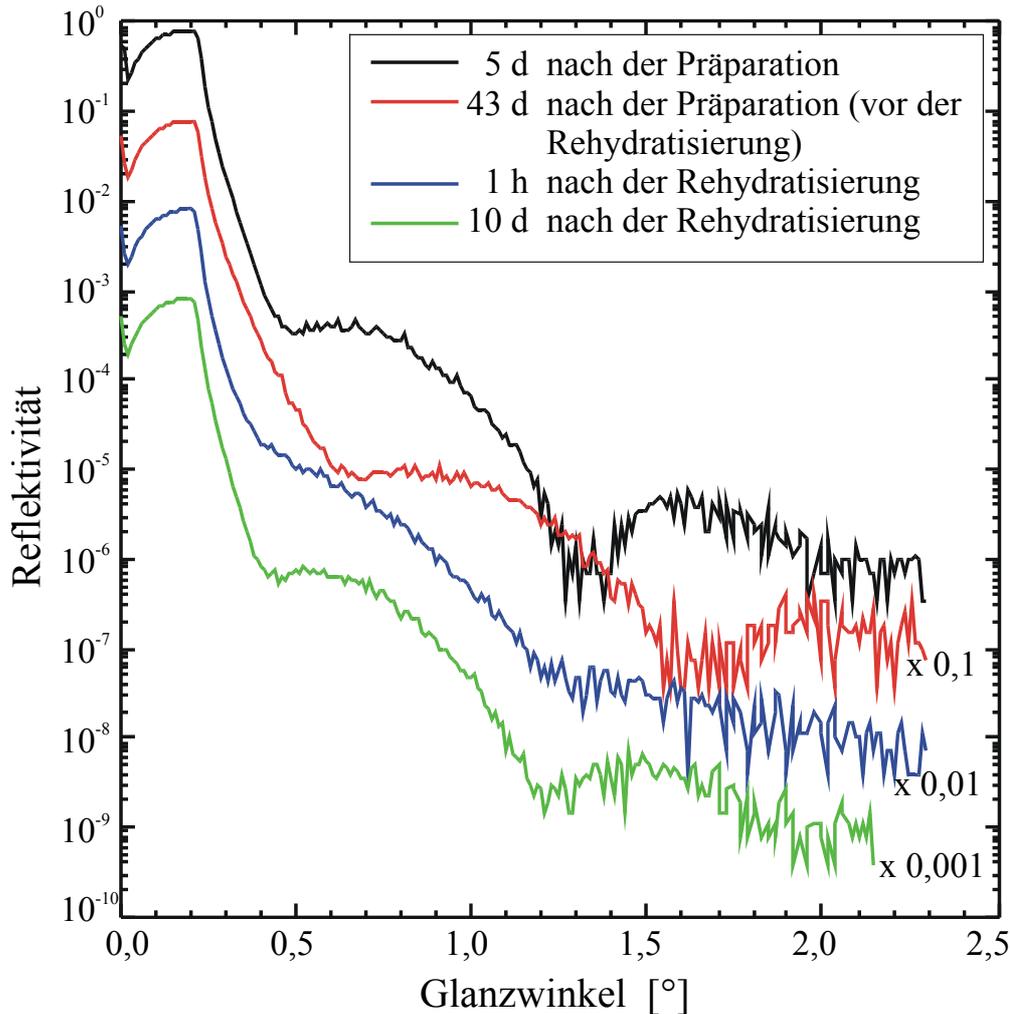


Abbildung 5.6: Röntgenreflektometriemessungen einer ODS-DMPC-HBM mit Gramicidin-Einlagerungen vor und nach der Rehydratisierung.

In einem weiteren Versuch wurde eine HBM-Schicht mit Gramicidin Einlagerungen für 1 Stunde einem Hochvakuum ausgesetzt. Die Schicht wurde mittels Röntgenreflektometer vor sowie nach dieser Behandlung vermessen (siehe Abbildung 5.7). Die Schichtdicke vor dieser Behandlung beträgt $5,34 \text{ nm} \pm 0,20 \text{ nm}$, danach $4,70 \text{ nm} \pm 0,10 \text{ nm}$. Eine Schichtdickenabnahme von $0,64 \text{ nm}$ wäre unter Umgebungsbedingungen erst nach einigen Tagen zu erwarten gewesen.

Diese vakuumgetrocknete Schicht wurde ca. 7 Wochen unter Umgebungsbedingungen gelagert, bevor eine weitere Messung unternommen wurde. Die nahezu identischen Kurven, dargestellt in Abbildung 5.8, sprechen für eine nahezu unveränderte Schicht. Dies steht ganz im Gegensatz zu Schichten, die keiner Vakuumtrocknung unterzogen wurden und einen fortschreitenden Schichtdickenverlust zeigten. Dieses Verhalten deutet auf eine Abnahme der Beweglichkeit der Lipidmoleküle infolge des Wasserverlustes hin.

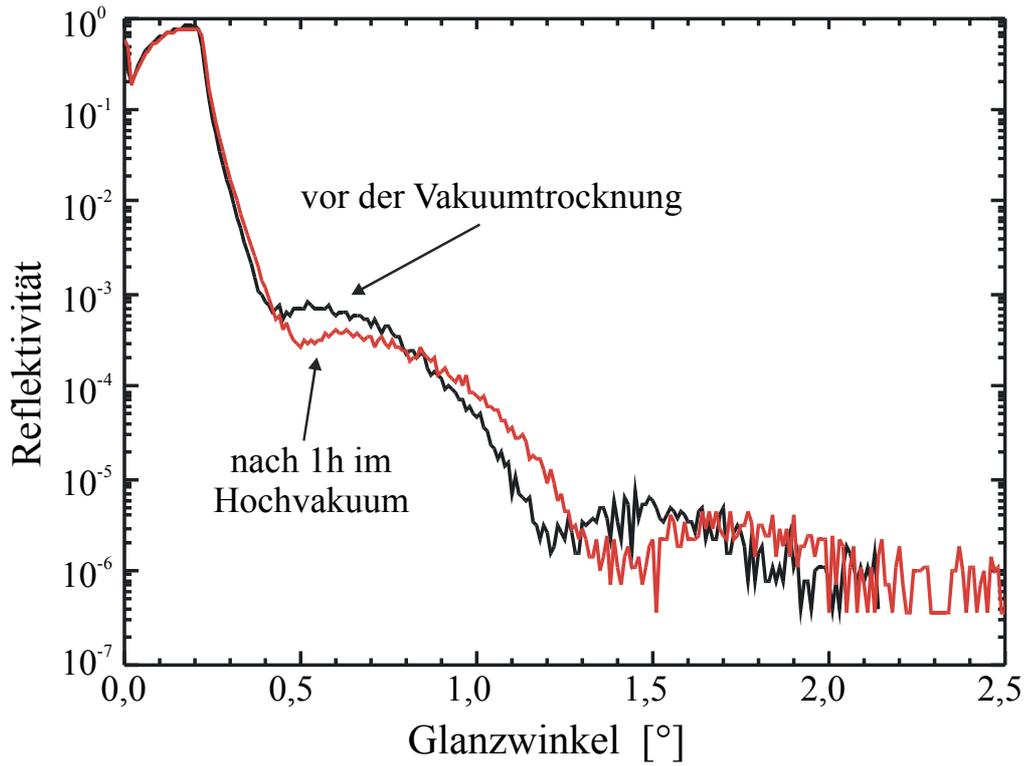


Abbildung 5.7: Röntgenreflektometriemessungen einer ODS-DMPC-HBM mit Gramicidin-Einlagerungen vor und nach der Vakuumtrocknung.

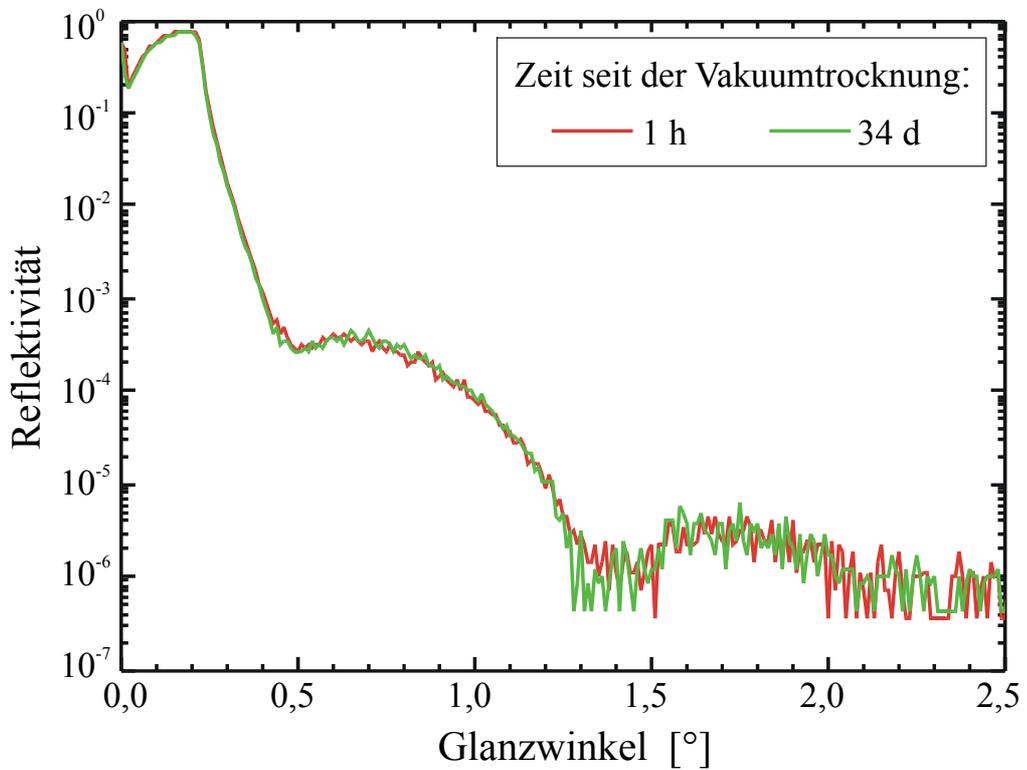


Abbildung 5.8: Röntgenreflektometriemessungen einer ODS-DMPC-HBM mit Gramicidin-Einlagerungen nach der Vakuumtrocknung.

5.4 Zusammenfassung und Interpretation

Es konnte gezeigt werden, dass die präparierten ODS-DMPC-Hybridschichten unter Umgebungsbedingungen schon nach wenigen Tagen zerfallen, wobei Inselbildung zu beobachten ist. Schichten, in die das Peptid Gramicidin eingelagert ist, zeigen eine deutlich verlangsamte Degradierung.

Die Schichtdickenverringerung der gramicidinbeladenen DMPC-Schicht wurde größtenteils auf den Verlust von Wasser in der DMPC-Schicht, gefolgt von einer beginnenden Entnetzung des ODS-Films, zurückgeführt. Mittels Rehydratisierung konnte die ursprüngliche Schichtdicke wieder erreicht werden. Andererseits wurde gezeigt, dass der im Vakuum deutlich beschleunigte Austrocknungsprozess den Schichten die zum Verfall notwendige Zeit nimmt (quasi „schockgefroren“). Die auf diese Weise vakuumgetrockneten Schichten waren dann an Luft über Zeiträume von vielen Wochen stabil.

Ein ODS-DMPC-HBM im voll dehydratisierten Zustand an Luft sollte überwiegend durch attraktive van der Waals Kräfte zwischen den Alkylketten der DMPC-Moleküle einerseits und zwischen den Alkylketten von DMPC- und ODS-SAM-Molekülen andererseits stabilisiert werden. Die Existenz eines dünnen Wasser-Layers auf der DMPC-Monoschicht sorgt für zwei weitere attraktive Kräfte, die allerdings nicht zur Stabilisierung der Schicht beitragen sollten. Einerseits besteht eine hydrophile Wechselwirkung zwischen der Phosphocholin-Gruppe des DMPC und Wassermolekülen ([226], S. 133 f.), andererseits existieren Kohäsionskräfte zwischen Wassermolekülen ([226], S. 312 ff.). Das Zusammenspiel dieser beiden Kräfte sollte eine Anordnung der DMPC-Moleküle um eine eingeschlossene Wasserschicht energetisch bevorzugen (siehe Abbildung 5.9). Eine Konformationsänderung zu dieser Anordnung wird wahrscheinlich über eine Energiebarriere laufen, da beim Umklappen des DMPC-Moleküls die anziehenden van der Waals-Kräfte überwunden werden müssen. Die Höhe dieser Energiebarriere sollte von den Wechselwirkungskräften zwischen den Alkylketten der DMPC-Moleküle abhängen, die in der Gelphase, in der die Ketten gegeneinander ausgerichtet sind, höher sein sollte als in der flüssigen Phase. Mit diesem Ansatz ließe sich erklären, dass eine in der flüssigen Phase vorliegende Schicht schneller degradiert als eine in der Gel-Phase vorliegende. Wird eine so degradierte HBM-Schicht in eine wässrige Lösung gelegt, tritt eine weitere, alle anderen Wechselwirkungen beherrschende Kraft hinzu, die hydrophobe Wechselwirkung ([226], S. 367). Diese Kraft, die die Hauptrolle bei der Anordnung von Amphiphilen in geordneten Strukturen wie der Doppelschichtmembran spielt, sollte ein Zurückklappen der DMPC-Moleküle in Fehlstellen der Monoschicht bewirken und so zu einer Rückbildung der Inseln führen.

Bei Untersuchungen der lateralen Beweglichkeit von Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC), einem dem DMPC sehr ähnlichen Phospholipid, wurde schon 5°C unterhalb der Hauptphasenübergangstemperatur ein Anstieg um mehr als eine Größenordnung festgestellt [227]. Bei vollständig hydratisierten DMPC-Doppelschichten liegt diese Hauptphasenübergangstemperatur bei 24°C [136] und somit im verwendeten Temperaturbereich (21°C-24°C) während der Lagerung unter Umgebungsbedingungen.

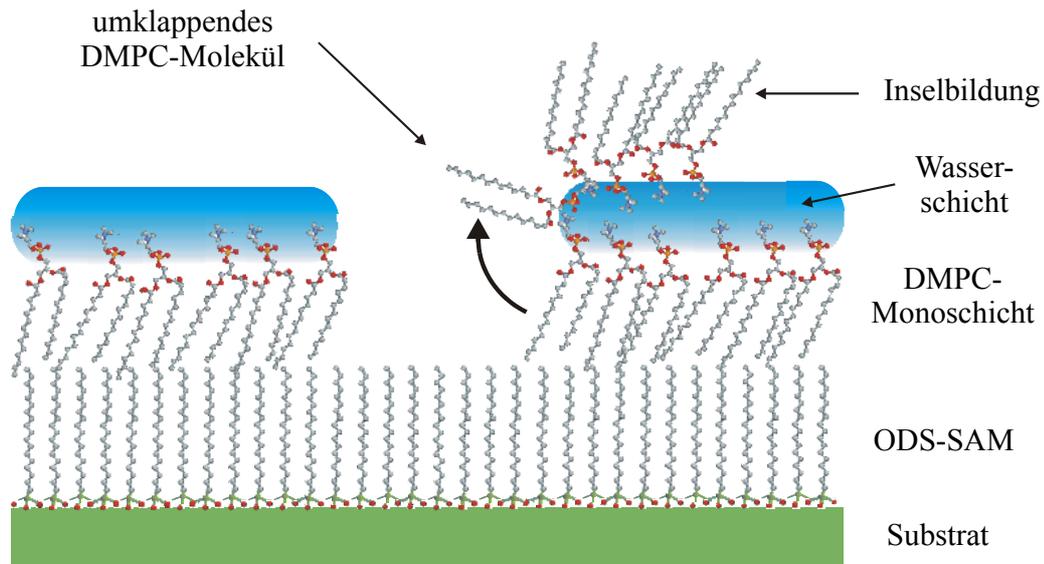


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung einer HBM während des Inselbildungsprozesses.

Allgemein ist bekannt, dass die Dehydratisierung von Phospholipiden zu einer Erhöhung der Hauptphasenübergangstemperatur führt [228]. Untersuchungen mittels *Differential scanning calorimetry* (DSC) an Schichten, die aus DPPC-Molekülen aufgebaut sind, ergaben eine Verschiebung der Übergangstemperatur um ca. 9°C von 37,4 °C in multilamellaren Vesikeln zu 46°C in einer ODS-DPPC-Hybridschicht in Verbindung mit einer deutlichen Verbreiterung des Phasenübergangsbereiches [229]. Aus Messungen an vollständig hydrierten DMPC-Doppelschichten ist bekannt, dass Gramacidin-Einlagerungen (5 mol%) eine deutliche Verbreiterung des Temperaturintervalls hervorrufen, bei dem der Hauptphasenübergang stattfindet. So wird der bei reinen DMPC-Doppelschichten beobachtete scharfe Phasenübergang um 24°C bei 5 mol% Gramacidin-Einlagerungen auf den Bereich 16°C-29°C aufgeweitet [136].

Anhand der oben beschriebenen Messergebnisse ist zu vermuten, dass es ebenfalls bei den untersuchten DMPC-Monoschichten auf ODS zu einer Verschiebung der Hauptphasenübergangstemperatur kommt. Auch ist es wahrscheinlich, dass die Gramacidin-Einlagerungen einen Einfluss auf diese Übergangstemperatur haben. In diesem Kontext kann das unterschiedliche Alterungsverhalten auf eine höhere Übergangstemperatur bzw. auf eine geringere Beweglichkeit der Lipidmoleküle bei HBMs mit Gramacidin-Einlagerungen zurückgeführt werden. Ein weiteres Indiz für diese These ist die Stabilisierung der Schichten nach einer schnellen Dehydratisierung im Vakuum, die zu einer Erhöhung der Phasenübergangstemperatur führt.

Kapitel 6

DMPC-Bilayer auf ein- und zweikomponentigen SAMs variierender Alkylkettenlänge

Dieses Kapitel handelt von der Charakterisierung des Wachstums von DMPC-Multi-Bilayern auf Alkylsilan-SAMs, die mit der in Kapitel 4.5 beschriebenen Präparations-technik hergestellt wurden. Es wurden vergleichende Untersuchungen zum DMPC-Schichtaufbau auf einem einkomponentigen SAM (ODS) sowie auf einem zweikomponentigen SAM (ODS/DDS), dessen Moleküle sich nur durch eine voneinander abweichende Alkylkettenlänge unterscheiden, durchgeführt.

Im ersten Unterkapitel wird auf die Charakterisierung der präparierten zweikomponentigen SAMs eingegangen. Daran anschließend werden die präparierten DMPC-Multi-Bilayer, die bei verschiedenen Quelltemperaturen präpariert wurden, bezüglich ihrer lateralen Schichttopographie mittels Röntgenreflektometer und nc-AFM untersucht. Die DMPC-Schichten auf einkomponentigen als auch auf zweikomponentigen SAMs werden jeweils in einem eigenen Unterkapitel behandelt. In der abschließenden Zusammenfassung wird das Wachstumsverhalten der DMPC-Schichten auf den differierenden Unterlagen verglichen und eine Deutung dieses Verhaltens aufgezeigt.

6.1 Charakterisierung des zweikomponentigen ODS/DDS SAMs

In diesem Unterkapitel wird auf die Charakterisierung der präparierten zweikomponentigen ODS/DDS-SAMs eingegangen. Dazu wurden die hergestellten SAMs bezüglich ihrer Schichtdicke mittels Röntgenreflektometer untersucht. Zusätzlich wurden Wasser-Kontaktwinkelmessungen durchgeführt.

In Abbildung 6.1 sind die Messkurven von vier SAMs, die aus unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von OTS und DTS Molekülen im Lösungsmittel abgeschieden wurden, dargestellt. Diese Messkurven wurden mittels Computersimulationen, basierend auf einem Zweischichtsystem (SiO_2/CH_2), bestimmt und sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die in der Tabelle angegebenen Fehlerbereiche ergeben sich aus $1,25 \chi^2$ des besten Fits an die Messkurve.

Erwartungsgemäß wird eine Abnahme der SAM-Schichtdicke mit zunehmender DTS-Konzentration bzw. abnehmender OTS-Konzentration festgestellt. Anhand der Röntgenreflektivitätskurven kann allerdings nur die Bildung von sehr großen aus OTS- bzw. DTS-Molekülen bestehenden Domänen ($>100 \times 100 \text{ nm}^2$) ausgeschlossen werden, da dann die zwei unterschiedlichen Schichtdicken auch zwei Minima in der Reflektivitätskurve erzeugt hätten.

Die aus den Computersimulationen bestimmte Rauigkeit an der Grenzfläche SAM-Luft kann nur mit größeren Unsicherheiten angegeben werden, insbesondere bei den DDS-Schichten. Alles deutet aber auf eine geringere Rauigkeit bei den reinen DDS-Schichten hin. Eine nicht registrierte Zunahme der Rauigkeit bei den bimolekularen SAMs lässt sich durch ein Umklappen der längeren Alkylketten an der Oberfläche erklären. Diese

Eigenschaft wurde von Chen et al. [230] an hydroxyl terminierten Alkylthiol-SAMs, die aus Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge aufgebaut waren, beobachtet. Bei den verwendeten SAMs wurde infolge einer Exposition eines Gemisches von Methyl- und Hydroxylgruppen an der Oberfläche eine Erhöhung des Wasserkontaktwinkels im Fall des gemischten SAM gemessen.

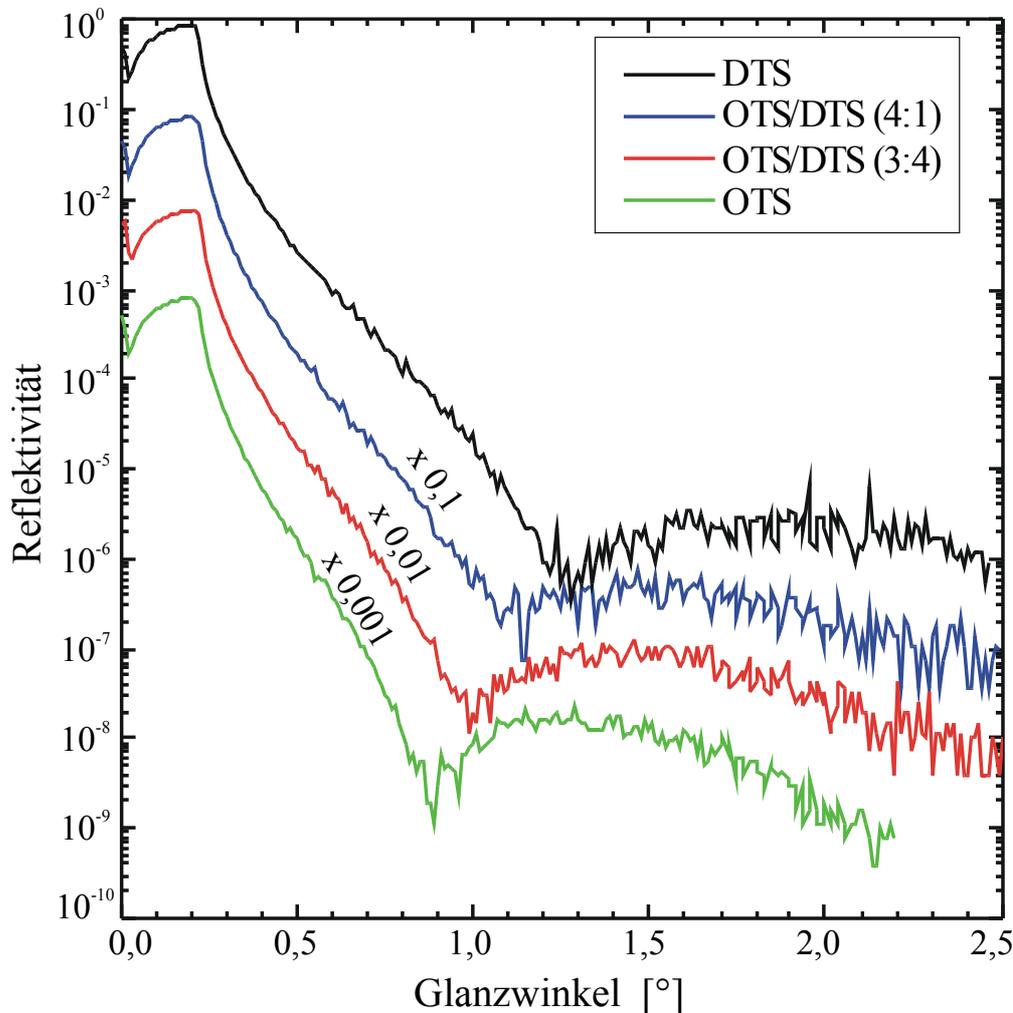


Abbildung 6.1: Röntgenreflektometriemessungen an ODS/DDS-SAMs unterschiedlicher SAM-Mischungsverhältnisse.

Die Dichte der SAM-Schichten zeigt eine Abnahme von $0,97 \text{ g/cm}^3$ bei reinen ODS-Schichten auf $0,82 \text{ g/cm}^3$ bei reinen DDS-Schichten. Anhand der für den SAM ermittelten Dichte und Schichtdicke lässt sich bei der reinen ODS-Schicht eine Fläche von $0,175 \text{ nm}^2 \pm 0,009 \text{ nm}^2$, bei der reinen DDS-Schicht eine Fläche von $0,199 \text{ nm}^2 \pm 0,013 \text{ nm}^2$, die jedem SAM-Molekül auf der Oberfläche zur Verfügung steht, errechnen. Dies deutet auf einen geringeren Ordnungsgrad in den DDS-Schichten im Vergleich zu den ODS-Schichten hin. Untersuchungen von Brzoska et al. [89] zur kritischen Immersionstemperatur, oberhalb der keine hochgeordnete Alkylsilan-SAMs entstehen, hatten für ODS-Schichten 28°C , bei DDS aber nur 7°C ergeben. Da alle SAMs bei einer Temperatur von ca. 22°C präpariert wurden, erklärt dies die gemessenen Werte für die Dichte der SAM-Schicht.

Die Kontaktwinkelmessungen weisen nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen SAM-Systemen auf. Die gemischten zweikomponentigen SAMs haben einen etwas kleineren Rückzugswinkel und somit eine größere Kontaktwinkelhysterese.

Verhältnis OTS:DTS	Schichtdicke [nm]	Grenzflächenrauigkeit SAM/Luft [nm]	Dichte der SAM-Schicht [g/cm ³]	Wasser-Kontakt- winkel Fort. / Rück. [°]
nur OTS	2,48 ± 0,06	0,48 ± 0,07	0,97 ± 0,04	111 / 103
4 : 1	2,21 ± 0,06	0,45 ± 0,07	0,93 ± 0,04	109 / 100
3 : 4	1,95 ± 0,07	0,46 ± 0,09	0,90 ± 0,05	110 / 100
nur DTS	1,72 ± 0,04	0,29 ± 0,11	0,82 ± 0,05	110 / 102

Tabelle 6.1: *Simulationsergebnisse sowie Kontaktwinkelmessergebnisse von gemischten ODS/DDS-SAMs.*

6.2 DMPC-(Multi)-Bilayer auf Octadecylsiloxan SAMs

DMPC-Filme wurden auf ODS-SAMs auf Si(100)-Substraten mittels Immersionsbeschichtung, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, präpariert. Die multilamellare Struktur dieser Filme wurde als Funktion der Wasserimmersionstemperatur während des letzten Präparationsschrittes untersucht.

Röntgenreflektometrie-Messkurven von bei 30°C, 55°C und 90°C präparierten Proben sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Röntgenreflektometriemesskurve der Probe, die bei einer Wassertemperatur von 30°C gequollen ist, was etwas oberhalb der DMPC-Phasenübergangstemperatur liegt, zeigt einen scharfen Reflektivitäts-Peak bei 0,83°. Dieser Bragg-Peak deckt eine periodische multilamellare Struktur der adsorbierten DMPC Schicht auf. Computersimulationen der Messkurve ergeben eine Periodizität von ca. 5,4 nm in der DMPC-Schicht.

Die gemessene Periodenlänge von 5,4 nm entspricht der Dicke einer DMPC-Doppelschicht, die sich aus zwei DMPC-Einzelschichten und einer Wasserschicht, die zwischen den hydrophilen Grenzflächen dieser Einzelschichten lokalisiert ist, aufgebaut. Bei einer DMPC Moleküllänge von ca. 2,0 nm, die die DMPC-Einzelschichtdicke vorgibt, bleibt für die Wasserschicht eine Distanz von 1,4 nm übrig.

Zur Charakterisierung der lateralen Topographie der DMPC-Multischichten wurden zusätzlich nc-AFM Bilder (im UHV) von der selben Probe gemacht. In Abbildung 6.3 ist ein charakteristisches nc-AFM-Bild der Oberfläche dargestellt.

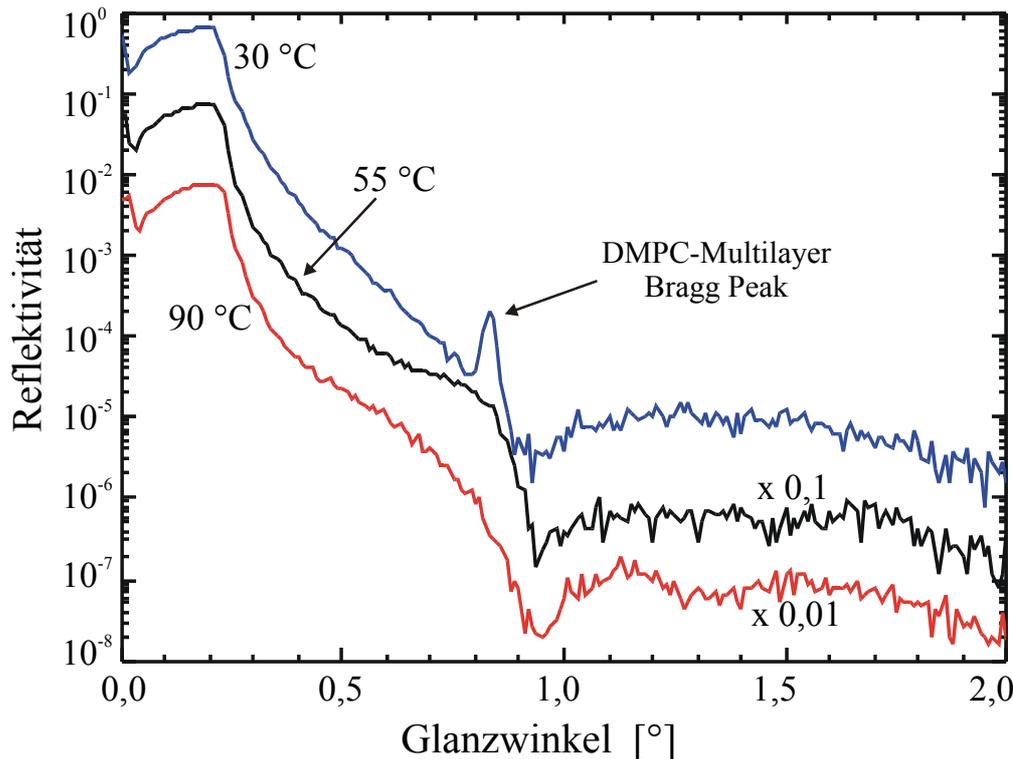


Abbildung 6.2: Röntgenreflektometriemessungen von DMPC-(Multi)-Bilayern auf ODS, präpariert bei verschiedenen Wassertemperaturen.

Das Bild zeigt deutlich die Ausbildung von DMPC-Inseln, die aus Schichtstapeln mit Stufen, die ein ganzzahliges Vielfaches von ca. 5 nm, was einer DMPC Doppelschichtdicke entspricht, bestehen. Auf dem AFM-Bild sind Inseln verschiedener Größe und Höhe zu erkennen. Die kleinen Inseln haben eine kreisförmige oder elliptische Form und erreichen Höhen bis ca. 20 nm, was etwa 4 Doppelschichten entspricht. Die große Insel hat eine Maximalhöhe von ca. 50 nm, was ungefähr 10 DMPC-Doppelschichten entspricht. Die in Röntgenreflektometriemessungen auftretende Breite des Bragg-Peaks liefert vergleichbare Resultate für die Stapelhöhe.

Proben, die bei höheren Wassertemperaturen (55°C) präpariert werden, zeigen in Röntgenreflektivitätsmessungen keinen scharfen Bragg-Peak (siehe Abbildung 6.2). Es ist nur noch eine leichte Abflachung der Kurve an der ursprünglichen Position des Bragg-Peaks zu beobachten.

Das erste Minimum in der Röntgenreflektivität bei ca. 0,95°, das in allen in Abbildung 6.2 dargestellten Kurven auftritt, reflektiert hauptsächlich die Schichtdicke des ODS-SAMs (ca. 2,5 nm), der unter der DMPC-Schicht liegt.

Das nc-AFM Bild, das von dieser Probe aufgenommen wurde und in Abbildung 6.4 dargestellt ist, zeigt größtenteils kreisförmige DMPC-Inseln, die nur noch die Höhe einer DMPC-Doppelschicht aufweisen. Allerdings ist auch noch eine deutlich höhere Insel (ca. 22 nm) im Bild zu erkennen. Die absolute Dicke der DMPC-Inseln ist signifikant kleiner, verglichen mit der Probe, die bei 30°C präpariert wurde. Weitere hier nicht dargestellte AFM-Bilder zeigten keine Inselhöhen größer als 25 nm, was etwa 4-5 Doppelschichten entspricht. Die reduzierte Anzahl von DMPC-Bilayern erklärt eine deutliche

Verbreiterung des Bragg-Peaks, der jetzt nur noch als Abflachung der Kurve zu erkennen ist.

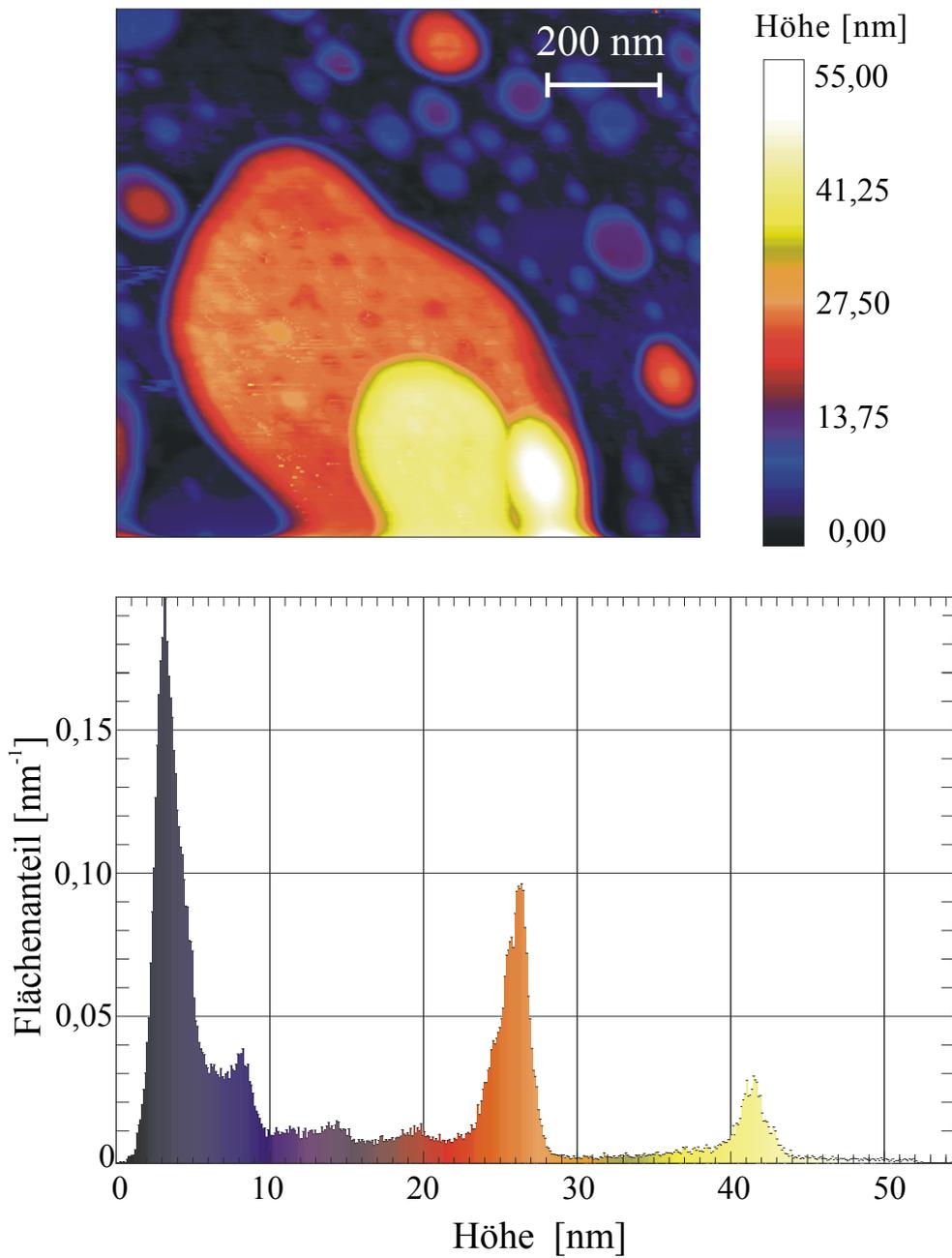


Abbildung 6.3: Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Inseln auf ODS/Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 30 °C.

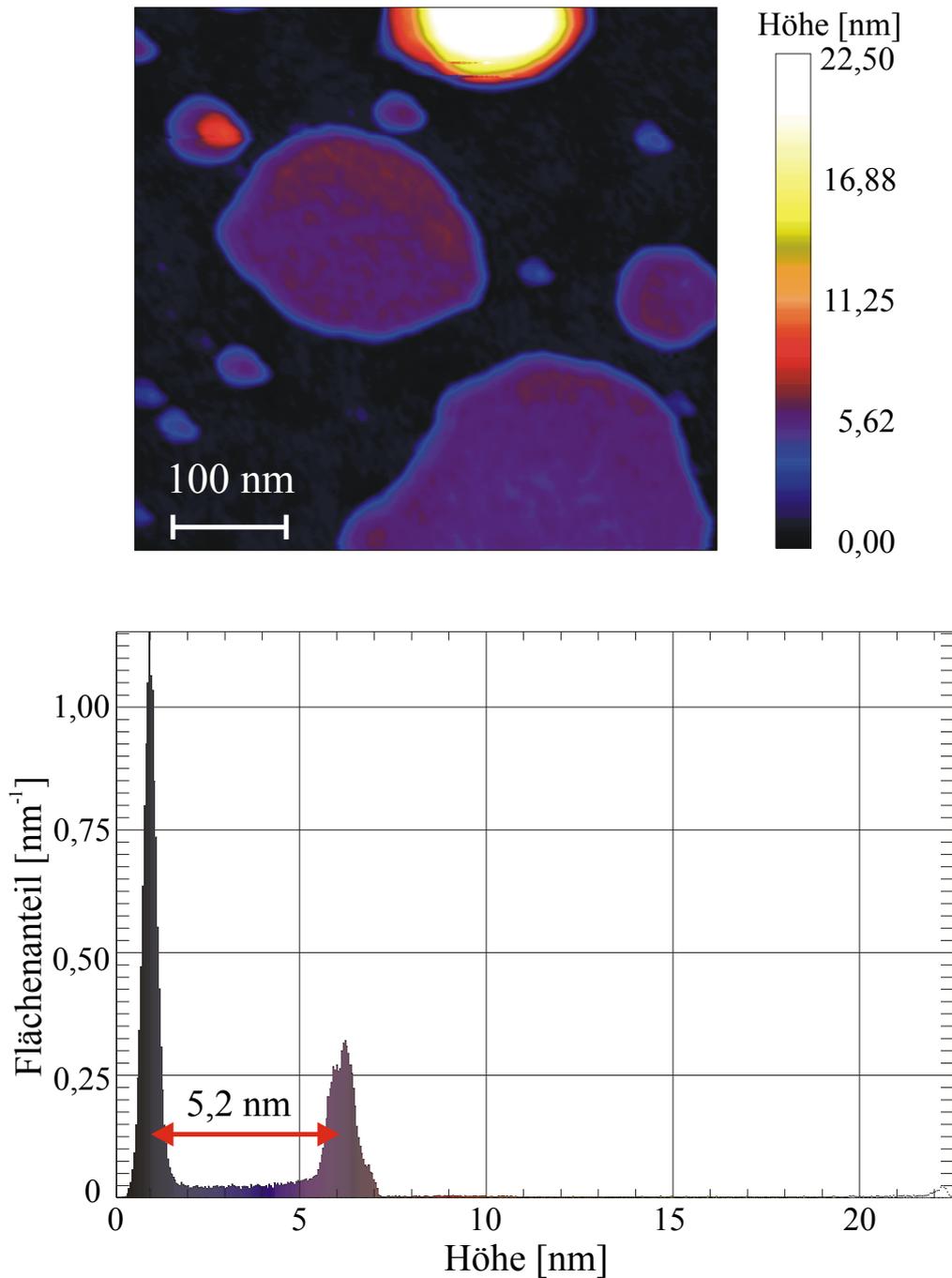
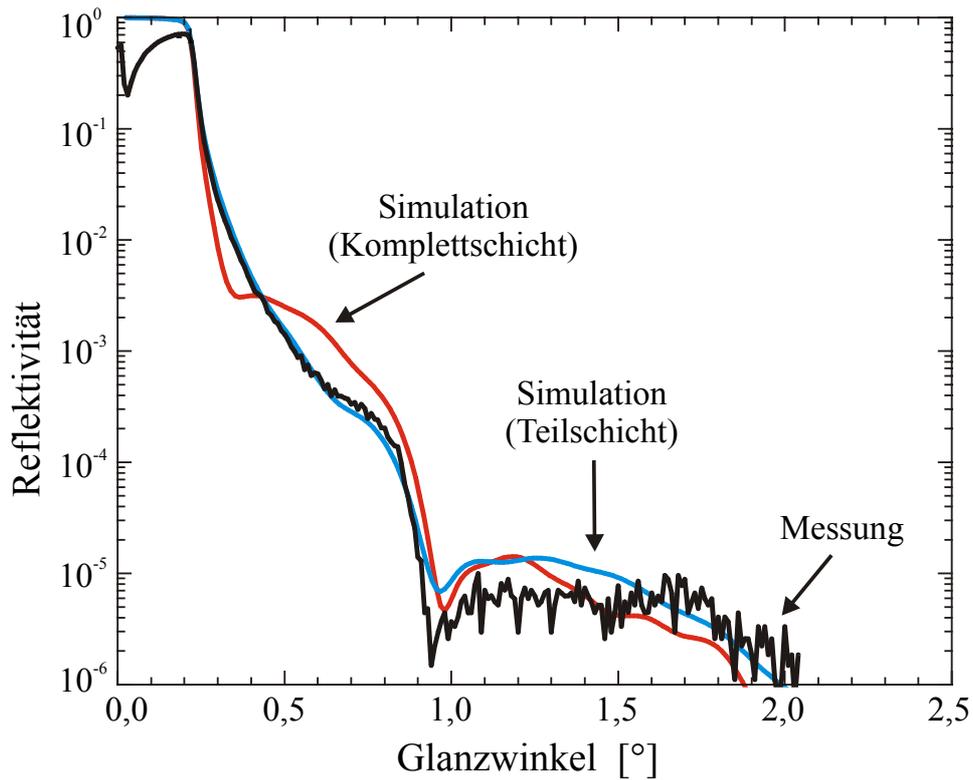


Abbildung 6.4: Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Inseln auf ODS/Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 55 °C.

Um ausschließen zu können, dass die ODS-SAM-Oberfläche vollständig mit einer DMPC-Doppelschicht bedeckt ist, was anhand der AFM-Bilder nicht eindeutig geklärt werden kann, wurde die gemessene Röntgenreflektivitätskurve mit simulierten Kurven verglichen (siehe Abbildung 6.5).



Simulationsmodell
für Komplettschicht
(rote Kurve)

Simulationsmodell
für Teilschicht
(blaue Kurve)

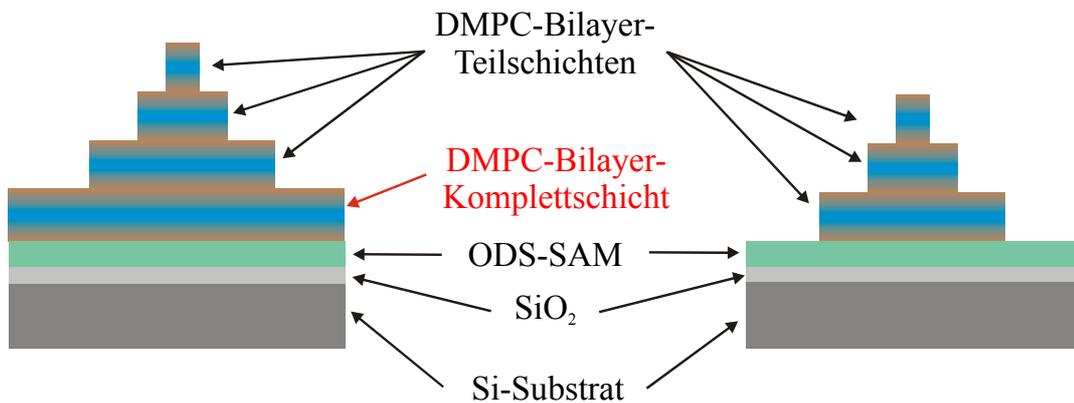


Abbildung 6.5: Vergleich der gemessenen Röntgenreflektometrie Kurve einer bei 55 °C Immersionstemperatur präparierten ODS-SAM-Probe mit für zwei Schichtmodelle errechneten Kurven.

Als Simulationsmodell für den Fall einer durchgehenden DMPC-Doppelschicht wurden ein Schichtsystem bestehend aus Si-Substrat, SiO₂, ODS-SAM, einer kompletten DMPC-Doppelschicht, einer auf 50% der Oberfläche vorkommenden zweiten, auf 25% vorkommenden dritten sowie auf 10% vorkommenden vierten DMPC-Doppelschicht verwendet.

Für den Fall einer nicht vorhandenen DMPC-Komplettschicht wurde ein zweites Simulationsmodell verwendet, das bis auf die fehlende erste DMPC Komplettschicht dem ersten Modell entspricht. Als Dicke der DMPC-Doppelschichten wurde ein Wert von 5,1 nm gewählt, der in guter Übereinstimmung mit den Winkelpositionen der Minima und Maxima in der Messkurve wie auch mit den diskreten Höhenstufen der nc-AFM-Messungen steht.

Der Vergleich der beiden simulierten Kurven mit der gemessenen Kurve gibt dem Modell mit der fehlenden DMPC-Komplettschicht den eindeutigen Vorzug. Im Winkelbereich bis ca. 1° besteht fast eine vollständige Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationskurve, wo hingegen das Modell mit der DMPC-Komplettschicht einen Sattel bzw. ein Minimum bei ca. $0,4^\circ$ aufweist, das vollständig in der gemessenen Kurve fehlt. Im Bereich oberhalb von 1° weichen beide Modellkurven etwa im gleichen Maße von der gemessenen Kurve ab.

Nach der Immersion in Wasser bei einer Temperatur von 90°C sind nur noch langgezogene DMPC-Inseln mit einer einheitlichen Höhe von ca. 5 nm auf der Oberfläche zu finden (siehe Abbildung 6.6). Eine Simulation der Röntgenreflektivität, die eine mit einer DMPC-Doppelschicht teilbedeckte ODS/Si(100)-Oberfläche berücksichtigt, steht in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve.

Bei Temperaturen oberhalb von 95°C zeigen die AFM-Bilder einen inselffreie, ebene Oberfläche, die vergleichbar mit einer frisch präparierten ODS-SAM-Oberfläche ist. Röntgenreflektivitätsmessungen liefern identische Kurven wie bei reinen ODS-SAM-Proben. Ein ähnliches Verhalten wurde von Vogel et al. [222] bei DMPC-Schichten auf einer gereinigten Si(100)-Oberfläche beobachtet, mit dem Unterschied, dass eine einzelne adsorbierte Lipid-Monoschicht auch bei hohen Temperaturen auf dem Substrat verbleibt.

Die oben beschriebenen Ergebnisse deuten auf die Formierung von DMPC-Multi-Doppelschichten, die allerdings keine komplette Doppelschicht auf der ODS/Si(100)-Oberfläche bilden. Die Inselhöhe kann über die Wasserimmersionstemperatur zwischen Multi-Doppelschichten (bis zu 10 Doppelschichten) bei 30°C und einfachen Doppelschichtinseln bei 90°C gesteuert werden. Die Stapelreihenfolge der DMPC-Doppelschichten ist stark durch die hydrophobe Natur der ODS-Oberfläche bestimmt und führt zu einer nach außen gerichteten Orientierung der hydrophoben Ketten in jeder DMPC-Doppelschicht, was verglichen mit einer natürlichen Membran eine invertierte Reihenfolge darstellt. Dies resultiert in der Adsorption einer geraden Anzahl DMPC-Einzellagen auf dem ODS/Si(100)-Substrat, was aus der mittels nc-AFM bestimmten Inselhöhe in guter Übereinstimmung steht. Die DMPC-Doppelschicht wird mittels einer Wasserschicht zwischen den hydrophilen Phospholipidköpfen im Inneren der Doppelschicht über Wasserstoffbrücken zusammengehalten.

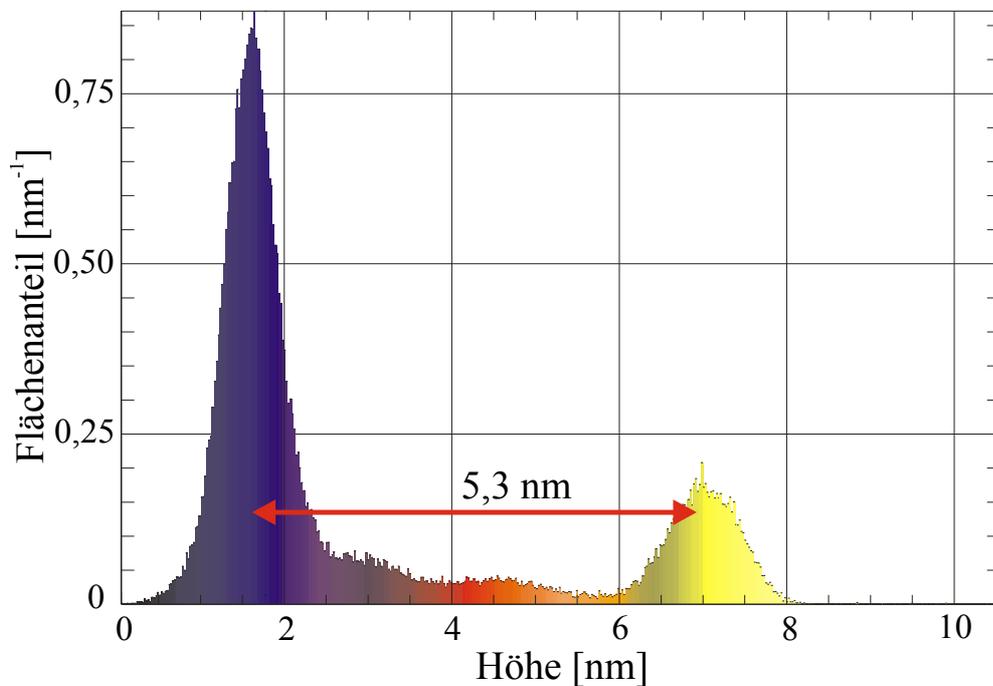
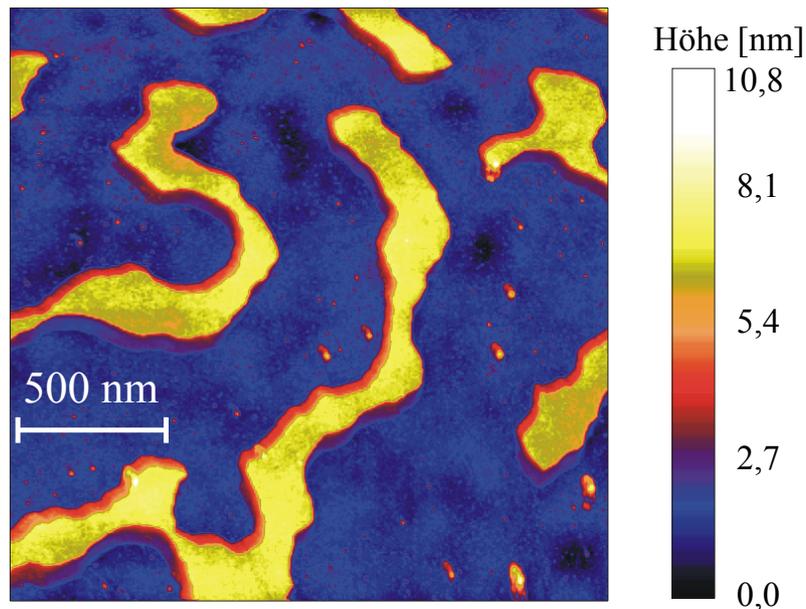


Abbildung 6.6: Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Inseln auf ODS/Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 90 °C.

6.3 DMPC-(Multi)-Bilayer auf gemischten Octadecyl-/Dodecylsiloxan SAMs

Zum Studium des Einflusses der SAM-Schicht auf die Formierung der DMPC-Doppelschicht wurde die im letzten Unterkapitel durchgeführte Strukturcharakterisierung bei unterschiedlichen Immersionstemperaturen mit einem veränderten SAM wiederholt. Als SAM wurde eine Schicht gewählt, die aus einem bimolekularen Gemisch aus OTS- und DTS-Molekülen im Verhältnis 3:4 präpariert wurde (siehe Kapitel 6.1).

Die Röntgenreflektivitätskurven von bei 30 °C, 55 °C, 90 °C und 96 °C präparierten Proben sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Röntgenreflektivitätsmesskurve der Probe, die bei einer Wassertemperatur von 30°C gequollen ist, zeigt einen Reflektivitäts-Peak bei ca. 0,86° und einen zweiten bei ca. 1,69°. Dies entspricht einer Doppelschichtdicke von ca. 5,2 nm.

Bei höheren Temperaturen (55°C) verschwindet der Bragg-Peak, was auf eine deutliche geringere Anzahl von DMPC-Doppelschichten auf dem SAM schließen lässt. Zur Bestimmung der lateralen Topographie wurde ein nc-AFM Bild sowie ein Histogramm dieser Probe angefertigt (siehe Abbildung 6.8).

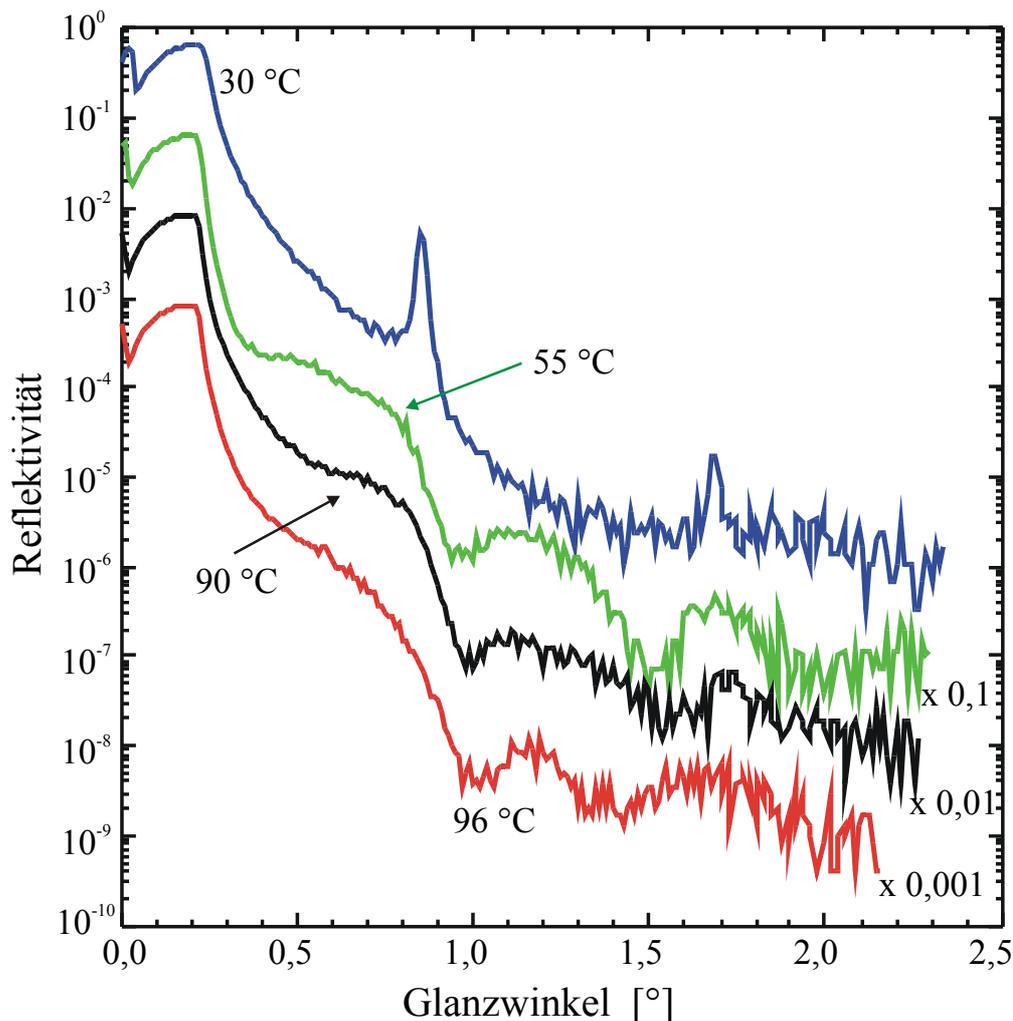


Abbildung 6.7: Röntgenreflektometriemessungen von DMPC-(Multi)-Bilayern auf ODS/DDS-SAMs, präpariert bei verschiedenen Wassertemperaturen.

Das Histogramm bringt Inseln, die aus 1-4 Doppelschichten bestehen und diskrete Stufenhöhen von ca. 5,3 nm aufweisen, zum Vorschein. Verglichen mit der DMPC-Schicht auf der reinen ODS-Oberfläche, die weiter oben beschrieben wurde, sind signifikante Unterschiede zu erkennen. Eine komplette DMPC-Doppelschicht hat sich jetzt auf dem ODS/DDS-SAM ausgebildet und wird durch den Peak im Histogramm (Abbildung 6.8) bei 4,5 nm repräsentiert. Eine zweite DMPC-Bilayer hat sich auf dem ersten Bilayer

ausgebildet und nimmt einen großen Oberflächenbereich ein. Weitere DMPC-Doppelschichtinseln haben sich auf dieser zweiten Schicht gebildet. Die Doppelschichtdicke kann bei dieser Probe aus der Differenz, die zwischen den diskreten Höhenstufen besteht, bestimmt werden und beträgt hier ungefähr 5,3 nm.

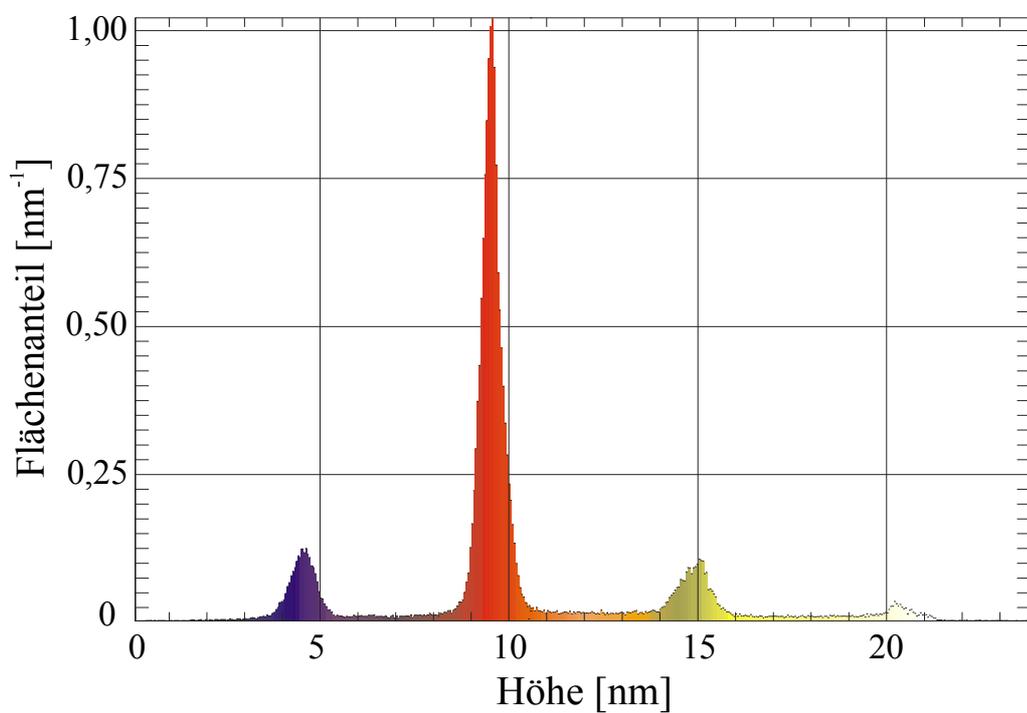
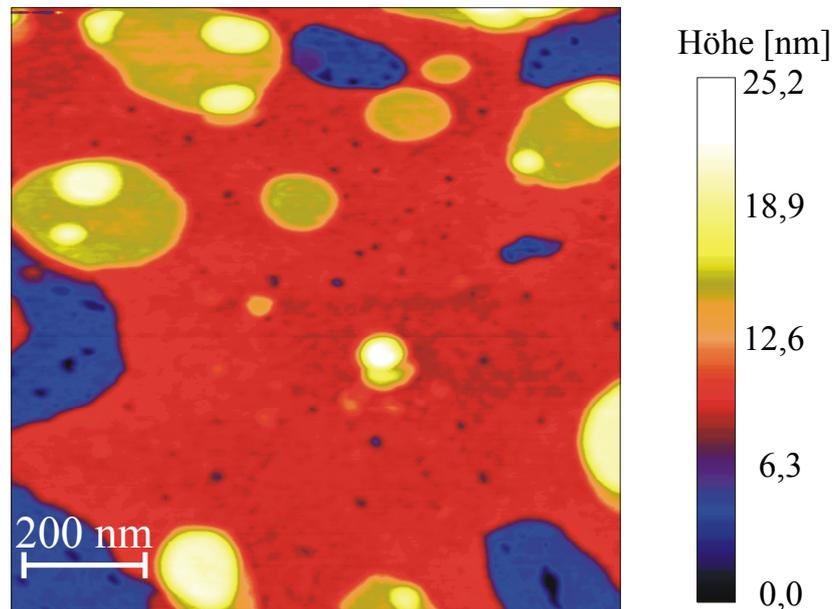
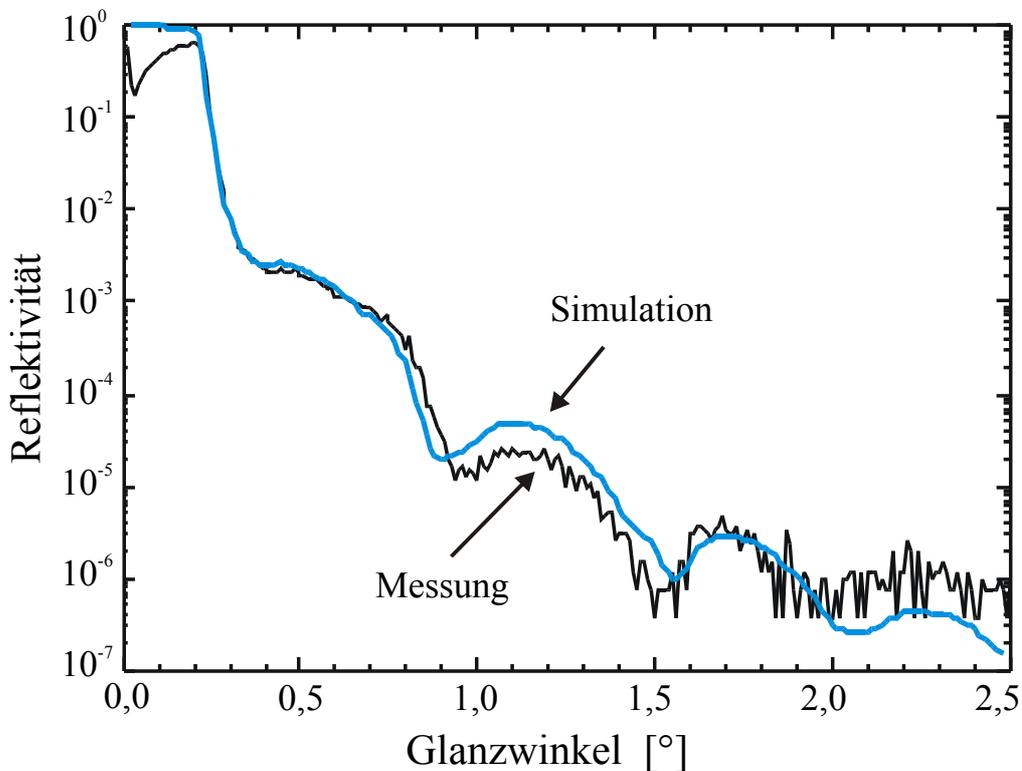


Abbildung 6.8: Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Schichten auf einem gemischten ODS/DDS-SAM auf Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 55 °C.

Zur Bestätigung, dass sich im Gegensatz zu DMPC-Schichten auf ODS, die keine Komplettschicht ausbilden, jetzt großflächig eine komplette DMPC-Doppelschicht auf dem zweikomponentigen ODS/DDS-SAM gebildet hat, wurde eine Computersimulation der Röntgenreflektivitätsmesskurve durchgeführt (siehe Abbildung 6.9).



Simulationsmodell

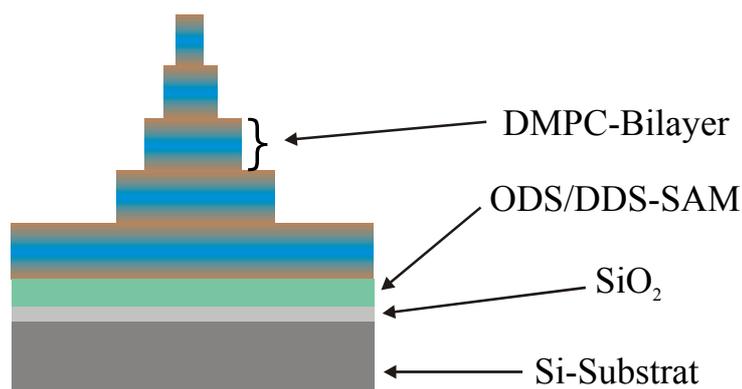


Abbildung 6.9: Vergleich der gemessenen Röntgenreflektometrieurve einer bei 55 °C Immersionstemperatur präparierten ODS/DDS-SAM-Probe mit einer errechneten Kurve.

Das dabei verwendete Schichtmodell ist bis auf einen veränderten Teilbedeckungsgrad der zweiten bis fünften DMPC-Doppelschicht, einer etwas größeren DMPC-Doppelschichtdicke (5,7 nm) und der veränderten SAM-Schicht identisch mit einem Mo-

dell (linkes Modell in Abbildung 6.5), das sich bei einer bei 55°C präparierten ODS-SAM-Probe als nicht zutreffend erwies. Im Gegensatz dazu gibt dieses Modell, das eine DMPC-Komplettschicht auf der ODS/DDS-SAM Oberfläche sowie weitere unvollständige DMPC-Schichten voraussetzt, den Röntgenreflektivitätsverlauf dieser Probe deutlich besser wieder. AFM-Messungen zeigen dabei, dass auch die geschlossene untere DMPC-Doppelschicht nicht vollständig defektfrei ist.

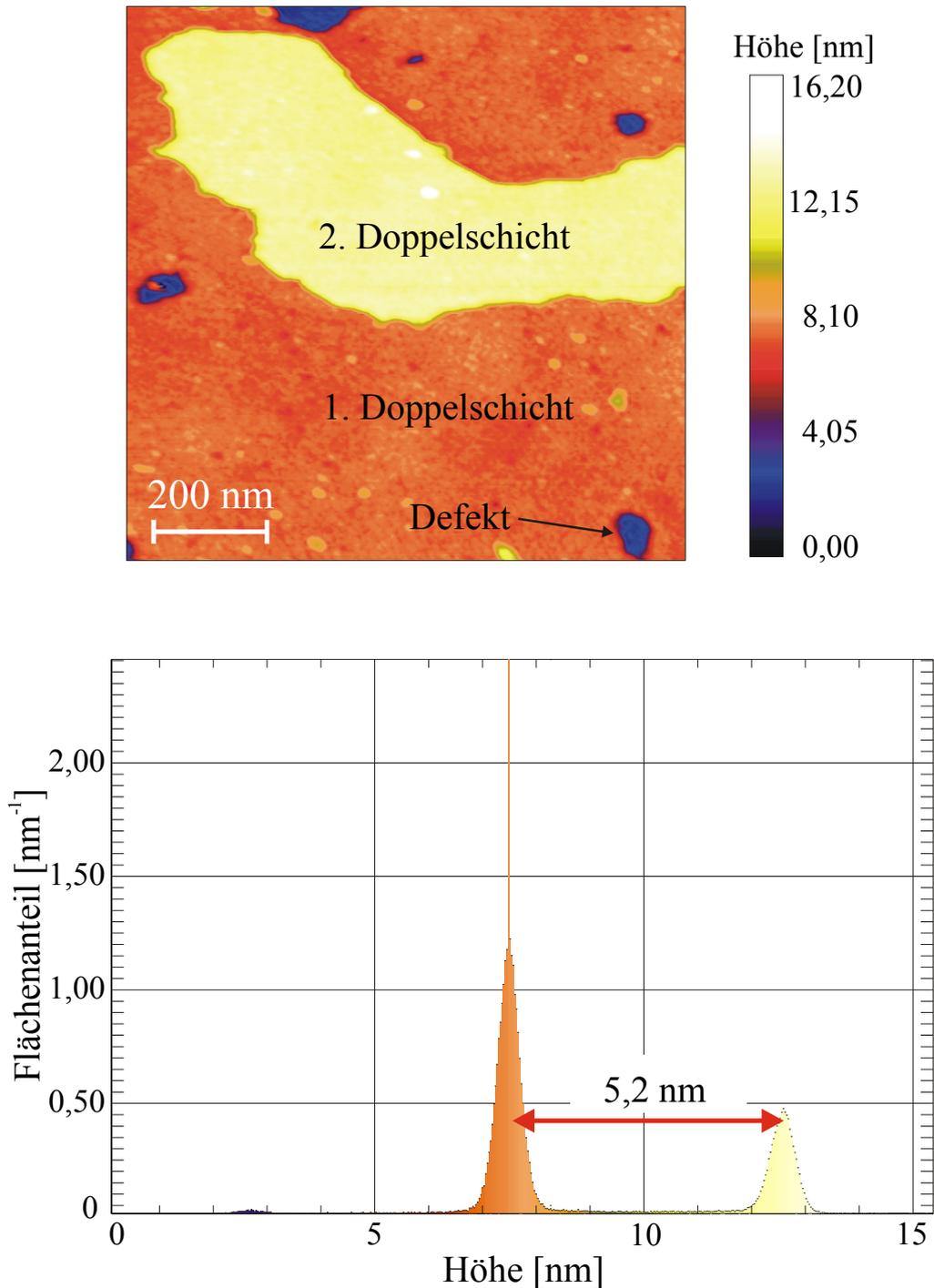


Abbildung 6.10: Nc-AFM-Abbildung sowie Histogramm der Höhen von DMPC-Schichten auf einem gemischten ODS/DDS-SAM auf Si(100), präpariert bei einer Immersionstemperatur von 90 °C.

Eine weitere Steigerung der Immersionstemperatur auf ca. 90 °C führt zu einer weiteren Abnahme der Anzahl der DMPC-Doppelschichten auf der Probe. Dies konnte aus dem Verschwinden des Bragg-Peaks in der Röntgenreflektivitätskurve (Abbildung 6.7) gedeutet werden. In Abbildung 6.10 ist eine nc-AFM-Aufnahme sowie ein Histogramm einer solchen Probe abgebildet.

Zu erkennen ist eine fast vollständig mit einer DMPC-Doppelschicht bedeckte Oberfläche, die im Histogramm durch den Peak bei ca. 7,5 nm repräsentiert wird. Diese Schicht bedeckt nicht mehr vollständig den zweikomponentigen SAM, sondern wird von einigen Löchern unterbrochen. Allerdings ist auch noch eine zweite DMPC-Doppelschicht, die sich auf der ersten befindet, zu beobachten. Die aus dem Histogramm bestimmten Doppelschichtdicken betragen ca. 5,2 nm.

Nach einer weiteren Steigerung der Immersionstemperatur auf 96 °C lässt sich aus der Röntgenreflektometriemessung immer noch eine DMPC-Doppelschicht auf der SAM-Oberfläche nachweisen, die allerdings nur noch eine Teilbedeckung darstellt.

6.4 Zusammenfassung und Interpretation

Untersucht wurde die Ausbildung von DMPC-Doppelschichten auf einem einkomponentigen Alkylsilan-SAM (ODS) als auch auf einem zweikomponentigen Alkylsilan-SAM (ODS/DDS) bei unterschiedlichen Wassertemperaturen während des Immersionsprozesses.

In Abbildung 6.11 ist der Schichtaufbau bei den verschiedenen Präparationstemperaturen für die beiden verschiedenen SAM-Oberflächen dargestellt.

Auf beiden Unterlagen konnte eine Abnahme der Lipidstapelhöhe mit zunehmender Präparationstemperatur festgestellt werden. Allerdings ergaben sich auch Unterschiede in der lateralen Topographie auf den unterschiedlichen Unterlagen. Während auf monomolekularen ODS-Schichten ausschließlich die Ausbildung von multilamellaren DMPC-Doppelschichtinseln beobachtet werden konnte, läuft das Wachstum von DMPC auf gemischten bimolekularen ODS/DDS-Schichten über die Ausbildung von mindestens einer kompletten Doppelschicht auf der SAM-Oberfläche, gefolgt durch die Ausbildung von Doppelschichtinseln auf diesem ersten Bilayer. Auch wurde gezeigt, dass DMPC-Schichten auf gemischten SAMs im Vergleich zu Schichten auf reinen ODS-SAMs bei höheren Präparationstemperaturen noch Teilbedeckungen aufweisen.

Die Ausbildung einer stabilen DMPC-Doppelschicht kann durch eine Zunahme der van der Waals Wechselwirkungen an der SAM-Lipid-Grenzfläche infolge einer Zunahme der Rauigkeit der ODS/DDS-SAM-Oberfläche im Vergleich zu den glatten ODS-SAM-Oberfläche erklärt werden. Der vergrößerte räumliche Überlapp zwischen den Alkylketten der DMPC-Moleküle und den Alkylketten der SAM-Moleküle führt zu einer größeren intermolekularen Wechselwirkung zwischen dem SAM- und dem Lipidfilm im Vergleich zu den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lipiddoppelschichten, was die Bildung eines kompletten DMPC-Bilayers bevorzugt. In Abbildung 6.12 ist der Überlappbereich beider Systemen schematisch dargestellt, wobei zur Vereinfachung auf die Abbildung einzelner Atome im Substrat sowie der Oxidschicht verzichtet wurde.

DMPC auf ODS

DMPC auf ODS/DDS

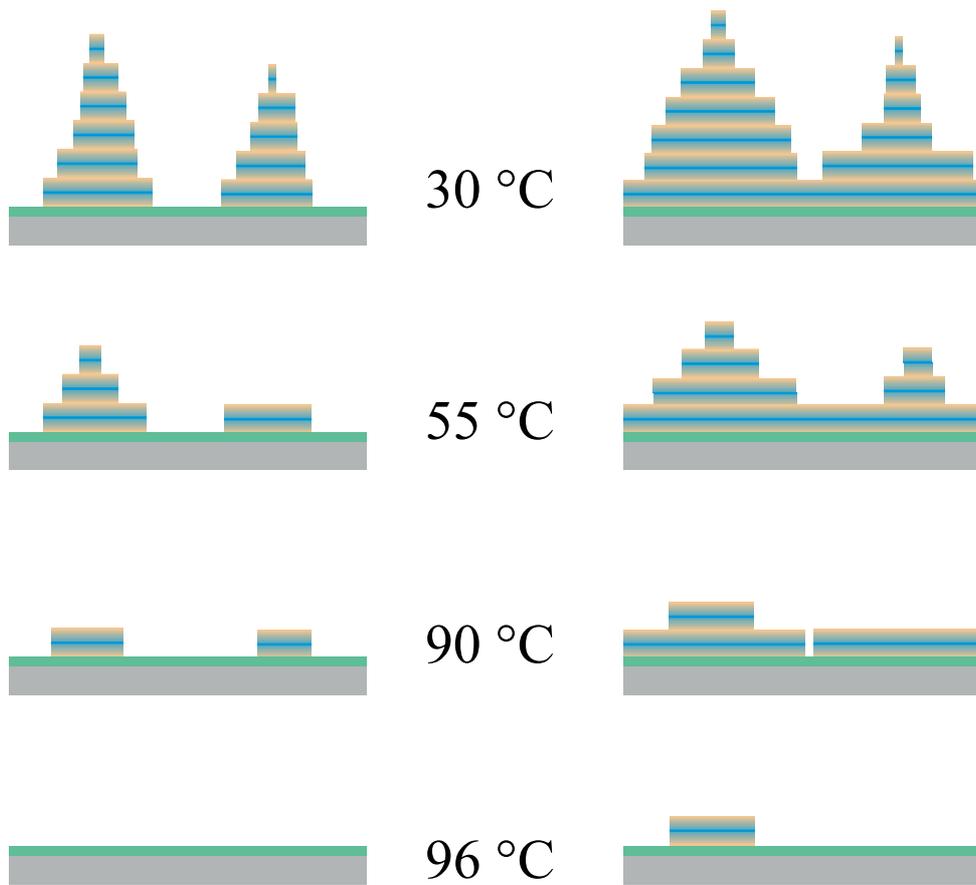


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der ermittelten lateralen Schichttopologie bei unterschiedlichen Präparationstemperaturen auf ODS-Schichten im Vergleich zu gemischten ODS/DDS-Schichten.

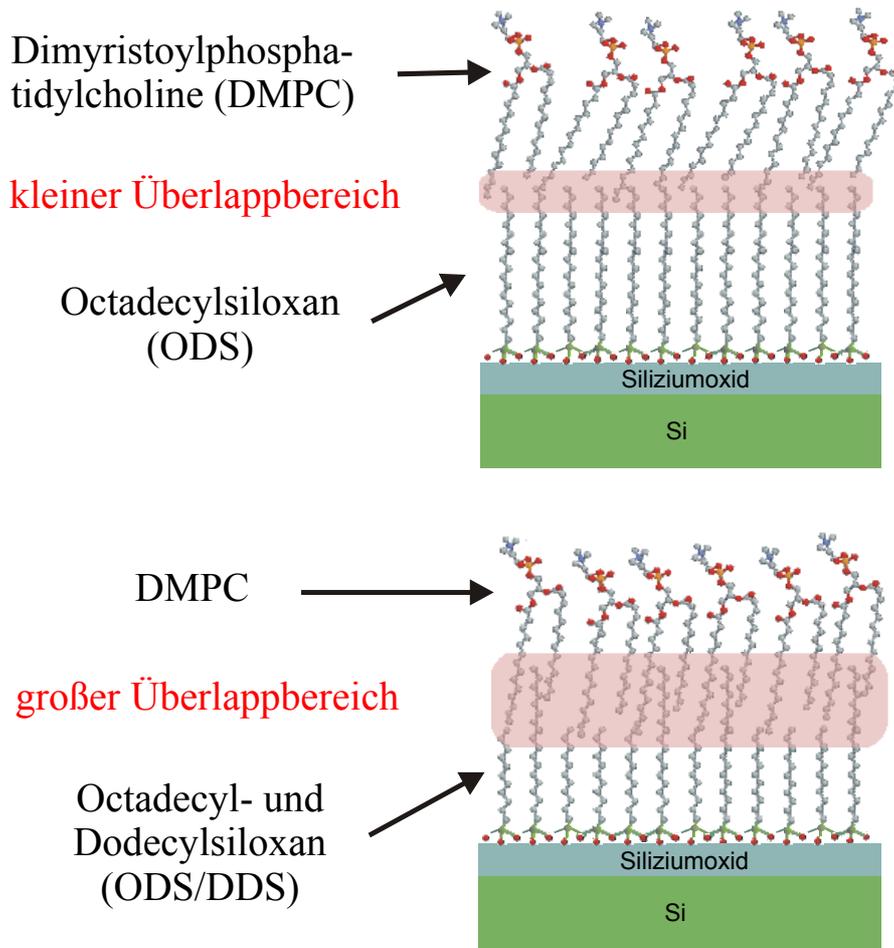


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des Überlappbereiches zwischen DMPC-Molekülen und einem monomolekularen ODS-SAM im Vergleich zu einem zweikomponentigen ODS/DDS-SAM.

Kapitel 7

DMPC-Layer auf hydrophil/hydrophob-lateralstrukturierten ODS-SAMs

In diesem Kapitel werden DMPC-Schichten auf photochemisch modifizierten ODS-SAM Oberflächen charakterisiert.

Die photochemische Oberflächenveränderung von ODS-SAMs mit der verwendeten Eximer-Lampe (Kapitel 3.1) sind in Kapitel 4.3 beschrieben. Es hatte sich herausgestellt, dass eine Belichtungszeit von 4 min zu einer Verringerung des Wasserkontaktwinkels von ursprünglich hydrophoben ca. 110° zu hydrophilen ca. 45° führt, wobei die anfängliche Schichtdicke des SAM unverändert bleibt. Diese Belichtungszeit wurde bei den folgenden Präparationen gewählt.

Im ersten Unterkapitel wird die Adsorption von DMPC-Molekülen auf einer durch ein $25\ \mu\text{m}$ Gitter belichteten Probe charakterisiert. Die Adsorption von DMPC-Schichten wurde mit der gleichen, in Kapitel 6 beschriebenen, Präparationsmethode durchgeführt. Da mit dieser Präparationstechnik keine geordnete Adsorption in den Gitterstrukturen erzielt wurde, wurden andere Präparationsverfahren getestet. Es stellte sich heraus, dass ein Weglassen des Quellprozesses in Wasser zu einer selektiven Anlagerung der DMPC-Moleküle in hydrophilen Arealen der Gitterstruktur führt. Das zweite Unterkapitel handelt von der Charakterisierung von DMPC-Schichten auf hydrophilen sowie hydrophoben Oberflächenbereichen, die mittels dieser Technik präpariert wurden.

7.1 Adsorption von DMPC auf einem UV-belichteten ODS-SAM (mit Quellprozess)

Proben mit lateral abwechselnden hydrophilen und hydrophoben Oberflächenbereichen wurden angefertigt. Diese Proben wurden dann 10 min in DMPC Lösung bei ca. 30°C gelegt, 10 min in Wasser bei ca. 50°C bzw. ca. 95°C quellen gelassen und anschließend mit N_2 (5.0) getrocknet.

In Abbildung 7.1 ist das Ellipsometriebild einer bei 50°C gequollenen Probe dargestellt. Zu erkennen ist ein unbelichteter Bereich (oben links) und ein Bereich, auf dem das Belichtungsgitter lag (unten rechts). Der Kontrastmechanismus ist so gewählt, dass hellere Bereiche im Bild größeren DMPC-Schichtdicken entsprechen. Im unbelichteten Bereich sind deutliche hell/dunkel Unterschiede zu erkennen, die eine sehr inhomogene Schichtdicke anzeigen. Über einen ca. $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ großen Bereich gemittelt ergibt sich eine Schichtdicke von ca. 12 nm, was im Mittel der Dicke zweier DMPC-Doppelschichten entspricht. Der Bereich der Gitterstruktur weist im Mittel nur eine ca. 9 nm dicke DMPC-Schicht auf, die aber deutlich homogener ist. Die Periodizität des Belichtungsgitters ist durch leichte Dickenunterschiede der adsorbierten DMPC-Schicht zu erkennen. Anhand des Musters lässt sich nicht genau klären, ob die belichteten oder unbelichteten Bereiche eine größere Schichtdicke aufweisen, aber anhand der etwas größeren Schichtdicke im

unbelichteten Bereich außerhalb des Gitters liegt die Vermutung nahe, dass dies auch für unbelichtete Bereiche innerhalb der Gitterstruktur zutrifft.

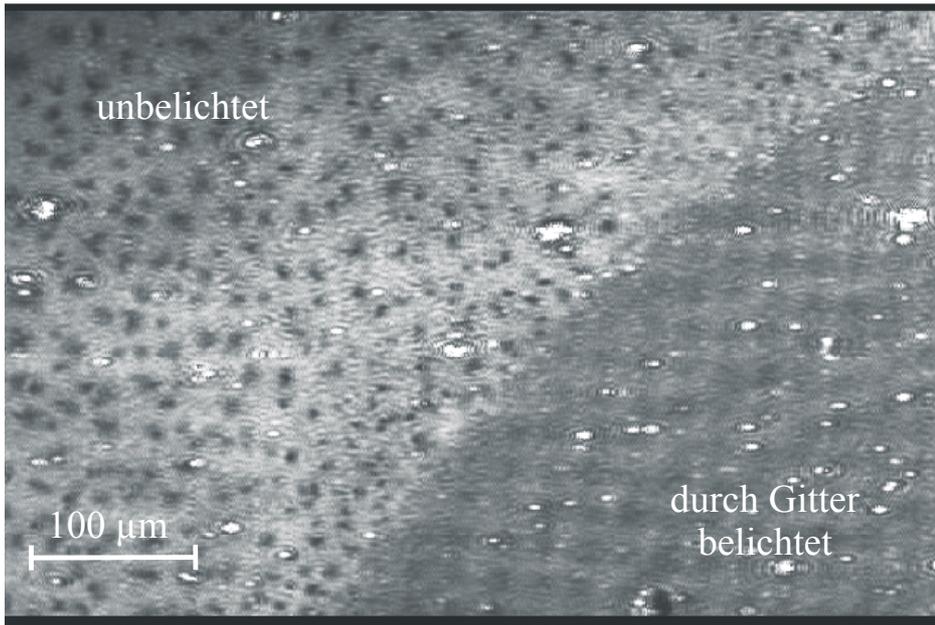


Abbildung 7.1: Ellipsometriebild einer bei ca. 50°C Quelltemperatur präparierten Probe.

Zur Verringerung der adsorbierten Lipidmenge wurde eine weitere Probe bei einer Quelltemperatur von ca. 95°C präpariert. Das Ellipsometriebild dieser Probe, dargestellt in Abbildung 7.2, zeigt ebenfalls einen Randbereich der Gitterstruktur.

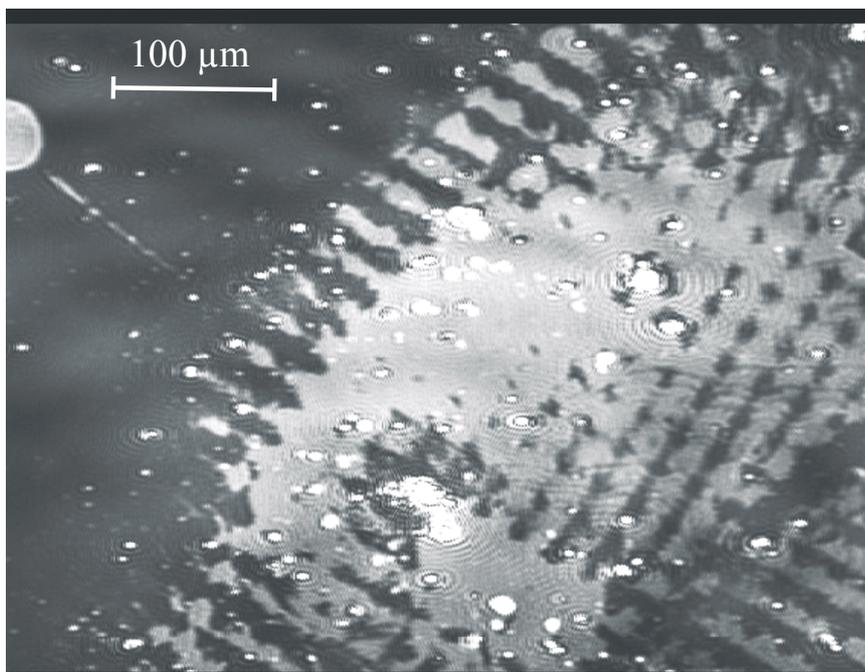


Abbildung 7.2: Ellipsometriebild einer bei ca. 95°C Quelltemperatur präparierten Probe.

Die im Bild dunkel erscheinenden Bereiche besitzen keine adsorbierte DMPC-Schicht mehr. Die hellen Gebiete entsprechen mit ca. 2 nm der Dicke einer DMPC-Monoschicht. Die Adsorption der DMPC-Monoschicht hat auf dem Belichtungsgitter nur sehr unregelmäßig stattgefunden.

7.2 Adsorption von DMPC auf einem UV-belichteten ODS-SAM (ohne Quellprozess)

Da die zuletzt beschriebene Präparationsmethode keine hohe Selektivität bezüglich der DMPC-Adsorption auf einem hydrophil/hydrophob Gitter hatte, wurde eine andere Präparationstechnik gesucht. Eine leichte Veränderung im benutzten Präparationsablauf, die im Weglassen des Quellprozessschrittes bestand, brachte dann die erwünschte Selektivität. Bevor die Ergebnisse auf der Gitterstruktur präsentiert werden, werden erst noch mit dieser Methode präparierte DMPC-Schichten auf vollständig belichteten (hydrophilen) Proben und auf unbelichteten (hydrophoben) Proben untersucht.

7.2.1 DMPC auf hydrophilen UV-belichteten Flächen

Zur Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche wurden frisch präparierte ODS-SAM-Schichten auf Si(100) mittels UV-Lampe 4 min belichtet. Anschließend wurden die Proben in eine DMPC-Lösung gelegt. Als Immersionstemperatur (30 °C) und Immersionszeit (10 min) wurden identische Beschichtungsparameter verwendet (siehe weiter oben). Im Unterschied dazu wurden die Proben nach der Entnahme aus der DMPC-Lösung nicht zum Quellen ins Wasser gelegt, sondern direkt mit einem starken N₂-Strahl (5.0) getrocknet.

In Abbildung 7.3 sind zwei nc-AFM-Bilder einer auf diese Weise präparierten Probe dargestellt: Das obere Bild zeigt einen für die Probe typischen Oberflächenbereich, der eine ebene Oberfläche ohne jegliche Inseln darstellt. Im unteren Bild ist ein Probenbereich dargestellt, auf dem es zur Bildung von einigen kleinen Inseln gekommen ist, die unterschiedliche Inselhöhen aufweisen.

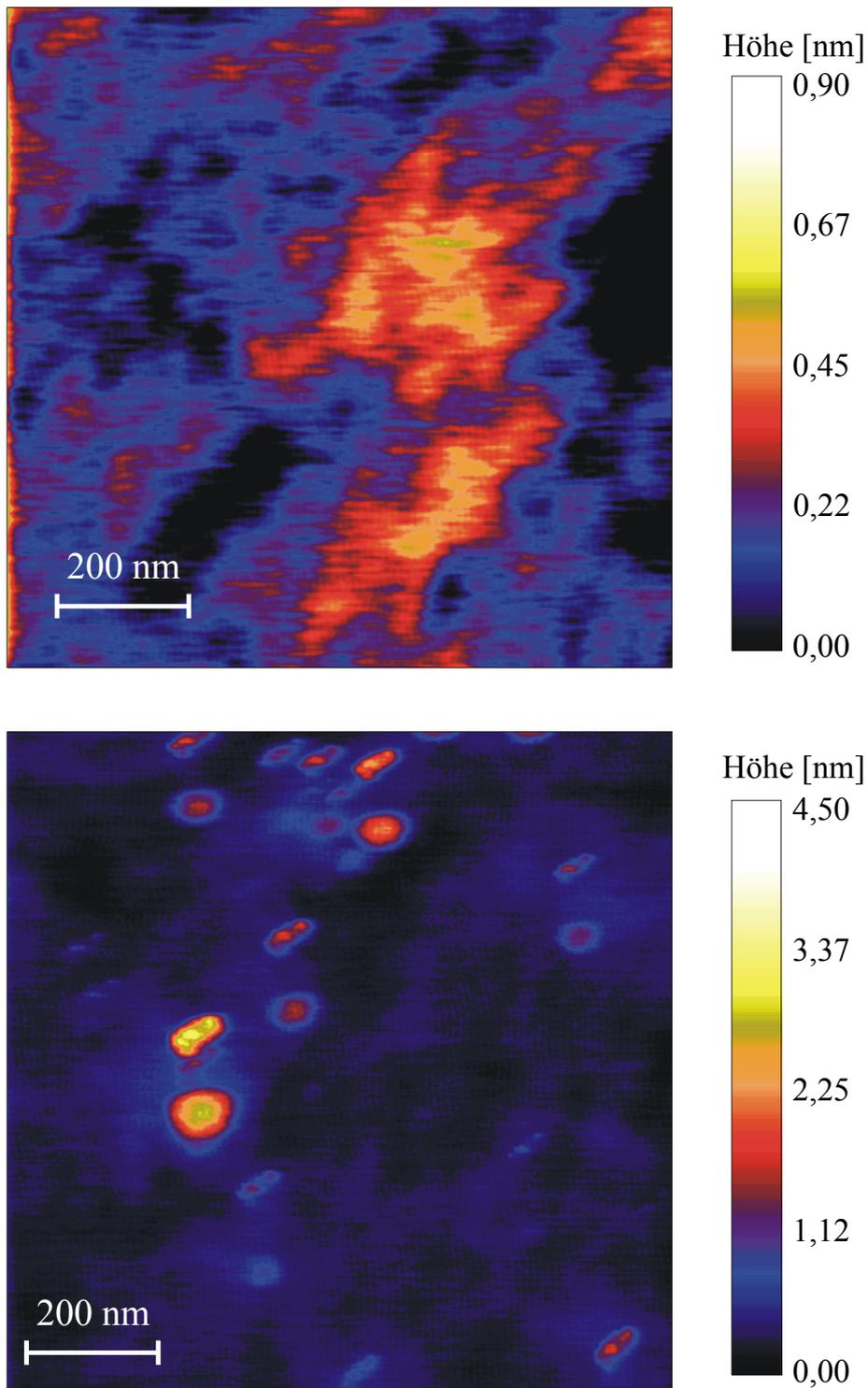


Abbildung 7.3: Nc-AFM-Aufnahmen einer adsorbierten DMPC-Schicht auf einer 4 min UV-belichteten ODS-Probe. Das obere AFM-Bild zeigt einen repräsentativen Bereich der Probenoberfläche. Das untere AFM-Bild zeigt einen Bereich, in dem es zu einer Inselbildung gekommen ist.

In Abbildung 7.4 ist die Röntgenreflektivitätskurve dieser Probe dargestellt. Anhand von zwei einfachen Schichtmodellen wird versucht, die gemessene Kurve zu interpretieren.

Beide Modelle gehen von einer Oxidschichtdicke von 1 nm und einer ODS-Schichtdicke von 2,45 nm auf dem Si(100)-Substrat aus.

In Modell 1 wird nur noch eine weitere Schicht, die das adsorbierte DMPC repräsentiert, verwendet. Eine Computersimulation anhand dieses Modells (rote Kurve in Abbildung 7.4) gibt die Messkurve nur sehr unzureichend wieder. Als freie Fitparameter wurden dabei die Dicke, die Dichte und die obere Grenzflächenrauigkeit der DMPC-Schicht gewählt.

In einem zweiten Modell wurde die DMPC-Schicht in zwei getrennte Schichten unterteilt. Anhand dieses Modells gelingt es deutlich besser, den Kurvenverlauf der Messkurve mittels einer Computersimulation (blaue Kurve in Abbildung 7.4) anzufitten. Die Fitparameter, anhand derer angepasst wurde, sind die Dicken und Dichten der beiden oberen Schichten, die das DMPC repräsentieren. Die mittels Fit bestimmten Werte der die DMPC-Schicht repräsentierenden zwei Layer sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Zusätzlich dazu ist der vertikale Elektronendichteverlauf des kompletten Schichtsystems (Si / SiO₂ / ODS-SAM / Layer 1 / Layer 2), der sich aus dem besten Fit, beruhend auf Modell 2 ergibt, in Abbildung 7.5 dargestellt.

Während Layer 1 eine Dichte aufweist, die typisch für eine aus Kohlenwasserstoffen aufgebaute Schicht ist, liefert der Fit für den 2. Layer einen für eine organische Schicht untypisch hohen Dichtewert.

Layer	Dichte [g/cm ³]	Layerdicke [nm]
1	0,88	1,78
2	1,77	0,62

Tabelle 7.1: *Simulationsergebnisse des Schichtmodells 2.*

Modell 2 liefert eine DMPC-Schichtdicke von 2,40 nm. Messungen der Schichtdicke des adsorbierten DMPC, die mittels Ellipsometer durchgeführt wurden, ergaben Werte zwischen 2,15 nm und 2,28 nm wobei jeweils über eine Fläche von 100x100 μm² gemittelt wurde. Für den Brechungsindex der DMPC-Schicht wurde dabei ein Wert von 1,45 angenommen.

Anhand der ermittelten Ergebnisse können folgende Aussagen über die DMPC-Schicht auf dem UV-belichteten ODS-SAM gemacht werden:

Das DMPC bildet auf dieser Oberfläche eine komplette Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 2,3 nm aus. Da diese Schichtdicke der einer DMPC-Monoschicht (ca. 2,0 nm) sehr nahe kommt, ist es wahrscheinlich, dass sich eine geordnete Monolage ausgebildet hat. Die Differenz von 0,3 nm kann durch die Existenz einer zusätzlichen Wasserschicht an der Grenzfläche DMPC/ODS erklärt werden. Aufgrund der Simulationsergebnisse, die auf Modell 2 beruhen, lässt sich die Ausrichtung der DMPC-Moleküle auf dem ODS-SAM folgern. Layer 1, in Modell 2, hat die typische Dichte einer aus Kohlenwasserstoffen aufgebauten Schicht und kann somit als Alkylketten des DMPC-Moleküls gedeutet werden. Die deutlich höhere Dichte in Layer 2 spricht für die Existenz von schwereren Atomen, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor, die alle in der Phosphocholin-Gruppe des DMPC-Moleküls vorkommen.

Diese Anordnung ist auch aufgrund der hydrophilen DMPC-Kopfgruppe, die sich bevorzugt zur ebenfalls hydrophilen SAM-Oberfläche ausrichtet, zu erwarten. An dieser Grenzfläche ist auch ein eventuell vorkommender Wasserfilm zu erwarten. Eine zusätzliche Bestätigung der nach außen gerichteten Alkylketten der DMPC-Moleküle mittels Wasser-

Kontaktwinkelmessung war nicht möglich, da der aufgebrauchte Wassertropfen die adsorbierte Schicht sofort ablöste.

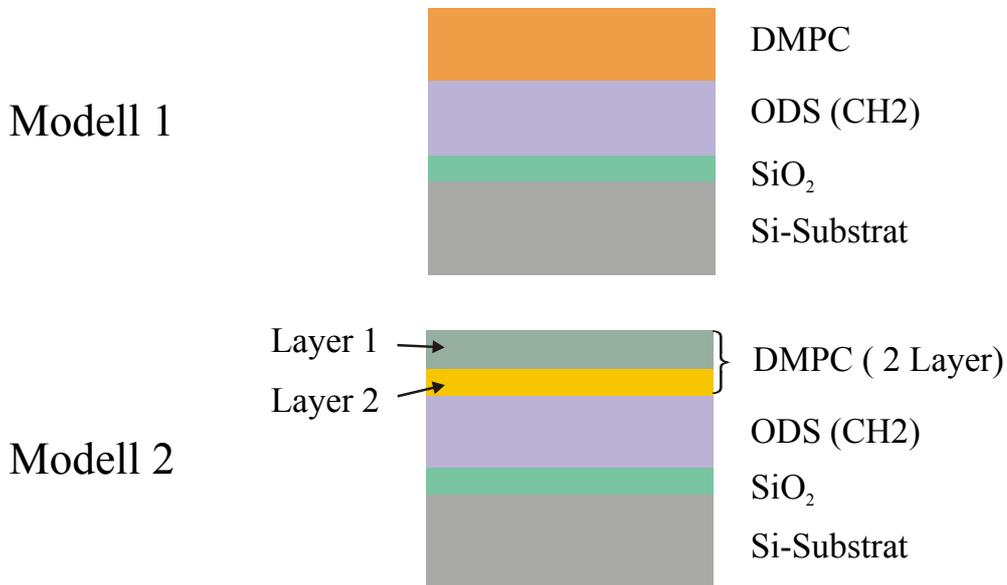
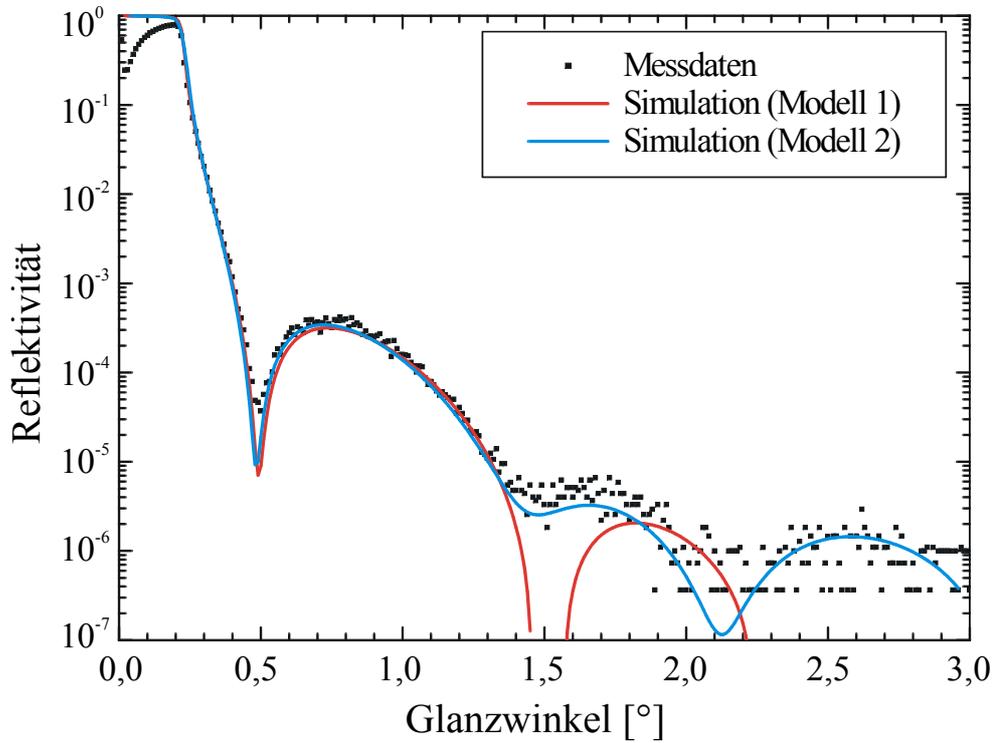


Abbildung 7.4: Röntgenreflektometriemessung sowie Simulationen anhand von 2 Schichtmodellen eines mit DMPC beschichteten ODS-SAMs, der 4 min mit UV-Licht bestrahlt wurde.

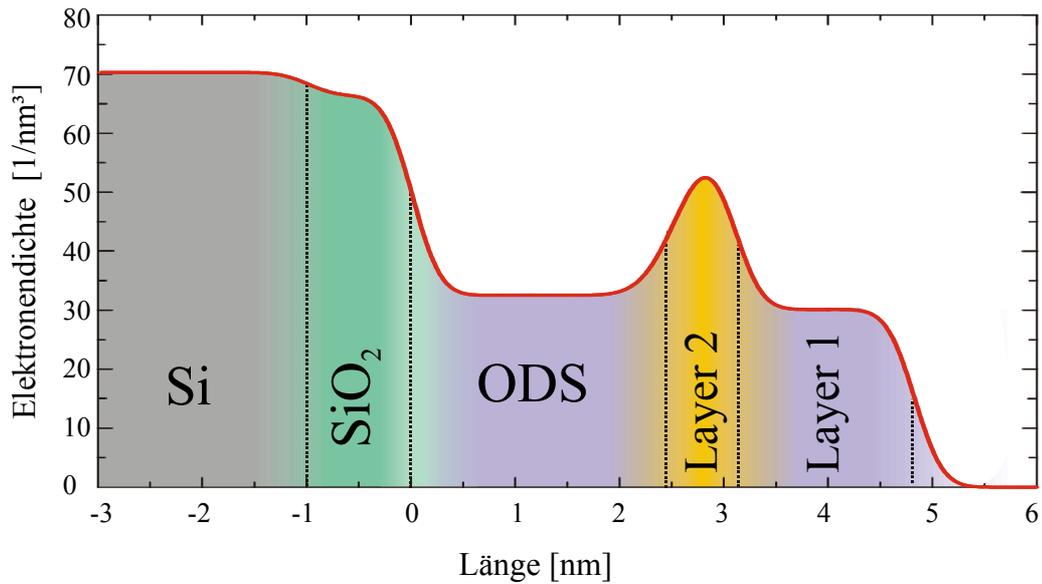


Abbildung 7.5: Vertikaler Elektronendichteverlauf des Schichtmodells 2.

In Abbildung 7.6 sind die gemachten Aussagen in einem schematischen Schichtmodell zusammengefasst. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit des Modells ist anstelle einzelner Wassermoleküle das Wasser als homogene Schicht dargestellt.

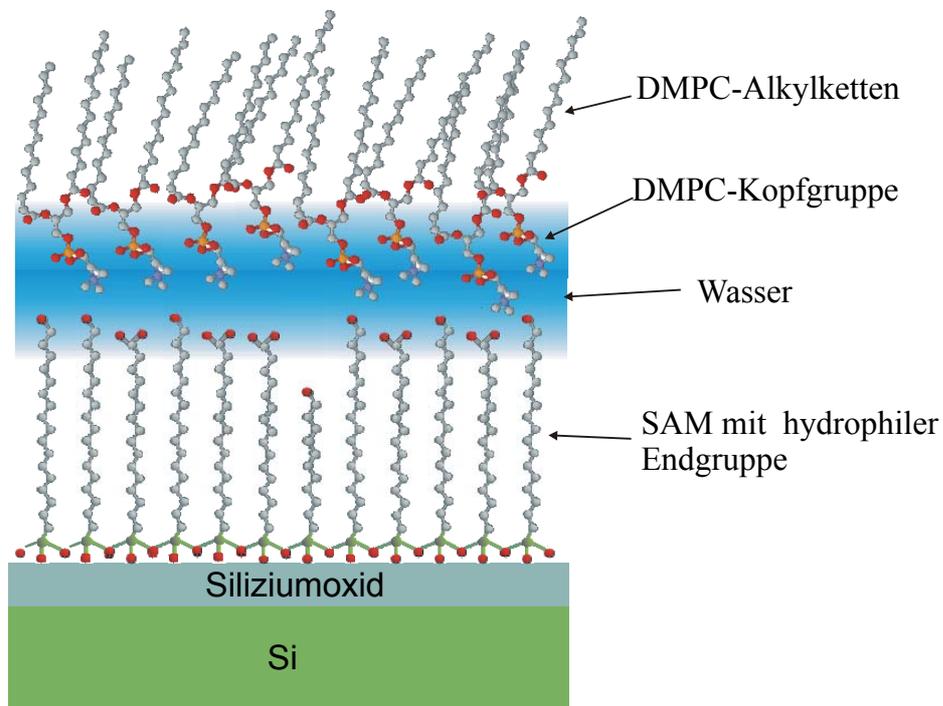


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung eines DMPC-Monolayers auf einem mittels UV-Bestrahlung hydrophilisierten ODS-SAM.

7.2.2 DMPC auf unbelichteten hydrophoben Flächen

Um die im letzten Unterkapitel gewonnenen Ergebnisse auf die modifizierte SAM-Oberfläche zurückführen zu können, wurde die dort verwendete Beschichtungsprozedur an einer unbelichteten ODS-SAM-Probe durchgeführt.

Das nc-AFM-Bild einer so präparierten Probe ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Auf der AFM-Aufnahme sind Inseln mit einer lateralen Ausdehnung zwischen 10 nm und 200 nm zu erkennen, die größtenteils eine runde Grundform haben. Zu Auswertung der Inselhöhe wurde ein Histogramm erstellt (siehe Abbildung 7.7). Aus der Höhendifferenz der Peaks, lässt sich eine bevorzugte Inselhöhe von 5,1 nm errechnen, die ein deutliches Indiz für eine DMPC-Doppelschicht ist.

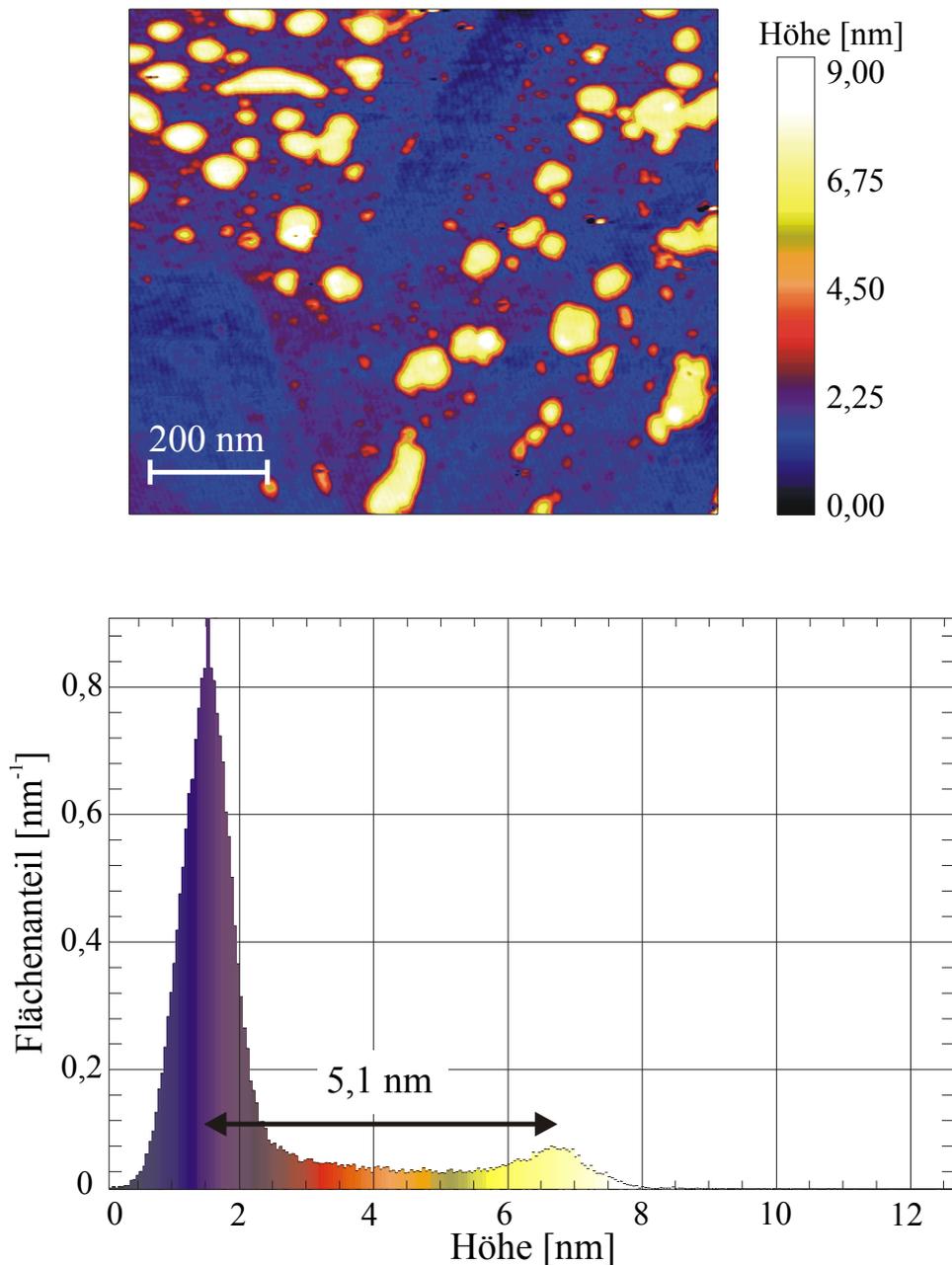


Abbildung 7.7: Nc-AFM-Aufnahme sowie Histogramm der Höhen einer unbelichteten ODS-Probe nach der Immersion in DMPC-Lösung.

Mittels Ellipsometer durchgeführte Messungen der adsorbierten DMPC-Schichtdicke auf der hydrophoben ODS-Oberfläche lieferten Werte zwischen 0,6 nm und 1,1 nm, wobei als Brechungsindex der adsorbierten Schicht ein Wert von 1,45 angenommen wurde. Die ermittelten Schichtdicken sind gemittelte Werte über einen Bereich von ca. $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ und stehen in guter Übereinstimmung mit der im AFM-Bild dargestellten Inselhöhe sowie dem Bedeckungsgrad von ca. 20%.

Zur weiteren Absicherung der Ergebnisse wurde je eine Röntgenreflektivitätsmessung dieser Probe vor sowie als auch nach der Immersionsbeschichtung durchgeführt (siehe Abbildung 7.8). Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt nur geringfügige Abweichungen, auch die beiden Minima bei ca. $0,9^\circ$ sind nur geringfügig gegeneinander verschoben, was gegen eine signifikante Schichtdickenzunahme spricht.

Dieses Ergebnis bestätigen die mittels AFM angefertigten Bilder, die DMPC-Inseln zeigen. Zum Vergleich ist in Abbildung 7.8 eine simulierte Röntgenreflektivitätskurve, die vom Modell eine DMPC-Schicht mit einer hypothetischen Dicke von 1,0 nm ausgeht, was anhand von Ellipsometriemessungen als Schichtdickenzuwachs an dieser Probe bestimmt wurde, zusätzlich dargestellt. Das Vorliegen einer solchen fiktiven Komplettschicht kann also ausgeschlossen werden.

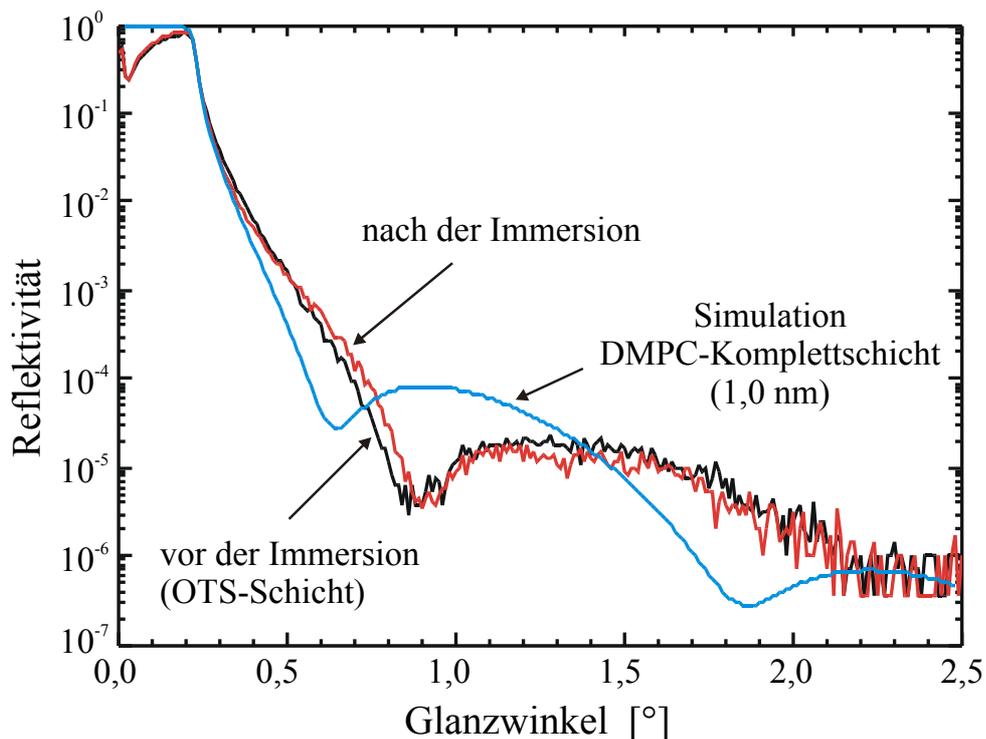


Abbildung 7.8: Röntgenreflektometriemessungen einer unbelichteten ODS-Probe vor sowie nach der Immersion in der DMPC-Lösung.

7.2.3 DMPC an hydrophil/hydrophob Grenzflächen

Nachdem die Adsorption von DMPC aus einer Lösung auf einer hydrophoben Oberfläche (unbelichteter ODS-SAM) und einer hydrophilen Oberfläche (mit UV belichteter ODS-

SAM) charakterisiert wurde, stellt sich nun die Frage, wie eine DMPC-Schicht auf einer abwechselnd hydrophil/hydrophob strukturierten Oberfläche aufwächst.

Mittels des in Kapitel 4.3.3 vorgestellten Verfahrens wurde eine ODS-SAM Oberfläche mit lateral variierender Hydrophilizität hergestellt. Die DMPC-Immersionsbeschichtung fand mit den selben, weiter oben beschriebenen Parametern statt.

In Abbildung 7.9 ist ein mit dem abbildenden Ellipsometer erzeugtes Bild einer mit DMPC beschichteten Probe dargestellt. Zu sehen ist ein Oberflächenbereich der komplett unbelichtet ist (oben) und ein lateral abwechselnd belichteter sowie unbelichteter Bereich (unten). Der Kontrastmechanismus dieses Bildes ist die unterschiedliche DMPC-Schichtdicke. In dem unteren durch ein 25 μm Gitter belichteten Bereich ist ein Muster zu erkennen, das die gleiche Periodizität wie die verwendete Maske aufweist. Das Adsorptionsmuster der DMPC-Schicht weicht aber deutlich von der verwendeten Maskenstruktur ab. Die laterale Struktur der adsorbierten Schicht weist kreisförmige Grundformen auf, die deutlich von den erzeugten nahezu rechteckigen Belichtungsstrukturen abweichen (siehe dazu auch Abbildung 4.8). Nur an den Kreuzungspunkten der Gittermaske ist eine deutliche geringere Schichtdicke festzustellen.

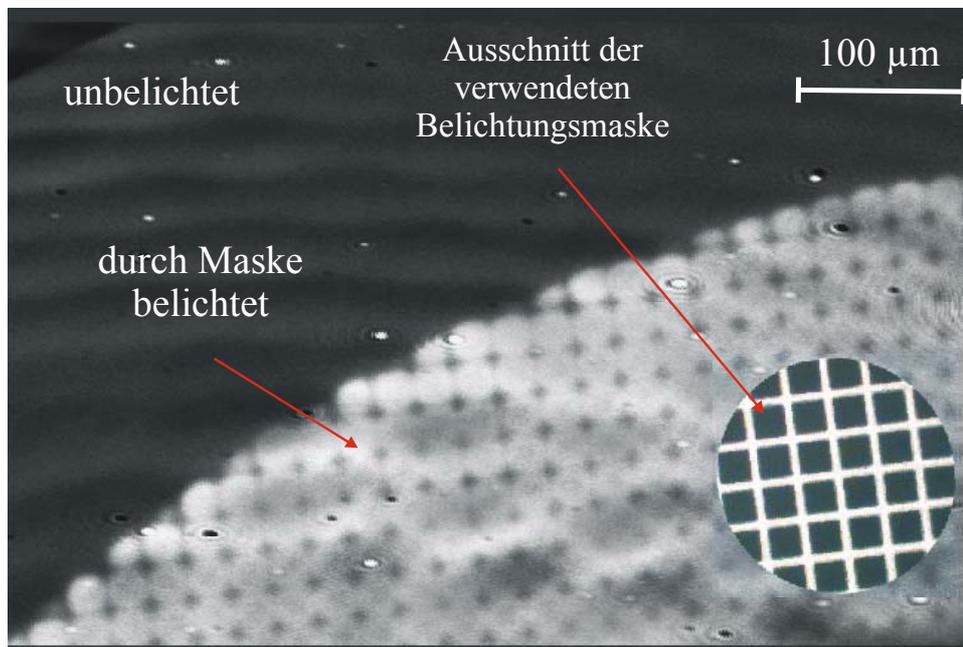


Abbildung 7.9: Ellipsometrie-Aufnahme der DMPC-Adsorption auf einem mittels UV-Bestrahlung erzeugten hydrophil/hydrophob Musters auf einem ODS-SAM.

Die beobachteten rautenförmigen Lateralstrukturen veranschaulichen die Wechselwirkungen zwischen DMPC-Molekülen innerhalb einer Monoschicht sowie zwischen Lipidmolekülen und der Oberfläche. Die Anlagerung von DMPC-Molekülen an die Randbereiche einer auf hydrophilen Bereichen adsorbierten Monoschicht scheint trotz der jetzt anzutreffenden hydrophoben Oberfläche energetisch günstiger sein, obwohl die hydrophile Kopfgruppe mit der hydrophoben Oberfläche in Kontakt kommt. An Stellen, an denen der hydrophobe Bereich nur eine Breite von ca. 5 μm oder weniger hat, kommt es zur vollständigen Überspannung des hydrophoben Gebietes.

In Abbildung 7.10 ist die Adsorption von DMPC-Molekülen im Übergangsbereich zwischen einer hydrophilen und einer hydrophoben Oberfläche schematisch dargestellt.

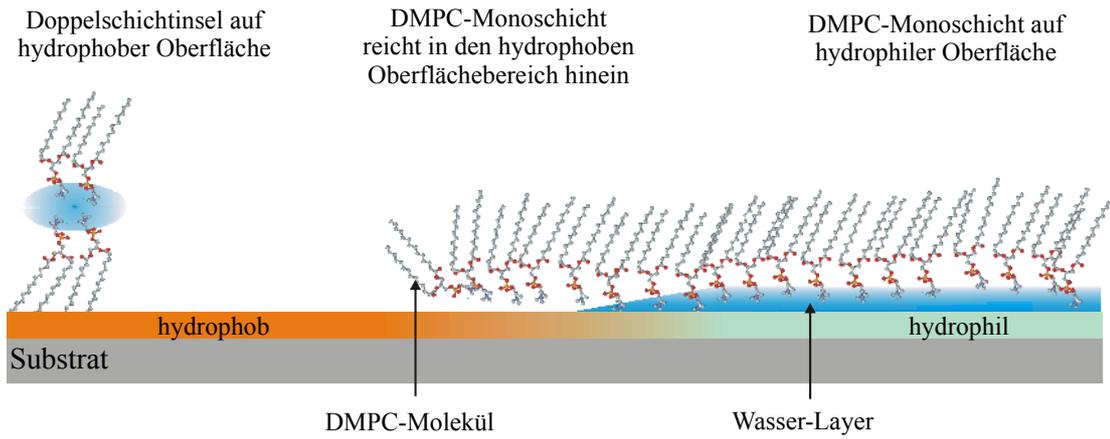


Abbildung 7.10: Schematisches Modell der Adsorption von DMPC im Übergangsbereich von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Oberfläche.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Phospholipid Mono-, Bi-, und Multischichten auf selbstagregierenden Alkylsilan-Monolagen präpariert und bezüglich ihrer Eigenschaften an Luft unter Umgebungsbedingungen untersucht. Die Charakterisierung dieser Schichten fand mittels Röntgenreflektometer, Ellipsometer, Kontaktwinkelmessgerät, Rasterkraftmikroskop und PEEM statt. Eine zentrale Fragestellung war der Einfluss der Grenzfläche SAM-Phospholipid auf die aufwachsenden Phospholipidschichten. Zu diesem Zweck wurden Substrate mit gezielt modifizierten SAMs hergestellt. Es wurden gemischte Alkylsilan-SAMs aus zwei Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge präpariert, um die Oberflächenrauigkeit zu erhöhen. Eine weitere Methode war die Bestrahlung der SAM-Proben mit UV-Licht (172 nm), die zu einer chemischen Modifikation der Oberfläche führte. Durch Einsatz von Belichtungsmasken konnten diese Veränderungen auch selektiv in bestimmten Arealen hervorgerufen werden, so dass SAMs mit lateral variierenden chemischen Eigenschaften erzeugt werden konnten. Die lateral strukturierten SAMs wurden bezüglich ihrer Funktionalität zur Bindung von DMPC-Molekülen betrachtet. Von Interesse war weiterhin die Stabilität der präparierten Schichten unter Umgebungs- und unter Vakuumbedingungen.

Es wurden OTS-DMPC-Hybridschichten über die Vesikelfusionstechnik präpariert und bezüglich ihrer Stabilität unter Umgebungsbedingungen untersucht. Gezeigt wurde, dass durch Einlagerung des Peptids Gramicidin D in die Hybridschichten eine deutliche Verlangsamung der Schichtdegradierung, die sich in der Bildung von DMPC-Inseln manifestiert, erreicht werden kann. Eine weitere Möglichkeit, den Schichtzerfall aufzuhalten, ergab sich durch eine schnelle Vakuumtrocknung direkt im Anschluss an die Präparation. Erklärt wurde die erhöhte Stabilität durch eine Anhebung der Hauptphasenübergangstemperatur, die dazu führte, dass die Schicht ausschließlich in der Gelphase vorlag. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine „Reparatur“ bereits degradierteter Schichten durch eine Immersion in Wasser erreicht werden kann.

Untersuchungen zum Einfluss der Topographie an der Grenzfläche zwischen SAM und DMPC auf die lamellare und laterale Struktur von DMPC-Multilagen wurden gemacht. Dazu sind DMPC-Multischichten mittels einer Immersionstechnik auf einem einkomponentigen ODS-SAM sowie einem zweikomponentigen ODS/DDS-SAM präpariert worden. Durch Variation der Temperatur während des anschließenden Quellprozesses konnte die auf den Proben verbleibende Lipidmenge gezielt gesteuert werden. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde bei den zwei unterschiedlichen SAMs ein deutlich abweichendes Wachstumsverhalten der DMPC-Schichten beobachtet. Während auf dem einkomponentigen ODS-SAM reines Inselwachstum von DMPC-Multibilayern nachgewiesen wurde, bildete sich auf dem gemischten ODS/DDS-SAM mindestens eine komplette DMPC-Doppelschicht aus, auf der sich dann weitere Multibilayerinseln befanden. Erst bei Temperaturen um ca. 90°C zeigten sich erste Fehlstellen in der untersten DMPC-Doppelschicht. Noch bei 96°C wurden DMPC-Teilbedeckungen auf

dem zweikomponentigen SAM beobachtet, während auf dem reinen ODS-SAM bei dieser Temperatur kein DMPC mehr nachzuweisen war. Als Ursache dieses abweichenden Wachstumsverhaltens wird eine Zunahme der Bindungsstärke zwischen dem SAM und der untersten DMPC-Lage vermutet. Infolge der unterschiedlichen Alkylkettenlänge im gemischten SAM sollte sich der Überlappbereich der Alkylketten von SAM und DMPC-Molekülen vergrößern und so die Bindung verstärken.

Ferner wurde durch Einsatz einer UV-Lampe eine ODS-Schicht gezielt modifiziert. Mittels geeigneter Wahl der Belichtungsparameter war es gelungen, die Oberfläche eines ODS-SAM chemisch so zu verändern, dass die ursprünglich hydrophobe Oberfläche hydrophil wird, ohne eine Schichtdickenabnahme zu verursachen. Unter Verwendung von Belichtungsmasken konnten zudem vorgegebene hydrophil/hydrophob-Muster auf ODS-SAMs übertragen werden. Durch Wahl eines geeigneten Präparationsverfahrens wurde gezeigt, dass die erzeugten lateralen Strukturen eine selektive Wirkung auf die Anordnung bzw. Ausrichtung von DMPC-Molekülen haben. Auf hydrophilen Oberflächenarealen wurde die Adsorption einer geschlossenen Monolage DMPC, die mit der hydrophilen Kopfgruppe an die Oberfläche gebunden ist, festgestellt. Aus der ermittelten Schichtdicke lässt sich außerdem auf die Existenz eines Wasserfilms zwischen DMPC- und SAM-Schicht schließen. Auf hydrophoben Gebieten wurden Inseln beobachtet, die nur ca. 5-10% der Oberfläche bedecken. Die mittels AFM gemessene Inselhöhe legt den Schluss nahe, dass sie aus einer DMPC-Doppelschicht aufgebaut sind. Auf vorgegebenen hydrophil/hydrophob-Mustern adsorbierte DMPC-Moleküle zeigten in Übergangsbereichen ein abweichendes Verhalten. Auf Ellipsometriebildern wurden auf einer rechteckigen hydrophilen Grundfläche mit hydrophoben Rändern die Ausbildung von runden DMPC-Monoschichtinseln, die über den hydrophilen Bereich hinaus gehen, beobachtet. Dieses Verhalten lässt Schlussfolgerungen über das Zusammenspiel der Kräfte in Lipid-Monolayern an Luft zu: Die Fortsetzung eines Lipid-Monolayers erscheint, trotz veränderter Oberflächeneigenschaften, energetisch günstiger als eine Drehung der Lipidmoleküle innerhalb einer Monoschicht.

Weitergehende Untersuchungen sollten sich mit der Frage der Beweglichkeit der Lipidmoleküle auf den hydrophilisierten Gebieten in Abhängigkeit vom Hydratisierungsgrad und der Temperatur beschäftigen. Besondere Beachtung sollte dabei dem Verhalten in den Übergangsbereichen hydrophil/hydrophob entgegengebracht werden, da hier die Möglichkeit des Auftretens von Konformationsänderungen besteht.

Im Mikrometerbereich lateral begrenzte Lipiddoppelschichten sind schon von J. T. Groves et al. [231,232] präpariert worden, indem dünne Metallfilme als Diffusionsbarrieren verwendet wurden. Diese Arbeiten wurden stimuliert von dem Ziel der Erzeugung geeigneter integrierter Devices zur Manipulation von Molekülen in einer Doppelschichtmembran und von der Herstellung räumlich adressierbarer Bibliotheken chemisch variierender Membranfelder.

In diesem Zusammenhang könnten mittels Vesikelfusionstechnik präparierte Lipidschichten auf hydrophil/hydrophob Mustern auf ODS-SAMs eine interessante Alternative darstellen. Hier ist zu erwarten, dass sich auf den hydrophilen Oberflächenbereichen eine Lipid-Doppelschicht, auf den hydrophoben Bereichen aber nur eine Einzelschicht ausbildet. Neben der Möglichkeit der gleichzeitigen Erzeugung zweier verschiedener Modellsysteme besteht die Chance, dass die Grenzfläche HBM/Supported Lipid Bilayer als laterale Diffusionsbarriere fungieren könnte, da eine Diffusion durch die Grenzfläche mit einer Drehung der Lipidmoleküle korrespondiert.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Silvestro and P. H. Axelsen. *Chem. Phys. Lipids* **96** (1998) 69.
- [2] S. M. Stephens and R. A. Dluhy. *Thin Solid Films* **284-285** (1996) 381.
- [3] L. K. Tamm, C. Böhm, J. Yang, Z. Shao, J. Hwang, M. Edidin and E. Betzig. *Thin Solid Films* **284-285** (1996) 813.
- [4] Z. V. Leonenko, A. Carnini, D. T. Cramb. *Biochim. Biophys. Acta* **1509** (2000) 131.
- [5] T. Gutbergl. *Lipid Bilayers*, Seite 1, Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [6] J. Rädler and E. Sackmann. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2** (1997) 330.
- [7] Z. Wu, B. Wang, Z. Cheng, X. Yang, S. Dong and E. Wang. *Biosens. Bioelectron.* **16** (2001) 47.
- [8] O. Purrucker, H. Hillebrandt, K. Adlkofer and M. Tanaka. *Elektrochim. Acta* **47** (2001) 791.
- [9] F. Killig and G. Stark. *Biochim. Biophys. Acta* **1564** (2002) 207.
- [10] D. Ivnitski, E. Wilkins, H. T. Tien and A. Ottova. *Electrochem. Commun.* **2** (2000) 457.
- [11] D. Pum, M. Weinhandl, C. Hödl and U. B. Sleytr. *J. Bacteriol* **175** (1993) 2762.
- [12] A. Brisson, W. Bergsma-Schutter, F. Oling, O. Lambert and I. Reviakine. *J. Cryst. Growth* **196** (1999) 456.
- [13] J. Mou, D. M. Czajkowsky, Y. Zhang and Z. Shao. *FEBS Lett.* **371** (1995) 279.
- [14] J. Spinke, J. Yang, H. Wolf, M. Liley, H. Ringsdorf and W. Knoll. *Biophys. J.* **63** (1992) 1667.
- [15] J. Majewski, J. Y. Wong, C. K. Park, M. Seitz, J. N. Israelachvili and G. S. Smith. *Biophys. J.* **75** (1998) 2363.
- [16] C. W. Meuse, G. Niaura, M. L. Lewis and A. L. Plant. *Langmuir* **14** (1998) 1604.
- [17] S. Krueger, C. W. Meuse, C. F. Majkrzak, J. A. Dura, N. F. Berk, M. Tarek and A. Plant. *Langmuir* **17** (2001) 511.
- [18] J. B. Hubbard, V. Silin and A. L. Plant. *Biophys. Chem.* **75** (1998) 163.
- [19] A. L. Plant. *Langmuir* **15** (1999) 5128.
- [20] C. W. Meuse, S. Krueger, C. F. Majkrzak, J. A. Dura, J. Fu, J. T. Connor and A. L. Plant. *Biophys. J.* **74** (1998) 1388.
- [21] F. Y. Chen, W. C. Hung and H. W. Huang. *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4026.
- [22] H. Pfeiffer, H. Binder, G. Klose and K. Heremans, *Biochim. et Biophys. Acta* **1609** (2003) 148.

- [23] M. Zein and R. Winter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 4545.
- [24] J. Nissen, S. Gritsch, G. Wiegand and J. O. Rädler. *Eur. Phys. J. B* **10** (1999) 335.
- [25] C. D. Bain and G. M. Whitesides. *Science* **240** (1988) 62.
- [26] M. Lewis, M. Tarlov and K. Carron. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 9574.
- [27] J. Huang and J. C. Hemminger. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 3342.
- [28] M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess and G. Gillen. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 5305.
- [29] N. J. Brewer, R. E. Rawsterne, S. Kothari and G. J. Leggett. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4089.
- [30] A. Ulman. *An Introduction to Ultra-Thin Organic Films*:. Seiten 237-425, Academic Press, New York, 1991.
- [31] F. Schreiber. *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 213-227.
- [32] N. L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw and R. Nuzzo. *Langmuir*. **13** (1997) 3382.
- [33] A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides. *Langmuir* **10** (1994) 1498.
- [34] A. Ullman. *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533.
- [35] J. F. Kang, A. Ulmann, S. Liao, R. Jordan, G. Yang and G. Liu. *Langmuir*. **17** (2001) 95.
- [36] R. Hild, C. David, H. U. Müller, B. Völkel, D. R. Kayser and M. Grunze. *Langmuir* **14** (1998) 342.
- [37] Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), 92.
- [38] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481.
- [39] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski and L. H. Dubois. *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 733.
- [40] T. T. T. Li and M. J. Weaver. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6107.
- [41] D. W. Carr, M. J. Lercel, C. S. Whelan, H. G. Craighead, K. Seshadri and D. L. Allara. *J. Vac. Sci. Technol. A*. **15(3)** (1997) 1446.
- [42] E. Delamarche, A. C. F. Hoole, B. Michel, S. Wilkes, M. Despont, M. E. Welland and H. Biebuyck. *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 9263.
- [43] G-Y. Liu, S. Xu and Y Qian. *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 457.
- [44] F. K. Perkins, E. A. Dobisz, S. L. Brandow, J. M. Calvert, J. E. Kosakowski and Ch. R. K. Marrian. *Appl. Phys. Lett.* **68(4)** (1996) 550.
- [45] J. Hartwich, L. Dreeskornfeld, V. Heisig, S. Rahn, O. Wehmeyer, U. Kleineberg and U. Heinzmann. *Appl. Phys. A*. **66** (1998) 685.
- [46] M. Sundermann. *UHV-STM-Schreiben von Nanostrukturen in selbstorganisierte Monoschichten und Ätzübertrag in einkristallines Silizium sowie Cr- und Au-Schichten*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 2002.
- [47] C. S. Whelan, M. J. Lercel, H. G. Craighead, K. Seshadri and D. L. Allara. *Appl. Phys Lett.* **69** (1996) 4245.
- [48] M. J. Lercel, C. S. Whelan, H. G. Craighead, K. Seshadri and D. L. Allara. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14(6)** (1996) 4085.

-
- [49] A. Götzhäuser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Grunze, K. Edinger, Th. Weimann and P. Hinze *J. Vac. Sci. Technol. B* **18(6)** (2000) 3414.
- [50] S. B. Hill, C. A. Haich, F. B. Dunning, G. K. Walters, J. J. McClelland, R. J. Celotta, H. G. Craighead, J. Han and D. M. Tanenbaum. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **17(3)** (1999) 1087.
- [51] K. K. Berggren, A. Bard, J. L. Wilbur, J. D. Gillaspay, A. G. Helg, J. J. McClelland, S. L. Rolston, W. D. Phillips, M. Prentiss and G. M. Whitesides. *Science* **269** (1995) 1255.
- [52] H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai. *Langmuir* **16** (2000) 885.
- [53] K. C. Chan, T. Kim, J. K. Schoer and R. M. Crooks. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5875.
- [54] M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess, Jr., and G. Gillen. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 5305.
- [55] Y. Xia, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides. *Microelectronic Engineering* **32** (1996) 255.
- [56] P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet and F. Rondelez. *Appl. Phys. Lett.* **62(18)** (1993) 2256.
- [57] C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones and J. M. Tour. *Appl. Phys. Lett.* **71(5)** (1997) 611.
- [58] U. Srinivasan, M. R. Houston and R. T. Howe. *J. Microelectromech. Syst.* **7(2)** (1998) 252.
- [59] R. Resch, S. Meltzer, T. Vallant, H. Hoffmann, B. E. Koel, A. Madhukar, A. A. G. Requicha and P. Will. *Langmuir* **17** (2001) 5666.
- [60] N. Patel, M. C. Davies, M. Hartshorne, R. J. Heaton, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler and P. M. Williams. *Langmuir* **13** (1997) 6485.
- [61] M. Mrksich and G. M. Whitesides. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **25** (1996) 55.
- [62] A. Bernard, E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, R. H. Bosshard and H. A. Biebuyck. *Langmuir* **14** (1998) 2225.
- [63] E. Delamarche, G. Sundarabatu, H. Biebuyck, B. Michel, Ch. Gerber, H. Sigrist, H. Wolf, H. Ringsdorf, N. Yanthopoulos and H. J. Mathieu. *Langmuir* **12** (1996) 1997.
- [64] M. Hegner, M. Dreier, P. Wagner, G. Semenza, H. G. Güntherodt. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **14(2)** 1996 1418.
- [65] Y. Mu, H. Zhang, X. Zhao, D. Song, Z. Wang, J. Sun, M. Li and Q. Jin. *Sensors* **1** (2001) 91.
- [66] Katalog „Lancaster 2002-3, Forschungskemikalien“ © Lancaster Synthesis Ltd. (2002), Seite 1362.
- [67] F. K. Perkins, E. A. Dobisz, S. L. Brandow, T. S. Koloski, J. M. Calvert, K. W. Rhee, J. E. Kosakowski and Ch. R. K. Marrian. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12(6)** (1994) 3725.

- [68] M. J. Lercel, G. F. Redinbo, M. Rooks, R. C. Tiberio and, H. C. Craighead, C. W. Sheen and D. L. Allara. *Microelectron. Eng.* **27** (1995) 43.
- [69] G. A. Carson, S. Granick. *J. Mater. Res.* **5(8)** (1990) 1745.
- [70] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh and R. G. Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 7153.
- [71] K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp and H. Fuchs. *Langmuir* **11(6)** (1995) 2143.
- [72] T. Komeda, K. Namba and Y. Nishioka. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 1680.
- [73] R. Resch, M. Grasserbauer, G. Friedbacher, Th. Vallant, H. Brunner, U. Meyer and H. Hoffmann. *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 168.
- [74] Katalog „Lancaster 2002-3, Forschungschemikalien“ © Lancaster Synthesis Ltd. (2002), Seite 1362.
- [75] Eigene Vorarbeit, die außerhalb des Rahmens dieser Doktorarbeit angefertigt wurde.
- [76] C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung and R. Maboudian. *J. Phys. Chem. B* **102(23)** (1998) 4441.
- [77] D. L. Angst, G. W. Simmons. *Langmuir* **7** (1991) 2236.
- [78] S. R. Wassermann, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan and J. D. Axe. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5852.
- [79] D. Vuillaume, C. Boullas, J. Collet, G. Allan and C. Delerue. *Phys. Rev. B.* **58(24)** (1998) 16491.
- [80] K. Bierbaum, M. Kinzler, Ch. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid and F. Effenberger. *Langmuir* **11(2)** (1995) 512.
- [81] M. Garcia-Parajo, C. Longo, J. Servat, P. Gorostiza and F. Sanz. *Langmuir* **13** (1997) 2333.
- [82] P. Harder, K. Bierbaum, Ch. Woell and M. Grunze. *Langmuir* **13(3)** (1997) 445.
- [83] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wassermann, G. M. Whitesides and J. D. Axe. *Phys. Rev B.* **41** (1990) 1111.
- [84] M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yauw and R. Maboudian. *Langmuir* **13** (1997) 6164.
- [85] G. J. Kluth, M. M. Sung and R. Maboudian. *Langmuir* **13** (1997) 3775.
- [86] U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe and R. Maboudian. *J. Microelectromech. Sys.* **7(2)** (1998) 252.
- [87] Katalog „Lancaster 2002-3, Forschungschemikalien“ © Lancaster Synthesis Ltd. (2002), Seite 811.
- [88] E. Barrena, S. Kopta, D. F. Ogletree, D. H. Charych, M. Salmeron. *Phys. Rev. Lett.* **82(14)** (1999) 2880.
- [89] J. B. Brzoska, I. B. Azouz and F. Rondelez. *Langmuir* **10** (1994) 4367.
- [90] L. Stryer. *Biochemie*. Seite 278, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, 4. Auflage 1999.

-
- [91] D. Voet, J. G. Voet. *Biochemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. korrigierter Nachdruck, 1994.
- [92] L. Perino-Gallice, G. Fragneto, U. Mennicke, T. Salditt and F. Rieutord. *Eur. Phys. J. E* **8** (2002) 275.
- [93] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson. *Molecular Biology of THE CELL*. Seiten 259-260, Garland Publishing, Inc, New York & London (1983).
- [94] J. Katsaras and T. Gutberlet. *Lipid Bilayers: Structure and Interactions*. Seiten 25-45, Springer, Berlin (2001).
- [95] A. Tardieu, V. Luzzati and F. C. Reman. *J. Mol. Biol.* **75** (1973) 711.
- [96] M. J. Janiak, D. M. Small, G. G. Shipley. *Biochem.* **15** (1976) 4575.
- [97] Y. K. Levine, M. I. Bailey and M. H. F. Wilkins. *Nature* **220** (1968) 577.
- [98] Y. K. Levine and M. H. F. Wilkins. *Nat. New Biol.* **230** (1971) 69.
- [99] G. Zaccai, J. K. Blasie and P. B. Schoenborn. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **72** (1975) 376.
- [100] R. G. Griffin, L. Powers and P. S. Pershan. *Biochemistry* **17** (1978) 2718.
- [101] K. J. Rothschild and N. A. Clark. *Biophys. J.* **25** (1979) 473.
- [102] S. M. Stephens and R. A. Dluhy. *Thin Solid Films* **284-285** (1996) 381.
- [103] Z. V. Leonenlo, A. Carnini and D. T. Cramb. *Biochim. et Biophys. Acta* **1509** (2000) 131.
- [104] D. P. Tielman, S. J. Marrink and H. J. C. Berendsen. *Biophys. Acta* **1331** (1997) 235.
- [105] A. M. Smonddyrev and M. L. Berkowitz. *Biophys.* **76** (1999) 2472.
- [106] M. Seitz, E. Ter-Ovanesyan, M. Hausch, C. K. Park, J. A. Zasadzinski, R. Zentel and J. N. Israelachvili. *Langmuir* **16** (2000) 6067.
- [107] T. Charitat, E. Bellet-Amalric, G. Fragneto and F. Graner. *Eur. Phys. J. B.* **8** (1999) 583.
- [108] C. Steinem, A. Janshoff, W.-P. Ulrich, M. Sieber and H.-J. Galla. *Biochim. et Biophys. Acta* **1279** (1996) 169.
- [109] Z. Leonenko, A. Carnini and D. Cramb. *Biochim. et Biophys. Acta.* **1509** (2000) 131.
- [110] Z. Salamon. *Bioelectrochem. Bioenergetics.* **22** (1989) 211.
- [111] D. Y. Takamoto, M. M. Lipp, A. von Nahmen, K. Y. C. Lee, A. J. Waring and J. A. Zasadzinski. *Biophys. J.* **81** (2001) 153.
- [112] S. Tristram-Nagle, H. I. Petrache, R. M. Sluter and J. F. Nagle. *Biophys. J.* **74** (1998) 1421.
- [113] P. S. Cremer and S. G. Boxer. *J. Phys. Chem.* **103** (1999) 2554.
- [114] J. T. Groves, N. Ulman, P. S. Cremer and S. G. Boxer. *Langmuir* **14** (1998) 3347.
- [115] A. Plant. *Langmuir* **9** (1993) 2764.

- [116] Z. Peng, J. Tang, X. Hang, E. Wang and S. Dong. *Langmuir* **18** (2002) 4834.
- [117] L. K. Tamm and H. K. McConnell. *Biophys. J.* **47** (1985) 105.
- [118] C. W. Meuse, S. Krueger, C. F. Majkrzak, J. A. Dura, J. Fu, J. T. Connor and A. L. Plant, *Biophys. J.* **74** (1998) 1388.
- [119] S. Linger, I. Rubinstein, W. Knoll and A. Offenhäuser. *Langmuir* **13** (1997) 7085.
- [120] T. Petralli-Mallow, K. A. Briggman, L. J. Richter, J. C. Stephenson and A. L. Plant. *Spie* **3858** (1999) 25.
- [121] C. F. Majkrzak, N. F. Berk, S. Krueger, J. A. Dura, M. Tarek, D. Tobias, V. Silin, C. W. Meuse, J. Woodward and A. L. Plant. *Biophys. J.* **79** (2000) 3330.
- [122] D. Marchal, C. Bourdillon and B. Demé *Langmuir* **17** (2001) 8313.
- [123] M. S. Briggs, D. G. Cornell, R. A. Dluhy and L. M. Gierasch. *Science* **233** (1986) 206.
- [124] D. G. Cornell, R. A. Dluhy, M. S. Briggs, C. J. McKnight and L. M. Gierasch. *Biochemistry* **28** (1989) 2789.
- [125] Biochemikalien und Reagenzien für die Life Science Forschung. Sigma-Aldrich-Katalog: (2000-2001), Seite 783 und Seite 786.
- [126] Biochemikalien und Reagenzien für die Life Science Forschung. Sigma-Aldrich-Katalog: (2000-2001), Seite 786.
- [127] A. E. Walls, A. N. Collins, G. N. Sheldrake and J. Cosby. *Applications of Biocatalysts in the Synthesis of Phospholipids, in Chirality in Industry* (1992), John Wiley & Son, New York.
- [128] H. Bürsing, S. Kundu and P. Vöhringer. *Probing solvation dynamics at aqueous lipid-membrane interfaces with 3-pulse photon-echo peak-shifts, in Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Sciences*, World Scientific, Singapore (2002) Seiten 674-680.
- [129] S. Tristram-Nagle, Y. Liu, J. Legleiter and J. F. Nagle. *Biophys. J.* **83** (2002) 3324.
- [130] D. Needham and E. Evans. *Biochem.* **27** (1988) 8261.
- [131] H. I. Petrache, S. Tristram-Nagle and J. F. Nagle. *Chem. Phys. Lipids* **95** (1998) 83.
- [132] B. A. Wallace, *J. Struct. Biol.* **121** (1998) 123.
- [133] O. S. Anderson *Annu. Rev. Physiol.* **46** (1984) 531.
- [134] B. A. Wallace, *Annu. Rev. Biophys. Chem.* **19** (1990) 127.
- [135] I. R. E. Koeppe and F. J. Andersen, *Annu. Rev. Biophys. Biomech.* **25** (1996) 231.
- [136] M. Zein and R. Winter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 4545.
- [137] R. Sarges and B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2011.
- [138] B. A. Wallace, *Biopolymers* **22** (1983) 397.
- [139] B. A. Wallace, B. T. Nall and K. A. Dill, *AAAS Publications, Washington* (1991) Seiten 188-195.
- [140] A. S. Arseniev, I. L. Barsukov and V. F. Bystrov, *FEBS Lett.* **180** (1985) 33.
- [141] S. V. Sychev, I. L. Barsukov and V. Y. Ivanov, *Eur. Biophys. J.* **22** (1993) 279.

-
- [142] A. S. Arseniev, I. L. Barsukov and V. F. Bystrov, *FEBS Lett.* **186** (1985) 168.
- [143] S. Weinstein, B. A. Wallace, J. S. Morrow and W. R. Veatch, *J. Mol. Biol.* **143** (1980) 1.
- [144] B. A. Lewis, D. M. Engelman, *J. Mol. Biol.* **166** (1983) 211.
- [145] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [146] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 178.
- [147] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1998.
- [148] D. W. Pohl. *Phys. Bl.* **47** (1991) 517.
- [149] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe. *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1455.
- [150] C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe. *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1587.
- [151] H. Heinzelmann and D. W. Pohl. *Appl. Phys. A.* **59** (1994) 89.
- [152] G. Binnig, C. F. Quade and Ch. Gerber. *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [153] K. Dransfeld. *Phys. Bl.* **46** (1990) 307.
- [154] H. Fuchs. *Phys. Bl.* **45** (1989) 105.
- [155] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. *Nature* **344** (1990) 524.
- [156] R. Wiesendanger. *Appl. Surf. Sci.* **54** (1992) 271.
- [157] M. A. McCord and R. F. W. Paese. *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 569.
- [158] T. Yang, B. Keller and E. Magyari. *J. Phys. D:Appl. Phys.* **35** (2002) L25.
- [159] F. J. Giessibl. *Science* **267** (1995) 68.
- [160] O. Marti, B. Drake and P. K. Hansma. *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 484.
- [161] U. Hartmann. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (2) (1991) 465.
- [162] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik, 10. Aufl.*, Seite 86. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1993.
- [163] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe. *J. Appl. Phys.* **61** (10) (1987) 4723.
- [164] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar. *J. Appl. Phys.* **69** (2) (1991) 668.
- [165] H. Yoshizawa, Y-L. Chen and J. Israelachvili. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4128.
- [166] N. A. Burnham and R. C. Colton. Force Microscopy In Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Seiten 191-249. VCH, New York, 1993.
- [167] D. F. Ogletree, R. W. Carpick and M. Salmeron. *Rev. Sci. Instrum.* **67** (9) (1996) 3298.
- [168] T. Gyalog, M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer and H. Thomas. *Europhys. Lett.* **31** (1995) 269.
- [169] H. Hölscher, U. D. Schwarz, O. Zwörner and R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 2477.
- [170] H. Hölscher, U. D. Schwarz and R. Wiesendanger. *Surf. Sci.* **375** (1997) 395.

- [171] F. J. Giessibl, Ch. Gerber and G. Binnig. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9(2)** (1991) 984.
- [172] G. Meyer and N. M. Amer. *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2100.
- [173] M. R. Jarvis, R. Pérez and M. C. Payne. *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1287.
- [174] F. Ohnesorge and G. Binnig. *Science* **260** (1993) 1451.
- [175] R. Erlandson, G. M. McClelland, C. M. Mate and S. Chiang. *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 266.
- [176] H. Hölscher, A. Schwarz, W. Allers, U. D. Schwarz and R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B* **61 (19)** (2000) 12678.
- [177] A. Schwarz, U. D. Schwarz, S. Langkat, H. Hölscher, W. Allers and R. Wiesendanger. *Appl. Surf. Sci.* **188** (2002) 245.
- [178] W. Allers, A. Schwarz, U. D. Schwarz and R. Wiesendanger. *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 247.
- [179] A. Schwarz, W. Allers, U. D. Schwarz and R. Wiesendanger. *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 293.
- [180] W. Han, S. M. Lindsay and T. Jing. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4111.
- [181] V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennowitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard and L. Forró. *Appl. Surf. Sci.* **157** (2000) 269.
- [182] U. Kleineberg. *Röntgenoptische Charakterisierung von Multilayer-Röntgenspiegeln und Multilayer-Röntgenreflexionsgittern*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1994.
- [183] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=30-30000$ ev, $Z=1-92$, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. **54** (1993) 181-342.
- [184] S. R. Wassermann, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan and J. D. Axe. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5852.
- [185] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wasserman, G. M. Whitesides and J. D. Axe. *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1111.
- [186] M.-T. Tang, K. W. Evans-Lutterodt, G. S. Higashi and T. Boone. *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3144.
- [187] Y.-C. Lim. *Herstellung und Charakterisierung von schmalbandigen EUV-Multilayerspiegeln für Anwendungen mit fs-HHG-Strahlung*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 2001.
- [188] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [189] T. Easwarakhanthan. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) 1151.
- [190] Ushio Inc., UER20H-172, Manual.
- [191] Omicron GmbH, 1997. UHV-AFM/STM, Technisches Manual.
- [192] J. Hartwich. *Herstellung und Untersuchung lateraler Nanostrukturen in Resistsschichten und Absorberfilmen auf EUV-Multischichtsystemen mittels Rastersondenmethoden*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1999.

-
- [193] T. Young. *Trans. Roy. Soc.* **95** (1805) 65.
- [194] R. J. Good. *J. Am. Chem. Soc. (London)*. **74** (1952) 5041.
- [195] L. W. Schwartz and S. Garoff. *Langmuir* **1** (1985) 219.
- [196] C. R. Kessel and S. Granick. *Langmuir* **7** (1991) 532.
- [197] N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut and Th. L. Penner. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6136.
- [198] Y. Rudich, I. Benjamin, R. Naaman, E. Thomas, S. Trakhtenberg and R. Ussyshkin. *J. Phys. Chem. A*. **104** (2000) 5238.
- [199] Nanofilm Technologie GmbH, 2002. *General EP³ specifications*, Technisches Verkaufsprospekt.
- [200] Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Bicyclohexyl, Reinheitsgrad $\approx 99\%$.
- [201] Fischer Scientific GmbH. Octadecyltrichlorsilan, Reinheitsgrad $\approx 95\%$.
- [202] Lancaster Synthesis GmbH. Dodecyltrichlorsilan, Reinheitsgrad $\approx 97\%$.
- [203] R. Hild. *Mikrostrukturierung von Chromoberflächen durch Lithographie mit niederenergetischen Elektronen*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1996.
- [204] M. J. Lercel, G. F. Redinbo, F. D. Pardo, M. Rooks, P. Simpson, H. G. Craighead, C. W. Sheen, A. N. Parikh and D. L. Allara. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12(6)** (1994) 3663.
- [205] R. P. Wayne. *Principles and Applications of Photochemistry*, Seiten 48-49, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [206] Z. Falkenstein. *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 525.
- [207] Z. Falkenstein. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2** (1997) 223.
- [208] B. Lee and N. A. Clark. *Langmuir* **14** (1998) 5495.
- [209] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühling. *Taschenbuch der Mathematik* Seiten 534-535, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main (1993).
- [210] E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids: Kapitel: Lithium Fluoride (LiF) Seiten 675-693, Academic Press INC, Orlando (1985).
- [211] M. Pohl. *Aufbau und Charakterisierung einer Undulatorbeamline bei BESSY II für EUV-Photoemissionsmikroskopie an organischen Nanoschichten und Nanoinseln auf Silizium*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 2002.
- [212] M. Pohl, pers. Mitteilungen (2003).
- [213] Y. Barenholz et al. *Biochem.* **16** (1977) 2806.
- [214] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, L- α -Phosphatidylcholine, Dimyristoyl (C14:0), Reinheitsgrad: 99+%.
- [215] Biochemikalien und Reagenzien, Katalog 2000/2001, Seite 988, Sigma Aldrich Chemie GmbH.
- [216] M. J. Hope, M. B. Balley, L. D. Mayer, A. S. Janoff and P. R. Cullis. *Chem. Phys. Lipids* **40** (1986) 89.
- [217] C. Huang. *Biochemistry* **8** (1969) 344.

- [218] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Gramicidin D [Dubos] vom Bazillus Brevis, Reinheit 98,7 %.
- [219] Z. Tang, W. Jing and E. Wang. *Langmuir* **16** (2000) 1696.
- [220] D. Marchal, Ch. Bourdillon and B. Demé, *Langmuir* **17** (2001) 8313.
- [221] L. Perino-Gallice, G. Fragneto, U. Mennicke, T. Salditt and F. Rieutord, *Eur. Phys. J. E* **8** (2002) 275.
- [222] M. Vogel, C. Münster, W. Frenzl and T. Salditt, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 390.
- [223] C. W. Meuse, S. Krueger, C. F. Majkrzak, J. A. Dura, J. Fu, J. T. Connor and A. L. Plant, *Biophys. J.* **74** (1998) 1388.
- [224] T. Gil, J. H. Ipsen, O. G. Mouritsen, M. C. Sabra, M. M. Sperotto and M. J. Zuckermann, *Biochim. et Biophys. Acta* **1376** (1998) 245.
- [225] S. Tristram-Nagle, Y. Liu, J. Legleiter and J. F. Nagle, *Biophys. J.* **83** (2002) 3324.
- [226] J. N. Israelachvili. *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press, San Diego, 2. ed. 8. print, (2000).
- [227] P. R. Cullis, *FEBS Lett.* **70** (1976) 223.
- [228] H. Pfeiffer, H. Binder, G. Klose and K. Heremans, *Biochim. et Biophys. Acta* **1609** (2003) 148.
- [229] F. M. Linseisen, M. Hetzer, T. Brums and T. Bayerl, *Biophys. J.* **72** (1997) 1659.
- [230] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Science* **240** (1988) 62.
- [231] J. T. Groves, N. Ulman and S. G. Boxer. *Science* **275** (1997) 651.
- [232] J. T. Groves, N. Ulman, P. S. Cremer and S. G. Boxer. *Langmuir* **14** (1998) 3347.

Danksagung und eidesstattliche Erklärung

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Heinzmann, dem für die interessante Aufgabenstellung, die gute wissenschaftliche Anleitung und das ständige Interesse am Fortgang der Arbeit sowie die umfassende Ausstattung des Experiments mein besonderer Dank gilt.

Für die gute Betreuung und die wertvollen Diskussionen und Anregungen bedanke ich mich besonders bei Herrn Priv. Doz. Dr. U. Kleineberg.

Für die außerordentlich gute und freundschaftliche Zusammenarbeit am Experiment danke ich Herrn Dr. M. Sundermann.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn. Dipl.-Phys. Ch. Meier für die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen und seine Unterstützung bei Problemen mit Rechnern und der Elektronik.

Herrn Dr. M. Pohl danke ich für die PEEM-Messungen.

Für die vielen wertvollen Tipps und Diskussionen zum Thema Röntgenreflektometrie danke ich Herrn Dipl.-Phys. T. Westerwalbesloh.

Für den regen Informationstransfer sei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Grunze und Prof. Dr. A. Götzhäuser in Heidelberg sehr herzlich gedankt.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstätten sei für die sorgfältige und schnelle Anfertigung und Reparatur apparativer Komponenten gedankt.

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Molekül- und Oberflächenphysik für das gute Arbeitsklima, die zahlreichen Diskussionen und die ständige Bereitschaft zur Hilfestellung. Desgleichen möchte ich Frau A. K. Lofthouse, Frau K. Wisotzky und Frau K. Schneider herzlich danken.

Ich versichere hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit bis auf die dem Aufgabensteller bekannten Hilfen selbständig angefertigt und die benutzten Hilfsmittel unter Angabe der Literaturstellen kenntlich gemacht zu haben.

Bielefeld, im Juni 2003

Armin Brechling

Lebenslauf

Name	Armin Brechling
Geburtsdatum	08. Oktober 1970
Geburtsort	Staaken

Schulischer und beruflicher Werdegang:

September 1976 – Juli 1986	Friedrich Engels POS in Falkensee
September 1986 – November 1987	Georgii Dimitroff EOS in Nauen
September 1989 – April 1990	Oberstufenzentrum Nachrichtentechnik in Berlin-Wedding
April 1990 – Juni 1992	Carl-Severing-Schule in Bielefeld
Juni 1992	Abitur
Oktober 1992	Studium der Physik an der Universität Bielefeld
Juni 1999	Abschluß der Diplomarbeit bei Hschl. Doz. Dr. B. Schmiedeskamp mit dem Thema „Charakterisierung dünner ZnSe- und ZnS-Halbleiterschichten auf Si(100)-Oberflächen mittels RBS „
Seit Juli 1999	Wissenschaftlicher Angestellter an der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld mit dem Ziel der Promotion

Bielefeld, 2003